



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

Melle TERKI-HASSAINE CHAHINEZ

Melle TERRAH SOUMIA

Sur le thème

APPLICATION DES MATERIAUX PEROVSKITES SIMPLES POUR LA DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE

Soutenu le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Bendahou Karima	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Melle Kermad Amina	MRA	CRAPC/LCSCO	Encadrante
Mme Chiboub Fatima Zohra	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Remerciements

Tout d'abord nous tenons à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen.

Nous tenon à remercier **Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine** professeur à l'UABT qui nous a accueillis dans son laboratoire de recherche LCSCO à bras ouvert, et **Mr CHOUKCHOU-BRAHAM ABDERRAHIM** professeur à l'UABT et chef d'équipe de catalyse par les oxydes au niveau (LCSCO) d'avoir offrir un environnement propice pour la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement **M^{elle} KERMAD Amina**, Maître de Recherche A au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC/LCSCO) d'avoir accepté de nous encadré et qui a su nous laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de notre recherche, tout en y gardant un œil critique et avisé. Merci infiniment pour votre patience et pour tous vos conseils précieux et remarques qui nous ont tant aidées.

Nous exprimons nos remerciements les plus sincère à **M^{me} EL-KORSO Sanaa**, Professeur à l'UABT pour sa gentilles, ses conseils, son écoute, son aide, et sa grande disponibilité qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Nous remercions vivement **M^{me} BENDAHOU Karima** professeur à l'UABT d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons à remercier également **M^{me} CHIBOUB Fatima Zohra** professeure à l'UABT d'avoir accepté d'examiné et évalué ce travail.

Un grand merci spécialement pour **M^{elle} CHOUKCHOU BRAHAM Zineb** doctorante au LCSCO pour son aide, sa disponibilité et son encouragement.

*Nos sincères remerciements à **Mr BENGUELLA Belcakem** directeur du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE " et **Mr BOUZIANI Mohammed** technicien du LCIE de nous avoir permis de passer nos analyses UV-visible au niveau du LCIE. Sans cette aide, une grande partie de ce mémoire n'aurait jamais pu être réalisé.*

*Nous remercions également les doctorants du LCSCO plus particulièrement **Nadia, Mounir, Nihel, Chaimaa, Naziha** pour leurs aides et conseils aussi pour l'ambiance agréable qui donne envie de travailler au LCSCO.*

Un merci spécial pour nos camarades et amis (es) qui ont participé de près ou de loin pour accomplir notre recherche et pour tous les moments agréables et les merveilleux souvenirs.

Dédicace

A ceux qui ont tout sacrifié, pour mon bien être, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon immense amour sincère que je vous porte: mes chers parents. Puisse mon Dieu, le tout puissant, vous protéger et vous accorde meilleure santé et longue vie.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir pour me voir réussir, qui n'a jamais dit non à mes exigences, la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, mon exemple éternel : **maman que j'adore** merci infiniment.

A l'homme de ma vie, mon offre du dieu pour ses sacrifices, sa présence et sa réconfort durant ma vie : **mon cher père**.

A ma chère sœur '**Imane**' mon soutien moral, qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs tout au long de ma vie .Que Dieu la protège et la guérisse.

A mes chers frères '**Razk-ALLAH et Youcef**' pour leur appui et encouragements merci d'être toujours à mes côtés.

A ma **grand-mère** maternel qui m'a inondé de son amour et ses prières, ma chère tante **Amina** que dieu leur donne une longue vie.

A mon très cher ami '**Imad**' pour sa présence, son indéfectibles soutien, sa patience, ses encouragements infinie dans les moments difficiles.

A ma chère collègue '**Chahinez**' pour son soutien, sa patience, sa gentillesse, sa générosité et sa compréhension tout au long de ce travail. J'étais tellement heureuse et ravie de travailler avec toi ce mémoire.

A tous mes chères collègues de la promotion chimie appliquée pour notre amitié, votre présence, les bons moments passés et nos fous rires partagés.

A tous mes cher(es) amis(es) et proches, qui m'avez toujours encouragé et soutenu, un jour ou l'autre et qui m'ont offert leur amitiés, l'immense amour et les moments inoubliables.

Dédicace

Je tiens à dédié ce modeste travail à mes chers parents de m'avoir encouragé et soutenu tout au long de mon parcours et d'avoir prié pour moi. Aucune dédicace ne saura exprimer la profondeur de mes sentiments.

A toi ma très **cher maman** pour tes sacrifices, tes encouragements, ta patience et ton amour infini. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A toi mon **cher papa** pour tes conseils précieux, tes sacrifices et ton aide. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

A ma cher sœur **NESRINE** pour son aide tout au long de mon parcours, pour ses conseils et encouragements que personne ne pourrait me les donner. A son époux **NASSIM** et ses petites filles **INES, LINA, HIND et LILYA** mes petites sources de joie et de bonheur.

A ma cher petite sœur et ma confidente **HADJER**, pour son soutien moral, son encouragement et d'avoir été toujours là pour moi dans les mauvais moments ainsi que les meilleurs.

A mon cher frère **REDOUANE** pour sa bonté, son précieux soutien et son encouragement tout au long de mes années d'étude.

A mon cher fiancé **ABDELLAH**, ma source de motivation, pour son aide, sa patience, ses encouragements dans les pires moments ainsi que sa récompenses pour chaque réussite.

A ma très cher amie **SOUMIA** avec qui j'ai pris le plaisir de travailler, pour sa patience, sa gentillesse, son aide, son humour et sa bonne humeur qui nous ont ambiancer tout le long de ce travail.

Et à tous ceux qui me sont cher.

CHAHINEZ

Sommaire :

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Partie bibliographique

I.1	Introduction :.....	2
I.2	Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) :.....	2
I.2.1	Fenton :.....	3
I.2.2	Electrochimie :.....	3
I.2.3	Sonochimie :.....	3
I.2.4	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O) :.....	3
I.2.5	Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂) :.....	4
I.2.6	Photocatalyse hétérogène :.....	4
I.2.7	Piézocatalyse (sonocatalyse) :.....	5
I.2.8	Piézo-Photocatalyse :.....	5
I.3	Définition de la piézoélectricité :.....	6
I.4	Les matériaux pérovskites :.....	6
I.4.1	La structure cristalline de pérovskite ABO ₃ :.....	6
I.4.2	Distorsions de la structure idéale pérovskite :.....	7
I.4.3	La relation entre les pérovskites et la piézoélectricité :.....	8
I.4.4	Les types de pérovskites :.....	9
I.5	Les applications des matériaux pérovskites simples dans la catalyse :.....	10
I.5.1	Le colorant Bleu de Méthylène :.....	10
I.6	Conclusion :.....	13

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1	Activité catalytique des matériaux préparés (BT, BZ, PT, PZ) :.....	15
II.1.1	Préparation de la solution mère du colorant du bleu de méthylène (BM) :.....	15

II.1.2	Etude d'adsorption (BT, BZ, PT, PZ) :.....	15
II.2.3	Photolyse UV :.....	16
II.2.4	Photocatalyse UV/ BT, BZ, PT, PZ :.....	16
II.2.5	Piézo-lyse (Sonolyse) :.....	16
II.2.6	Piézo-catalyse (Sonocatalyse-US/BT, BZ, PT, PZ) :.....	16
II.2.7	Piézo-photolyse (Sono-photolyse) :.....	17
II.2.8	Piézo-photocatalyse (Sono-photocatalyse US/BT, BZ, PT, PZ) :.....	17
II.3	Spectroscopie UV-visible :.....	18

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1	Introduction :.....	20
III.2	Etude d'adsorption :.....	20
III.3	Dégradation du BM par photocatalyse :.....	21
III.4	Dégradation du BM par sonocatalyse (piézocatalyse) :.....	22
III.5	Dégradation du BM par sono-photocatalyse (piézo-photocatalyse) :.....	23
III.6	Comparaison entre les différents procédés :.....	25
III.7	Conclusion :.....	26
	Conclusion générale :.....	28
	Références bibliographiques :.....	30

Liste des figures

<u>Figure I.1</u> : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	2
<u>Figure I.2</u> : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	4
<u>Figure.I.3</u> : Schéma de principe du procédé piézocatalytique.....	5
<u>Figure.I.4</u> : Schéma représentant le principe du procédé piézo-photocatalytique.....	5
<u>Figure.I.5</u> : Représentation de l'effet de la piézoélectricité.....	6
<u>Figure.I.6</u> : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire.....	7
<u>Figure.I.7</u> : Arrangement tridimensionnelle des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite	7
<u>Figure.I.8</u> : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	8
<u>Figure.I.9</u> : Différentes transitions de phases successives dans le $BaTiO_3$	9
<u>Figure.I.10</u> : La structure du colorant BM.....	11
<u>Figure.I.11</u> : La dégradation du bleu de méthylène par l'effet piézocatalytique du $BaTiO_3$	12
<u>Figure.II.1</u> : Montage de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé piézocatalytique...	18
<u>Figure.II.2</u> : Appareil spectrophotomètre UV-visible (Lambada 25-Perken Elmer).....	19
<u>Figure.III.1</u> : Résultats de l'étude d'adsorption des différents catalyseurs.....	20
<u>Figure.III.2</u> : Résultats de dégradation du BM par la photolyse et la photocatalyse.....	22
<u>Figure.III.3</u> : Résultats de dégradation du BM par la sonolyse et la sonocatalyse.....	23
<u>Figure.III.4</u> : Résultats de dégradation du BM par la piézo-photolyse et la piézo-phocatalyse.....	24
<u>Figure III.5</u> : Histogramme de comparaison entre les trois procédés en présence des quatre catalyseurs.	25
<u>Figure III.6</u> : Histogramme de la comparaison entre les trois procédés.....	26

Liste des tableaux

<u>Tableau.I.1</u> : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	11
<u>Tableau.I.2</u> : Résultats de la dégradation du bleu de méthylène par les pérovskites.....	12
<u>Tableau.I.3</u> : Résultats de la dégradation de quelques polluants par les pérovskites.....	13
<u>Tableau.II.1</u> : Les résultats de caractérisation des catalyseurs préparés par la voie sol-gel.....	15

**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

Introduction générale

L'eau est indispensable à la vie vécue, un des facteurs déterminants pour le développement et la survie des populations, elle est nécessaire à toute activité humaine et essentielle à la satisfaction des besoins quotidiens (santé, nourriture, etc.). A l'heure actuelle, Le monde entier est confronté à une grave menace découlant de la crise immense de l'eau, en particulier dans ses réserves naturelles. C'est pourquoi la protection de cette dernière est devenue une primauté tant pour l'état que pour la population de toute exposition dangereuse telle que la pollution [1].

La pollution est considérée comme une altération de la qualité de l'environnement (eau, air et sol). Ce changement est le résultat de divers déversements de rejets locaux, industriels et agricoles causée par l'homme et ses activités. Les rejets liquides, essentiellement les eaux usées industrielles non traitées sont la première source de pollution des eaux de surface, et sont donc susceptibles de provoquer des dommages irréversibles à l'environnement et d'amener une menace directe ou indirecte pour la santé humaine [2]. A cet effet, les eaux polluées doivent être traitées avant d'être rejetées dans la nature.

Parmi plusieurs techniques exploitées pour réduire ce problème, se trouve les procédés d'oxydation avancés (POA) comme des processus de choix car ils ont montré leur potentiel dans le traitement de la dégradation totale des polluants organiques toxiques. En outre, le développement des matériaux de types pérovskites ABO_3 s'est avéré une aptitude importante dans le domaine de la catalyse de dépollution de l'eau. Ces derniers ont prouvés leur capacité de dégrader plusieurs types de molécules grâce à leur propriétés qui ont fait l'objet de différents applications [3].

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéressons à l'application des matériaux pérovskites simples : $BaTiO_3$ (BT), $BaZrO_3$ (BZ), $PbTiO_3$ (PT), $PbZrO_3$ (PZ), élaborés par la voie sol-gel pour la dégradation des composés du bleu de méthylène, en utilisant les deux procédés de catalyse : la photocatalyse et la piézocatalyse puis par un éventuelle couplage entre les deux procédés : la piézo-photocatalyse.

Ce mémoire contient trois chapitres essentiels :

Après une introduction générale; le premier chapitre traite la description du principe des procédés utilisés et l'effet piézoélectrique; avec une introduction sur la structure pérovskites et leurs applications catalytiques.

Le deuxième chapitre a pour objectif de présenter les procédés utilisés à savoir : la photocatalyse, la piézocatalyse et la piézo-photocatalyse pour la dégradation du colorant bleu de méthylène.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus et à leurs interprétations sur la dégradation de notre colorant lors de cette étude.

Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats et des perspectives.

CHAPITRE I
PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction :

La diminution des ressources en eau est causée par la pollution, pour cela la dépollution des eaux usées est aujourd'hui une préoccupation majeure. Dans le but d'éliminer les divers contaminants dans l'eau, tels que les rejets industriels et les colorants textiles..., des stratégies de traitement sont avérées efficaces pour la minéralisation des polluants en milieu aqueux. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA.

En parallèle avec le développement des techniques de dépollutions les recherches sont menées vers le développement des matériaux utilisés comme catalyseurs. Parmi ces matériaux, figurent les pérovskites car ces dernières ont présenté d'excellentes propriétés dans le domaine de la catalyse [4].

Dans ce chapitre, une description des différents procédés d'oxydation avancés POA sera présentée, suivi d'une ample présentation sur les matériaux pérovskites.

I.2 Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) :

Les procédés d'oxydation avancés reposent sur la production des radicaux hydroxyles, ces derniers réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques [5]. Ces procédés peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, électrochimique, sono chimique, photochimique (figure 1).

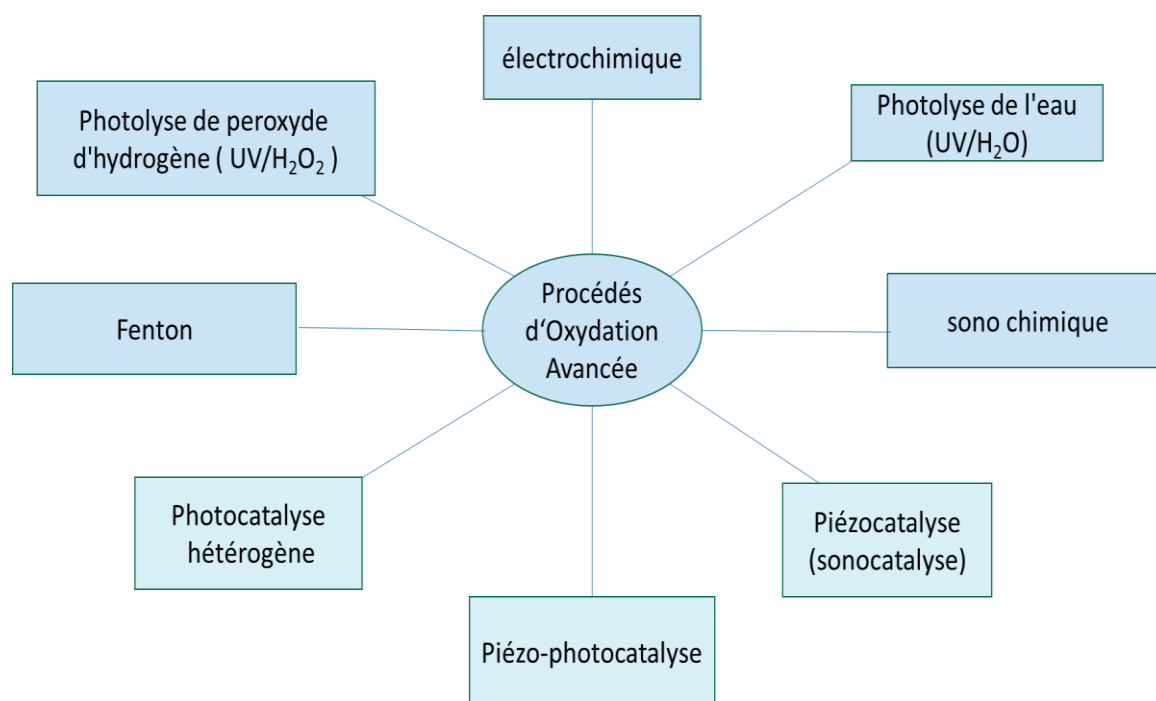
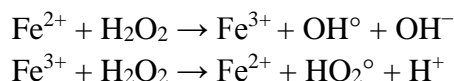


Figure I 1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Par la suite, les différents procédés d'oxydation avancés vont être définis avec une attention principale sur les procédés de photocatalyse, de piézo-catalyse et piézo-photocatalyse, qui ont mis en évidence leurs positions en raison de leurs efficacités.

I.2.1 Fenton :

Ce procédé utilise le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme agent oxydant, en présence du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Le peroxyde d'hydrogène se décompose et conduit aux radicaux OH° et HO_2° qui initient la dégradation des composés organiques.



Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques toxiques sont :

- Des produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisant pas de pollution supplémentaire.
- Des réactifs simples à manipuler et sans danger pour l'environnement [6].

I.2.2 Electrochimie :

C'est un procédé qui repose sur la dégradation des polluants en utilisant un courant électrique au lieu de réactifs chimiques, ceci le caractérise d'un procédé chimique. L'opération se fait en plaçant la substance à dégrader dans une cellule d'électrolyse où aboutit le circuit électrique, pour permettre l'entrée et la sortie du courant au niveau des électrodes au contact de l'électrolyte [7].

I.2.3 Sonochimie :

C'est un processus qui étudie les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques. Ces effets sont reliés au phénomène de cavitation qui sert à la formation et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides sous action des ultrasons. Ces dernières libèrent des quantités importantes d'énergie en s'effondrant sur les particules (liquides ou solides) Les ultrasons sont des ondes vibratoires dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine (20 Hz pour la fréquence la plus grave et 20 000 Hz pour la plus aiguë) [7].

I.2.4 Photolyse de l'eau (UV/ H_2O):

La photolyse nécessite une irradiation de la matière par une intensité lumineuse de longueur d'onde appropriée, pour que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En raison de leur capacité à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse [5, 8].

I.2.5 Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) :

Le mécanisme le plus connu est la rupture homolytique de la liaison O–O sous l'effet de l'UV et la formation de deux radicaux hydroxyles, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière UV à des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm menant à la photolyse de la molécule H₂O₂ [8].

I.2.6 Photocatalyse hétérogène :

Dans le domaine de la catalyse, la photocatalyse a constitué une méthode prometteuse dans les procédés d'oxydation avancés. C'est une technique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur en jouant le rôle de catalyseur, sous l'effet d'une irradiation lumineuse conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [9], comme le montre la figure I.2.

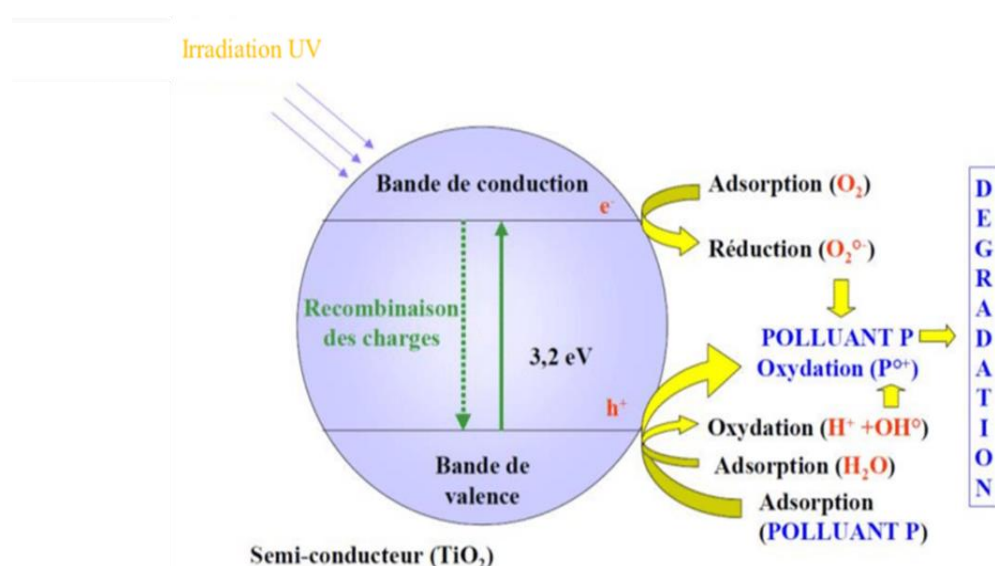


Figure I 2 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique[10].

Nous tenons à noter, que le procédé de photocatalyse est basé sur l'énergie photonique des matériaux semi-conducteurs pour générer la séparation et la migration des charges afin d'engendrer des réactions redox pour la dégradation des composés organiques. Néanmoins, plusieurs études ont montré que le rendement de conversion est fortement affecté par le phénomène de la recombinaison entre les électrons et les trous photo-générés.

Face à cette problématique, plusieurs solutions ont été adoptées comme la réalisation des matériaux composites, le dopage par d'ions métalliques, et l'élaboration des matériaux sous forme de nanostructures, mais les résultats semblent insatisfaisants. Ceci a motivé les scientifiques de chercher une solution plus efficace, qui n'est autre que le développement des systèmes capables de générer des champs électriques pour maintenir la séparation et la mobilité des charges photo-générés, c'est le procédé piézocatalytique.

I.2.7 Piézocatalyse (sonocatalyse) :

Ce procédé repose sur l'application d'une pression mécanique externe dans un matériau piézoélectrique, en produisant la naissance d'un champ électrique capable de séparer des charges libres (figure I-3). Ces dernières génèrent à leur tour des réactions redox à la surface du matériau piézoélectrique pour produire des espèces actives oxydées, telles que les radicaux hydroxyles. Ces espèces actives oxydées décomposeront les molécules organiques [11].

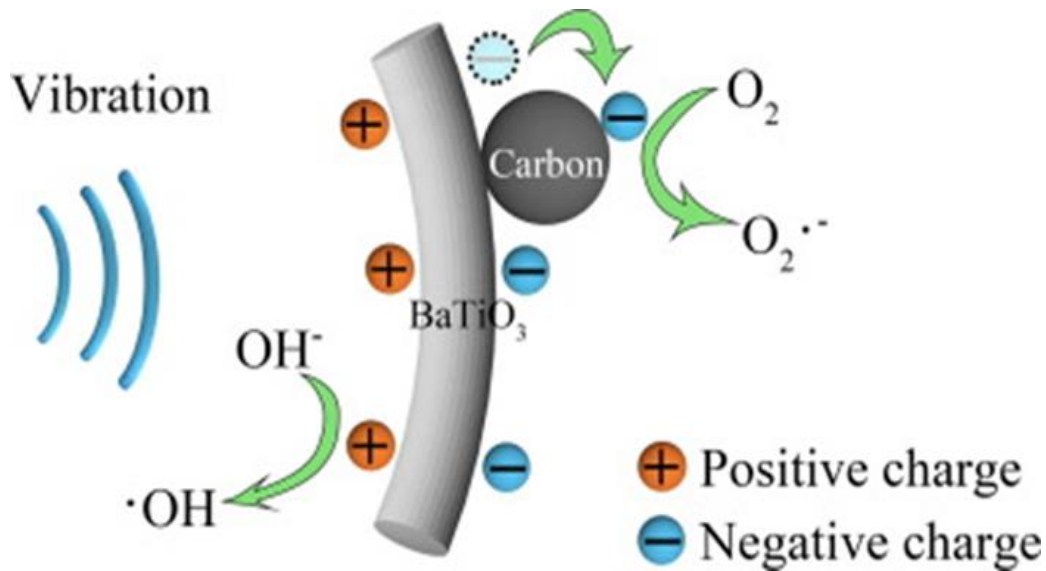


Figure I 3 : Schéma de Principe du procédé piézocatalytique.

I.2.8 Piézo-Photocatalyse :

C'est un procédé qui est défini comme l'effet synergétique de la piézocatalyse et la photocatalyse (figure I-4), il repose sur l'aspect de renforcement de la séparation de charge photo-générée et la suppression de la recombinaison des électrons/ trous.[11].

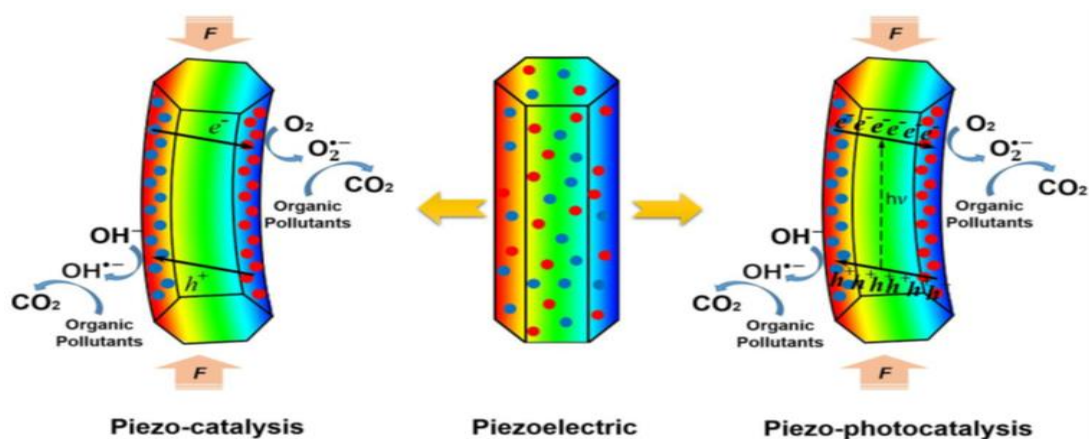


Figure I 4: Schéma représentant le principe du procédé piézo-photocatalytique [10].

Comme ces deux derniers procédés reposent sur les matériaux piézoélectriques, il est nécessaire de définir cette propriété :

I.3 Définition de la piézoélectricité :

La piézoélectricité est une propriété de certains matériaux cristallins à convertir une contrainte mécanique en une énergie électrique [12]. Deux effets de la piézoélectrique ont été distingués:

- ✓ Effet piézoélectrique directe: C'est un phénomène qui se traduit par l'apparition d'un champ électrique lorsque le matériau est soumis à une contrainte mécanique (figure I-5)
- ✓ Effet piézoélectrique inverse: C'est la déformation d'un matériau piézoélectrique soumis à un champ électrique (figure I-5) [13].

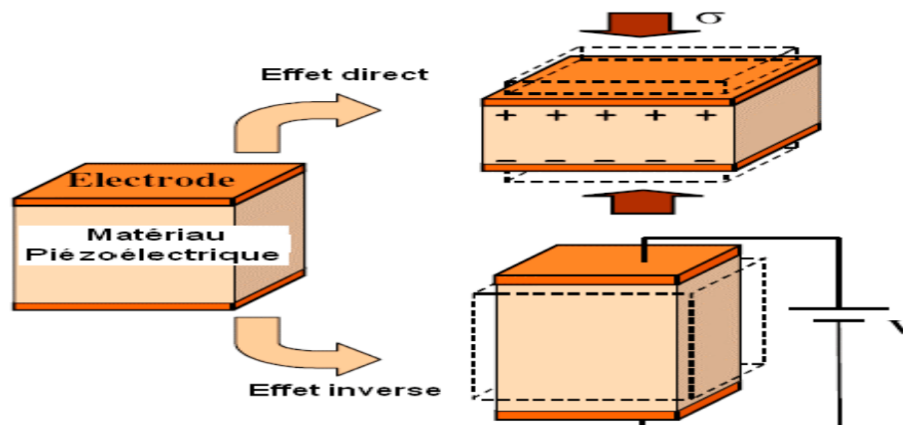


Figure I 5: Représentation de l'effet de la piézoélectricité.

Les matériaux piézoélectriques présentent une très grande variété de matériaux qui sont regroupés en quatre classes principales. Parmi ces matériaux, les pérovskites occupent une classe importante [14].

I.4 Les matériaux pérovskites :

La pérovskite a été découverte en 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux de titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple. Mais avec le temps, le terme a commencé à évoluer vers un arrangement atomique de type ABO_3 [11].

I.4.1 La structure cristalline de pérovskite ABO_3 :

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple comme le montre la figure I-6 ; Centro-symétrique de groupe spatial : Pm-3m , où

- ❖ Les atomes A occupent les sommets des cubes par un cation qui possède un grand rayon ionique de coordinence 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,.....).
- ❖ Les atomes B occupent les centres des cubes par un petit cation de coordinence 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...).

- ❖ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes (4 cations du type A et 2 du type B).

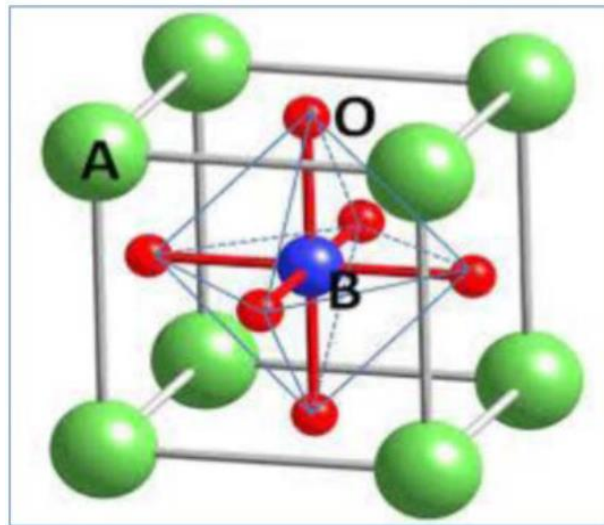


Figure I 6 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par la maille élémentaire.

C'est une structure tridimensionnelle qui peut être décrite comme un réseau d'octaèdres BO_6 comme le montre la figure ci-dessous [15].

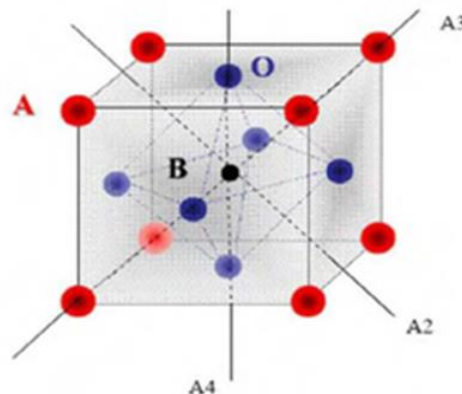


Figure I 7: Arrangement tridimensionnelle des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite.

I.4.2 Distorsions de la structure idéale pérovskite:

Les études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les où le matériau est traité à travers plusieurs paramètres tels que la température de curie, le dopage, la stœchiométrie, la composition chimique et autres. De là, la structure pérovskite idéal subit des modifications de maille. En effet, elle présente des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique,..... Ces distorsions correspondent

à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [16].

Le déplacement des cations doit suivre l'un des axes de symétrie de l'octaèdre montré dans la figure ci-dessous ; Ces directions sont les suivantes :

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

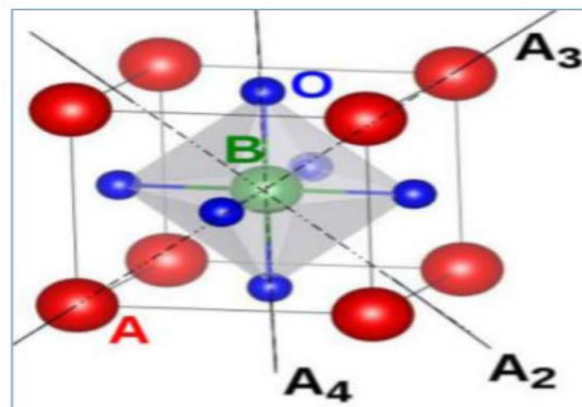


Figure I 8 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

I.4.3 La relation entre les pérovskites et la piézoélectricité :

La piézoélectricité est essentiellement dépendante de la symétrie des cristaux qui génère une polarisation de la maille. La formation du moment dipolaire provient d'une application d'une contrainte sur les centres de gravité des charges positives et négatives.

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie peuvent l'être [17].

Pour renforcer la compréhension de ce phénomène, nous citons comme exemple, le BaTiO₃ qui subit une série de transitions de phase avec une variation de température. Il possède une structure rhomboédrique (P3m1) de (-90 °C) à (0 °C), passant à la structure orthorhombique (Pmm2) au-dessus (-90 °C) à (-5°C), Ensuite quadratique (P4mm) de (-5 °C) à (120 °C); où, l'atome central Ti et les atomes d'oxygène subissent un déplacement, ce qui rend la structure non Centro symétrique et l'application d'une contrainte externe induit une polarisation piézoélectrique (figure I-9) [18].

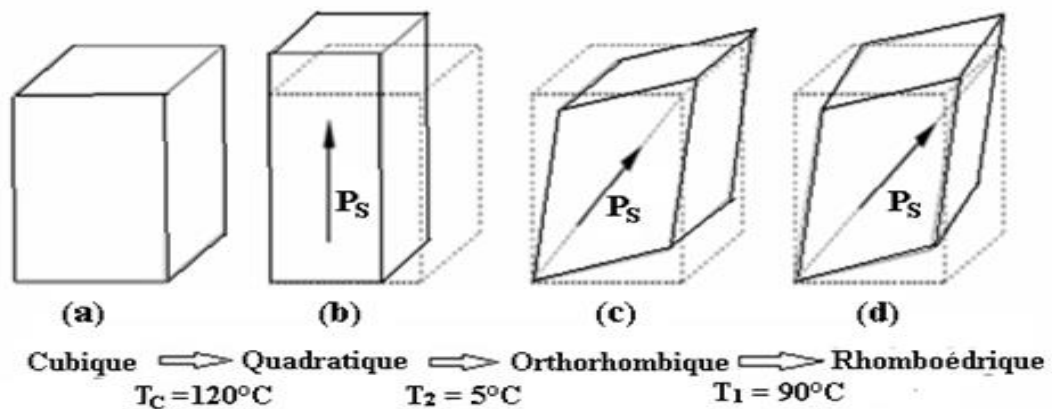


Figure I 9 : Différentes transitions de phase successives dans le BaTiO₃.

I.4.4 Les types de pérovskites :

Il existe généralement deux types de pérovskites selon l'occupation des sites A et B [19].

-Les pérovskites simples : Ce sont les structures ABO₃ dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation comme : (BaTiO₃, PbZrO₃, -PbTiO₃, CaTiO₃....)

-Les pérovskites complexes : Doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents comme : Ba (Zr_xTi_{1-x}) O₃ ; Pb (Zr_xTi_{1-x}) O₃ et autres...

Dans la suite, certains systèmes binaires des pérovskites seront présentés essentiellement à base de baryum et plomb.

a. BaTiO₃ (BT) :

Le titanate de baryum (BT), l'exemple le plus connu d'une pérovskite. Il présente, à température ambiante, une structure pérovskite quadratique de groupe d'espace (P4mm) du paramètre $a = b = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$. Les atomes de baryum (Ba²⁺) occupent les sommets du cube, les atomes de titane (Ti⁴⁺) se trouvent au centre de cube, alors que les atomes d'oxygène (O²⁻) se placent aux centres des faces du cube. Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO₆. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [13].

b. BaZrO₃ (BZ):

Le zirconate de baryum (BZ) est un matériau pérovskite simple, utilisé pour plusieurs applications, avec une structure cristallographique cubique de paramètre $a = b = c = 4.19 \text{ \AA}$; ou les cations de Ba sont au sommet du cube, les atomes Zr au centre du cube et les oxygènes au centre des faces.

Cette pérovskite garde une structure cubique pour toute température inférieure à sa température de curie[20].

c. $PbZrO_3$ (PZ) :

Le zirconate de plomb (PZ) possède une structure pérovskite orthorhombique du groupe d'espace (Pbam). Dont les paramètres de la maille $a = 5,97 \text{ \AA}$, $b=11,923 \text{ \AA}$, $c=8,3093 \text{ \AA}$ à température ambiante. En augmentant la température au-dessus de 230°C (température de Curie), le $PbZrO_3$ révèle une transition de phase vers la phase cubique[21].

d. $PbTiO_3$ (PT) :

Le titane de plomb (PT) est l'un des matériaux pérovskites avec une température de curie égale à 490°C [22]. Il possède des propriétés particulières comme un excellent coefficient piézoélectrique et une grande polarisation spontanée, cela fait que le $PbTiO_3$ est largement utilisé dans les applications en donnant de meilleurs résultats. A température ambiante il a une structure tétragonal ($P4mm$) et passe à la structure cubique ($Pm3m$) à 490°C [23].

I.5 Les applications des matériaux pérovskites simples dans la catalyse :

En raison de la diminution des ressources en eau, cette situation a incité les chercheurs à étudier la dépollution des eaux usées qui dérivent des colorants textiles et des rejets des produits pharmaceutiques etc..... [24]. De ce fait ils ont cherché à développer des processus pour la dégradation de ces polluants organiques. Pour cela, plusieurs matériaux ont été exploités comme catalyseurs dans des procédés d'oxydation avancée.

Cependant, les matériaux pérovskites de formule ABO_3 sont l'une des familles les plus importantes de matériaux. Ils ont prouvés leur capacité de dégrader plusieurs types de molécules comme le bleu de méthylène, grâce à ces propriétés adaptées à des applications environnementales [25].

I-5.1-Le colorant du bleu de méthylène (BM):

Le bleu de méthylène est un colorant vital, cationique dérivé de phénothiazine, utilisé dans plusieurs domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile. Ce colorant est considéré comme un polluant potentiel de l'environnement car il se trouve dans la nature à cause des rejets fluides industriels. Ainsi sa dégradation soumis un effet nocif sur les organismes vivants [26].

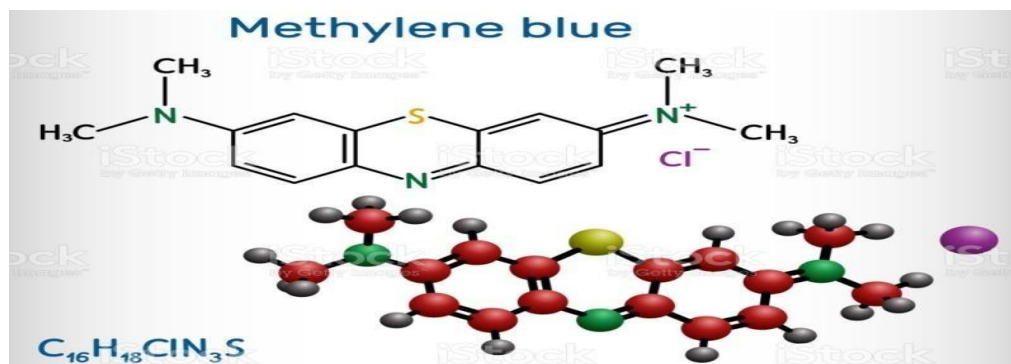


Figure I 10 : la structure du colorant BM.

Tableau I 1: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène[27].

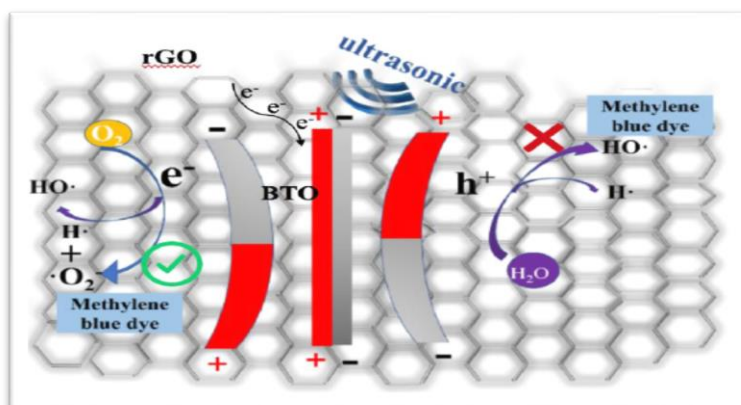
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319,85g/mol
Solubilité dans l'eau	40 g/L à 20°C
Solubilité dans l'éthanol	0,3 g/L à 20°C
Émanations dangereuses	Vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, de monoxyde de carbone et de chlorure d'hydrogène.
Apparence et odeur	Solide poudre, bleu foncé, inodore
Point de fusion	180°C
Longueur d'onde	664-665 nm

A partir de plusieurs études menées sur l'application de ces matériaux dans le domaine de la catalyse, le tableau ci-dessous résume quelques applications des matériaux pérovskites simples qui ont montrés leurs activités catalytiques pour la dégradation du bleu de méthylène.

Tableau I 2 : Résultats de la dégradation du bleu de méthylène par les pérovskites.

Catalyseurs	Concentration MB	Test catalytique	Les Conditions	Taux de Conversion (%)	Références
PbTiO ₃ CO-dopé par Ag-Fe (0.02%) (200mg/L)	(10ppm)	photocatalyse	lampe UV PHLIPS (8W)	81% (120 min)	[28]
BaTiO ₃ nano-fibres. (200mg/L)	(20ppm)	piézocatalyse	Vibrations ultrasoniques (240W...40KHz)	96% (60 min)	[3]
BaTiO ₃ nano tube film dopé par Mn ³⁺ . ((8.5ppm)	Photocatalyse	Lampe de tungstène à 300 W (0.564 h-1)	97.04% (360 min)	[29]
nanoparticule de PbTiO ₃ pures. (200 mg/L)	(10ppm)	Photocatalyse	sous lumière UV (lampe UV Philips de 8 W)	81% (150 min)	[30]
Les particules BaTiO ₃ .	(10ppm)	Piézocatalyse	Sous irradiation ultrasons (40 kHz and 70 W)	87% (120 min)	[31]

La figure ci-dessous présente un exemple de mécanisme de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé piézocatalytique.

**Figure I 11** : Mécanisme de la dégradation du bleu de méthylène par l'effet piézoélectrique du BaTiO₃[18].

Grace au pouvoir catalytique de ces matériaux pérovskites, d'autres études effectuées ont montrés leurs capacités de dégrader d'autres colorants autres que le bleu de méthylène (BM). Le tableau ci-dessous représente quelques exemples.

Tableau I.3 : Résultats de la dégradation de quelques polluants par les pérovskites.

Catalyseurs	Polluants	Test catalytique	Conditions	Taux de conversion(%)	Référence
AU/BaTiO ₃	MO (50ppm)	Piézo-photocatalyse	1-lampe Xénon de 300 W comme source lumineuse	97% (75 min)	[32]
PbTiO ₃	Rouge acide 143 (5ppm)	piézocatalyse	Vibration ultrasoniques (18KHz... 100-600W)	69.7% (60min)	[33]
BaTiO ₃	MO (5ppm)	piézo-phocatalyse.	Irradiation US (40KHz.180W) Lumière UV (lampe 160W)	60% (60 min)	[34]
BaTiO ₃	MO (5ppm)	Piézo-photocatalyse	Irradiation ultrasons (40khz.180w) Et lampe ponctuel UV-LED (4.2W) Agitation (40min)	98.17% (80min)	[25]
BaTiO ₃	MO (10ppm)	piézocatalyse	irradiation ultrasons (40 kHz and 70 W)	87% (120 min)	[31]
TiO ₂ -PbTiO ₃	MO (1ppm)	Piézo-photocatalyse	UV irradiation + ultrasons [40 kHz]	96% (120min)	[35]

I-6. Conclusion:

Au cours de Cette synthèse bibliographique, nous avons relevées de nouvelles connaissances :

Les recherches réalisées ont montrés que les catalyseurs à base de Baryum sont plus utilisés par rapport à ceux du Plomb et ceci est dû à la toxicité de ce dernier.

Ces dernières années, l'aspect piézoélectrique des matériaux pérovskites à engendrée une compétition entre le procédé de photocatalyse et la piézocatalyse.

Malgré les meilleurs résultats obtenus lors de l'étude des applications des matériaux pérovskites dans le procédé piézocatalytique, les chercheurs optent le procédé photocatalytique même si ça nécessite d'élaborer des matériaux complexe afin d'améliorer l'activité catalytique.

Pour cela nous avons fixé comme objectif de ce mémoire de tester les matériaux pérovskites simple : PbTiO_3 , BaTiO_3 , PbZrO_3 et BaZrO_3 dans la dégradation du bleu de méthylène par la piézocatalyse, photocatalyse et le couplage entre les deux procédés : la piézo-photocatalyse.

CHAPITRE II

PARTIE

EXPERIMENTALE

Le but de ce chapitre est réservé à la description des procédés d'oxydation avancés exploités dans ce travail à savoir : la piézocatalyse (sonocatalyse), la photocatalyse et la piézo-photocatalyse, dans la dégradation du bleu de méthylène, en utilisant les matériaux pérovskites simples de type : BaTiO₃ (BT), BaZrO₃ (BZ), PbTiO₃ (PT), PbZrO₃ (PZ), déjà élaborés par M^{lle} Z. Choukchou Braham par voie sol-gel et caractérisés par les différentes techniques d'analyse : DRX, IRFT, RAMAN [36]. Ci-dessous un tableau qui résume les résultats des caractérisations des catalyseurs utilisés.

Tableau II 1: Les résultats de caractérisations des catalyseurs préparés par la voie sol gel [36].

matériaux	DRX	RAMAN
PT	Pérovskite à 680 °C	Phase Quadratique
PZ	Pérovskite à 680 °C	Phase Orthorhombique
BT	Pérovskite à 900 °C	Phase Quadratique
BZ	Pérovskite à 1000 °C	Phase Quadratique

II.1 Activité catalytiques des matériaux préparés (BT, BZ, PT, PZ) :

II.1.1 Préparation de la solution mère du colorant du bleu de méthylène (BM) :

La solution du bleu de méthylène de concentration 15 ppm, a été préparée en mélangeant une quantité de $4,7 \times 10^{-5}$ moles (15 mg) dans 1 L d'eau distillée, sous agitation magnétique pendant 15 à 30 min. Une prise de mesure (A_0) juste après l'agitation appelée (t_0): c'est la mesure d'absorbance avant la photolyse, la piézolyse (sonolyse) et l'étude d'absorbance.

II.2.2 Etude d'adsorption (BT, BZ, PT, PZ) :

L'étude d'adsorption de chaque catalyseur dans la solution du BM (200 mL), a été effectuée avec une concentration de 150 mg/L pour le catalyseur, sous agitation pendant 90 min à l'obscurité afin de permettre l'établissement de l'équilibre de l'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur. Les prélèvements ont été réalisés sur des intervalles de temps de: 5, 10, 15, 30, 45, 60 et 90 min. Dans l'objectif de précipiter les particules des catalyseurs, les solutions prélevées ont été centrifugées, puis analysées par spectrophotométrie UV-Vis. Le taux d'adsorption du colorant est calculé par la relation suivante :

$$\tau = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

II.2.3 Photolyse UV :

La dégradation du colorant BM par la photolyse a été réalisée en introduisant une quantité de 200 mL de la solution mère dans un ballon tri-col sous agitation à température ambiante pendant 90 min, sous une source d'irradiation UV, à l'aide d'une lampe de longueur d'onde $\lambda = 254$ nm alimentée d'un générateur d'une puissance de 10 W et de voltage 230 . Pour suivre la cinétique de la dégradation, les prises ont été faites dans les mêmes temps cités au-dessus. Le taux de dégradation après 90 min de réaction est calculé par l'équation suivante:

$$\tau = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

II.2.4 Photocatalyse UV/BT, BZ, PT, PZ :

La photocatalyse de chaque catalyseur a été réalisée en introduisant une quantité de la solution mère (200 mL) avec une concentration de 150 mg/L de catalyseur dans un ballon tri col sous agitation pendant 40 min dans l'obscurité, le premier prélèvement (t_0) est réalisé, puis la lampe de longueur d'onde $\lambda = 254$ nm est allumée et alimentée d'un générateur d'une puissance de 10W et de voltage 230. Pour réaliser les prélèvements de: 5, 10, 15, 30, 45, 60 et 90 min, puis les tubes ont été passés dans la centrifugeuse pendant 20 min pour séparer le catalyseur de la solution. L'analyse avec l'appareil UV-vis a été effectuée pour avoir les résultats. Le taux de dégradation est calculé par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

II.2.5 Piézolyse (sonolyse):

La dégradation du colorant BM par la sonolyse a été réalisée en plaçant un bécher contenant une quantité de la solution mère (200 mL) dans un bain à ultrasons de fréquence 130 KHz de puissance 550 W et un générateur de 220-240 V sous irradiations ultrasoniques pendant 90 min en effectuant les prélèvements de : 5, 10, 15, 30, 45, 60 et 90 min. La température du bain est maintenue entre [20-25] °C. Après 90 min de réaction, l'analyse par spectrophotométrie UV/Visible a été réalisée. Le taux de dégradation du polluant est calculé par l'équation suivante:

$$\tau = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

II.2.6 Piézocatalyse (sonocatalyse-US/BT, BZ, PT, PZ) :

La piézocatalyse de chaque matériau a été effectuée en introduisant une quantité de la solution mère (200 mL) avec une concentration de 150 mg/L de catalyseur, le bécher est protégé avec de l'aluminium pour éviter l'effet de la lumière et laissé sous agitation pendant 40 min

(l'adsorption). Le t_0 est prélevé, puis le bécher est placé dans un bain à ultrasons de fréquence 130 KHz, de puissance 550 W et un générateur de 220-240 V sous irradiations ultrasoniques pendant 90 min. La température du bain est maintenue entre [20-25] °C, pour effectuer les prélèvements de : 5, 10, 15, 30, 45, 60 et 90 min. Les tubes passent à la centrifugation pendant 20 min avant de faire l'analyse par un spectrophotomètre UV-Vis. Le taux de dégradation du polluant après 90 min de piézocatalyse (sono-catalyse) est calculé par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

II.2.7 Piézo-photolyse (sono-photolyse) :

Une quantité de la solution mère du bleu de méthylène (200 mL) a été versé dans un ballon tri-col et placée directement dans un bain à ultrasons de fréquence 130 KHz, de puissance 550 W et un générateur de 220-240 V sous irradiations ultrasoniques accompagnée d'une lampe de lumière visible de 10 W, et longueur d'onde $\lambda = 254$ nm, allumée pendant 90 min. La température du bain est toujours maintenue entre [20-25] °C pendant les mêmes prélèvements cités en dessus, et en fin l'analyse par un spectrophotomètre UV-Vis. Le taux de dégradation du colorant par le couplage de deux procédées après 90 min d'irradiation est calculé par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

II.2.8 Piézo-photocatalyse (Sono-photocatalyse US/BT, BZ, PT, PZ) :

Pour la piézo-photocatalyse de chaque catalyseur, une quantité de la solution mère BM (200 mL) est versée dans un bécher avec une concentration de 150 mg/L de catalyseur, le même bécher est protégé avec de l'aluminium pour l'adsorption pendant 40 min. Le prélèvement de t_0 est réalisé avant de verser la solution dans un ballon tri col pour le placer dans un bain à ultrasons de fréquence 130 KHz, de puissance 550 W et un générateur de 220-240 V sous irradiations ultrasoniques en introduisant dans le même ballon une lampe de lumière visible de 10W, et longueur d'onde $\lambda = 254$ nm, la lampe est allumée en même temps avec les ultrasons pendant 90min en maintenant toujours la température entre [20-25] °C pour les mêmes prélèvement cités auparavant. Les tubes passent à la centrifugation pour la séparation, puis à l'analyse par spectrophotomètre UV-Vis. Le taux de dégradation du polluant après 90 min de réaction est calculé par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

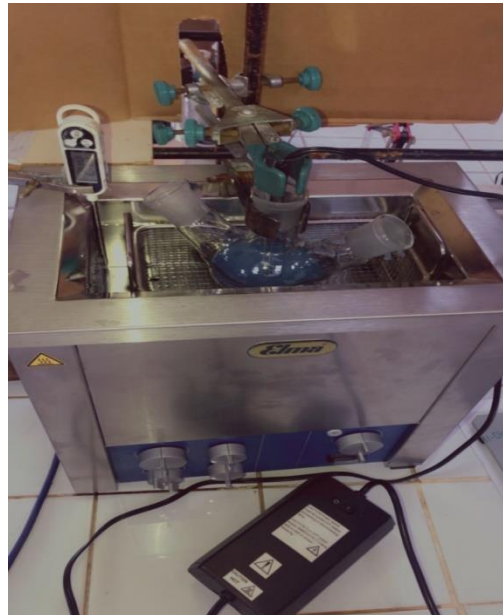


Figure II -1: Montage de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé piézo-photocatalytique.

II-3 spectroscopie UV-visible :

C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution dans une plage spectrale s'étant entre « 200-800 nm ».

Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité inférieure à l'intensité initiale.

L'absorbance du colorant est effectuée dans le domaine du visible à une longueur d'onde propre au colorant, dans le cas du BM, la longueur d'onde est à 664 nm, en se basant sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot \lambda \cdot C$$

Où

A : Représente l'absorbance ou la densité optique (sans unité).

I_0 : L'intensité de la lumière incidente

I : L'intensité lumineuse transmise.

C : La concentration des espèces absorbantes

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire, c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C 'est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

λ : longueur du trajet optique (en cm).

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible (Lambda 25- Perkin Elmer) du laboratoire de chimie inorganique et environnement de Tlemcen., possédant une gamme spectrale de 190 nm à 1100 nm. Une cellule en QUARTZ de 10 mm a été employée (Figure 2).



Figure II-2: Appareil spectrophotomètre UV/visible (Lambda 25- Perkin Elmer).

CHAPITRE III

RÉSULTATS

ET

DISCUSSIONS

III.1 Introduction :

Nous tenons à rappeler que la dégradation d'une solution du bleu de méthylène avec une concentration de 15 ppm, est réalisée par trois procédés d'oxydation avancée. Il s'agit de la photocatalyse, la piézocatalyse (sonocatalyse) et le couplage de ces deux derniers : la piézo-photocatalyse. Pour ces expériences, nous avons utilisé quatre catalyseurs ; BaTiO_3 (BT), PbTiO_3 (PT), BaZrO_3 (BZ) et PbZrO_3 (PZ) avec une concentration de 150 mg/L.

Ces catalyseurs ont été élaborés auparavant. Les résultats de leurs caractérisations par DRX et Raman ont montré l'obtention d'une structure pérovskite avec un caractère piézoélectrique (voir chapitre 2).

III.2 Étude de l'adsorption :

Nous avons initié nos expériences par l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par les différents catalyseurs.

La mesure des absorbances des solutions prélevées à des intervalles de temps bien déterminés, est effectuée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 664 nm, relative à la bande la plus intense des bandes caractéristiques du BM.

Les résultats obtenus sur la figure (III.1) ont montré que pour l'ensemble des catalyseurs l'équilibre de l'adsorption- désorption est atteint après 40 min de réaction.

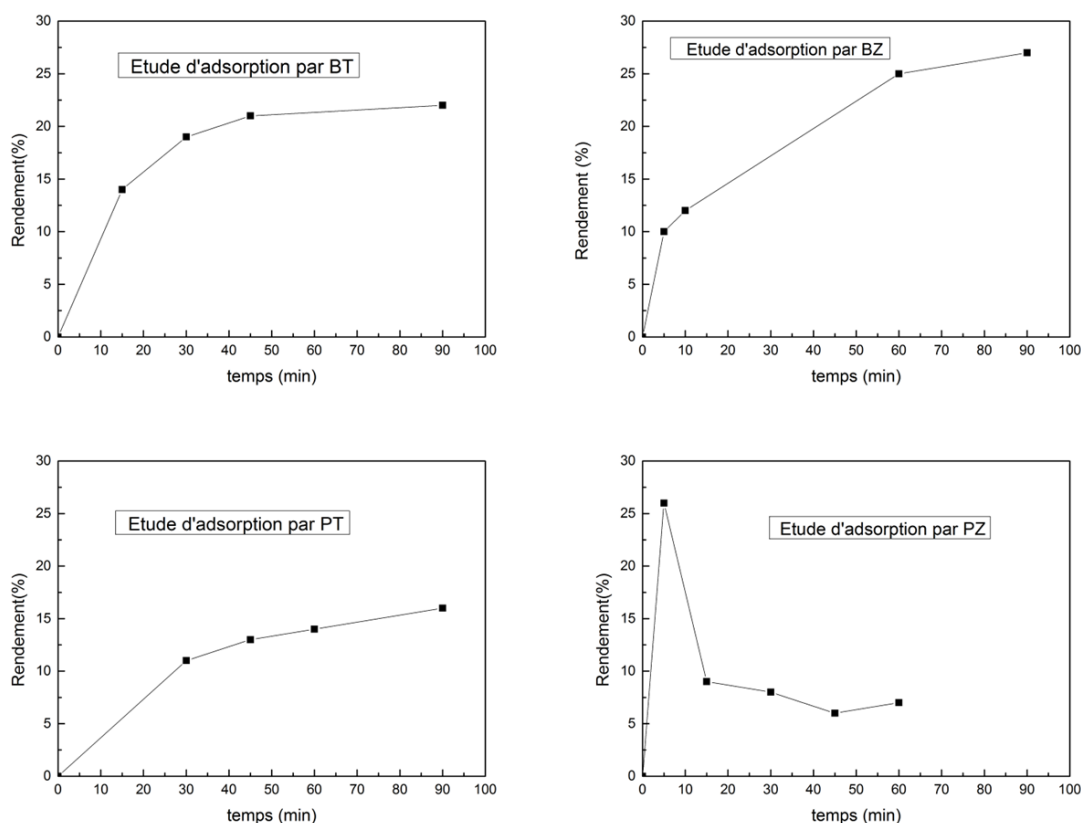


Figure III.1 : Résultats de l'étude d'adsorption des différents catalyseurs.

III.3 Dégradation du BM par photocatalyse :

Afin de montrer l'effet de chaque catalyseur, une étude de photolyse est réalisée et les résultats sont présentés sur la figure (III.2). Sur la même figure, les résultats du taux de dégradation du BM par les quatre catalyseurs sont illustrés. Le procédé de photolyse a prouvé un taux de dégradation du BM égal à 90 %.

En comparant les résultats des deux procédés (photolyse et photocatalyse), nous constatons que les rendements obtenus par les catalyseurs PT, BT, et PZ sont légèrement plus faibles par rapport à celui de photolyse avec des taux de dégradation égales à 88 %, 88 %, et 85% respectivement. Toutefois, le BZ a montré un rendement égal à 97 %.

Les résultats obtenus peuvent être expliqué par le fait que le rapport entre les concentrations des catalyseurs et du colorant est relativement petit ce qui n'a pas amélioré le rendement de dégradation du BM en présence des catalyseurs. En effet l'équipe R. Abirami [28], ont utilisé des concentrations de catalyseur de 1 g/L des nanoparticules de PbTiO_3 dopées avec l'argent et le fer pour dégrader 10 ppm de BM par photocatalyse. Le taux de dégradation obtenu été de l'ordre de 80 % après deux heures de réaction.

En 2019, un autre travail a été réalisé par l'équipe U.S. Shenoy [37], où ils ont utilisé une concentration de catalyseur de 250 mg/L de SrTiO_3 dopée par le Rhodium (Rh^{3+}). Les chercheurs dans ce travail ont exploité le procédé de photocatalyse pour la dégradation de 10 ppm de BM, en utilisant une lampe de mercure de 250 W et de longueur d'onde de 410 à 700 nm. Après une réaction de 120 min, ils ont obtenu un taux de dégradation de l'ordre de 72,9 %.

Aussi, dans la même année, l'équipe P. Senthilkumar [38], ont utilisé une concentration de 300 mg/L de BaTiO_3 dopée au Ce pour une dégradation photo-catalytique de 5 ppm de BM. La lampe UV utilisée est de longueur d'onde de 254 nm et de puissance 300 W. Le taux de dégradation obtenu après une réaction de 120 min est égal à 82,4 %.

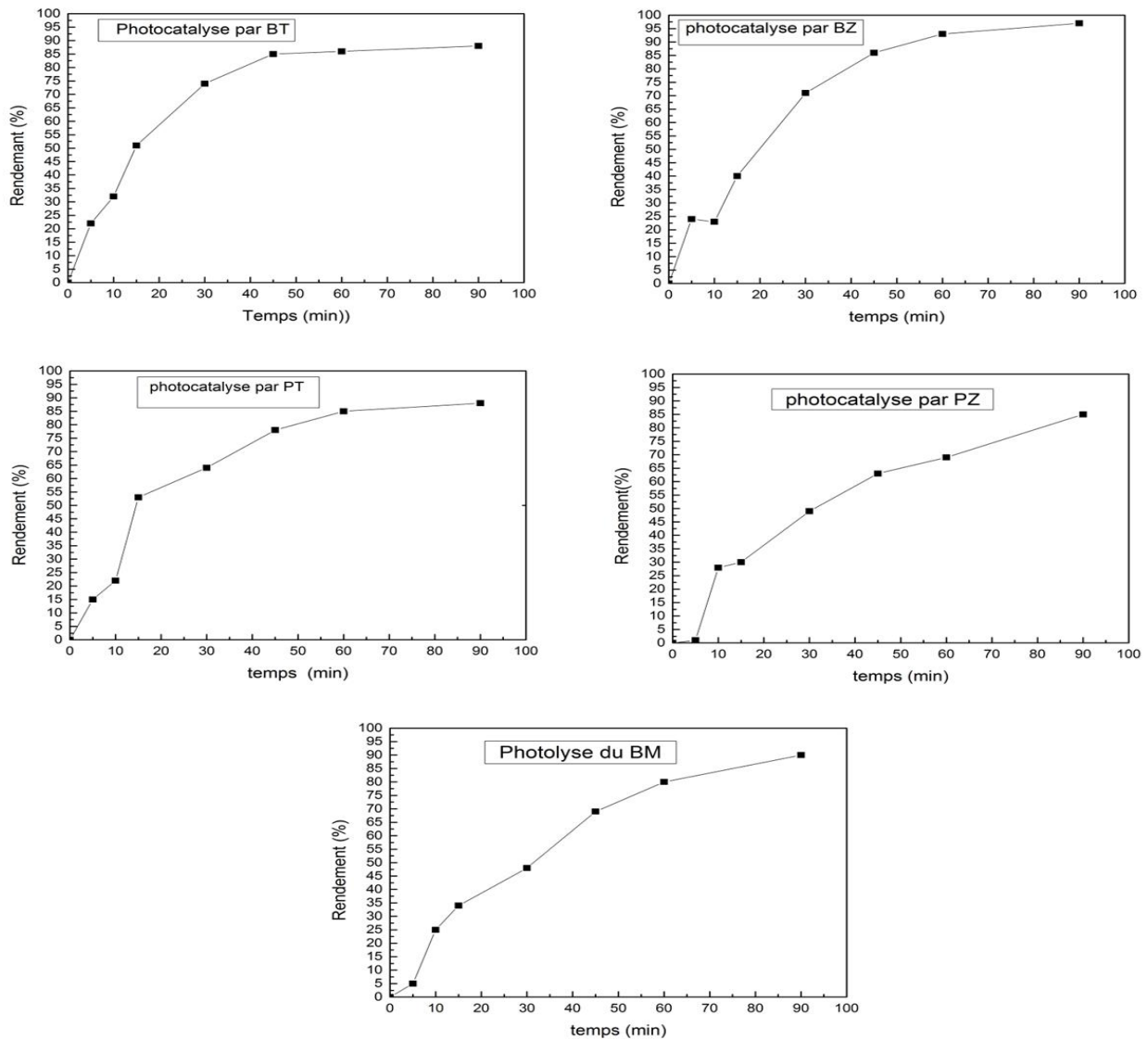


Figure III.2 : Résultats de dégradation du BM par la photolyse et la photocatalyse.

III.4 Dégradation du BM par sono-catalyse (piézo-catalyse) :

Les résultats de l'étude de la sonolyse et de la sono-catalyse (piézo-catalyse) du BM avec les différents catalyseurs, sont présentés sur la figure (III-3). Les résultats obtenus, montrent, contrairement aux résultats de photocatalyse et photolyse, une augmentation dans les valeurs des taux de dégradation en présence des catalyseurs comparées avec celle atteinte par sonolyse. En effet, le taux de dégradation abouti à son maximum avec une valeur égale à 58 % après 90 min de réaction en présence du PZ et atteint son minimum qui est égale à 30% en utilisant le PT comme catalyseur, pour la même durée de réaction. Toutefois, le taux de dégradation par sonolyse ne dépasse pas 32 %. Par ailleurs, les taux de dégradation par sonolyse et par sonocatalyse demeurent faibles par rapports à ceux obtenus dans le travail réalisé par Z. ChoukchouBraham dans le cadre de préparation de son mémoire de Master 2020/2021, où les expériences sont réalisées avec une concentration de catalyseur égale à 500 mg/ L[36].

Ces dernières données peuvent expliquer que les faibles taux de dégradation, obtenus au cours de la présente étude, revient essentiellement à l'utilisation d'une petite masse de catalyseur et qui est égale à 150 mg pour la même concentration du colorant BM (15 ppm).

Aussi, d'autres travaux réalisés montrent l'utilisation des concentrations de catalyseurs importantes. En effet dans l'étude réalisée par Y. Feng et al [39], le PZT a été utilisé comme catalyseur avec une concentration égale à 5 g/L pour dégrader 10 ppm par piézocatalyse de la Rhodamine B (RhB) pour atteindre un maximum de rendement égale à 37 % après 30 min de réaction.

Un autre travail réalisé en 2020 par T. Hou et al [18], la dégradation du BM est réalisée en utilisant une concentration de 80 mg/L de BT, mais pour une concentration de 5 ppm du BM. Le maximum du taux de dégradation par piézocatalyse a été estimé à 98 % après 120 min de réaction.

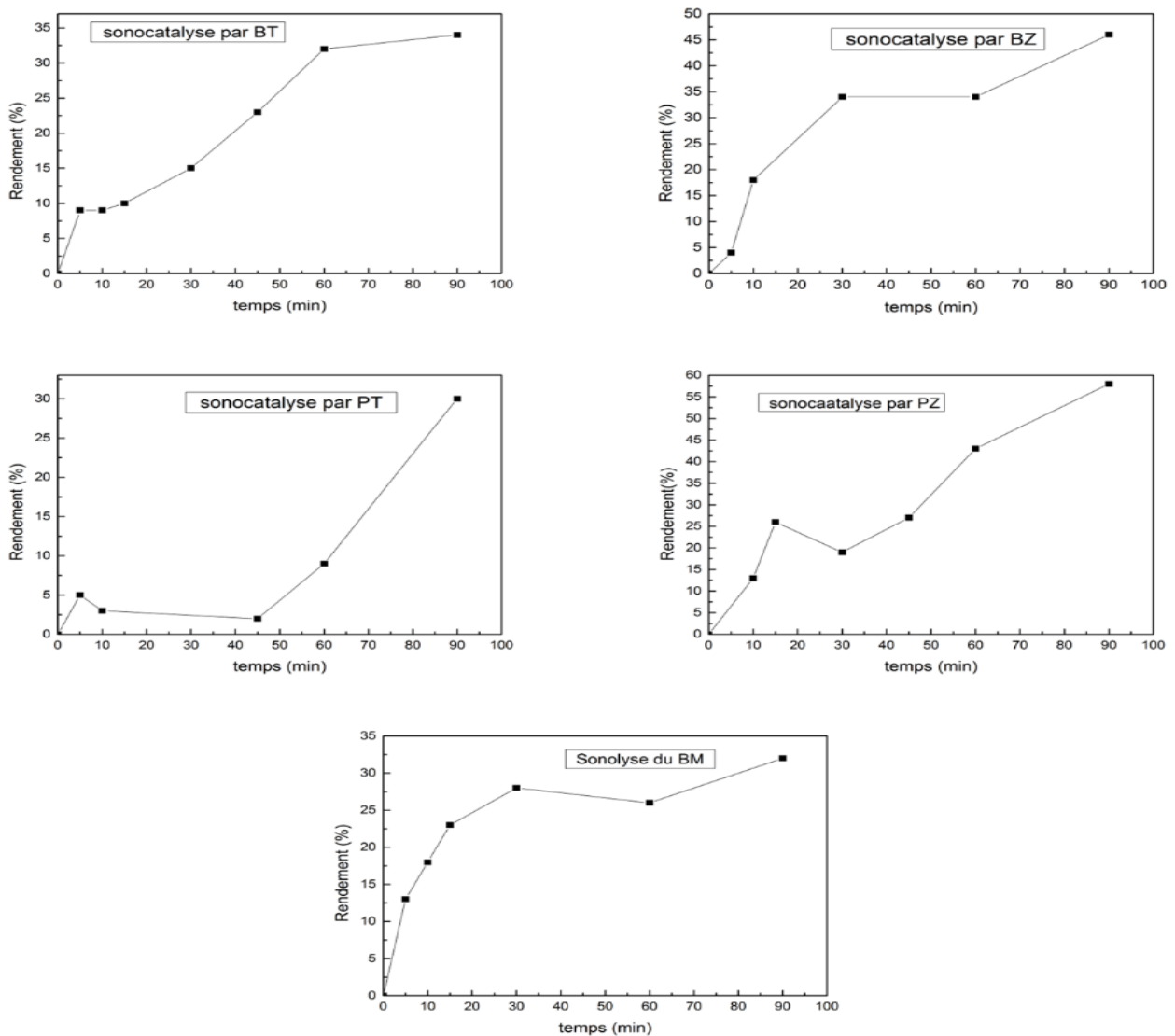


Figure III.3 : Résultats de la dégradation du BM par la sonolyse et la sonocatalyse.

III.5 Dégradation du BM par sono-photocatalyse (piézo-photocatalyse) :

Comme troisième procédé nous avons utilisé la sono-photolyse et la sono-photocatalyse pour la dégradation du BM avec les différents catalyseurs. La figure (III.4) présente les résultats obtenus. Ces derniers montrent que le taux de dégradation obtenu par la sono-photolyse est égal à 86 %, légèrement plus élevé par rapport à celui obtenu par les deux catalyseurs BT et PZ qui est égal à 83 %. Cependant le catalyseur PT a montré un taux de dégradation plus faible, égal à 58 %. Tandis que le catalyseur BZ a montré un rendement égal à 91%.

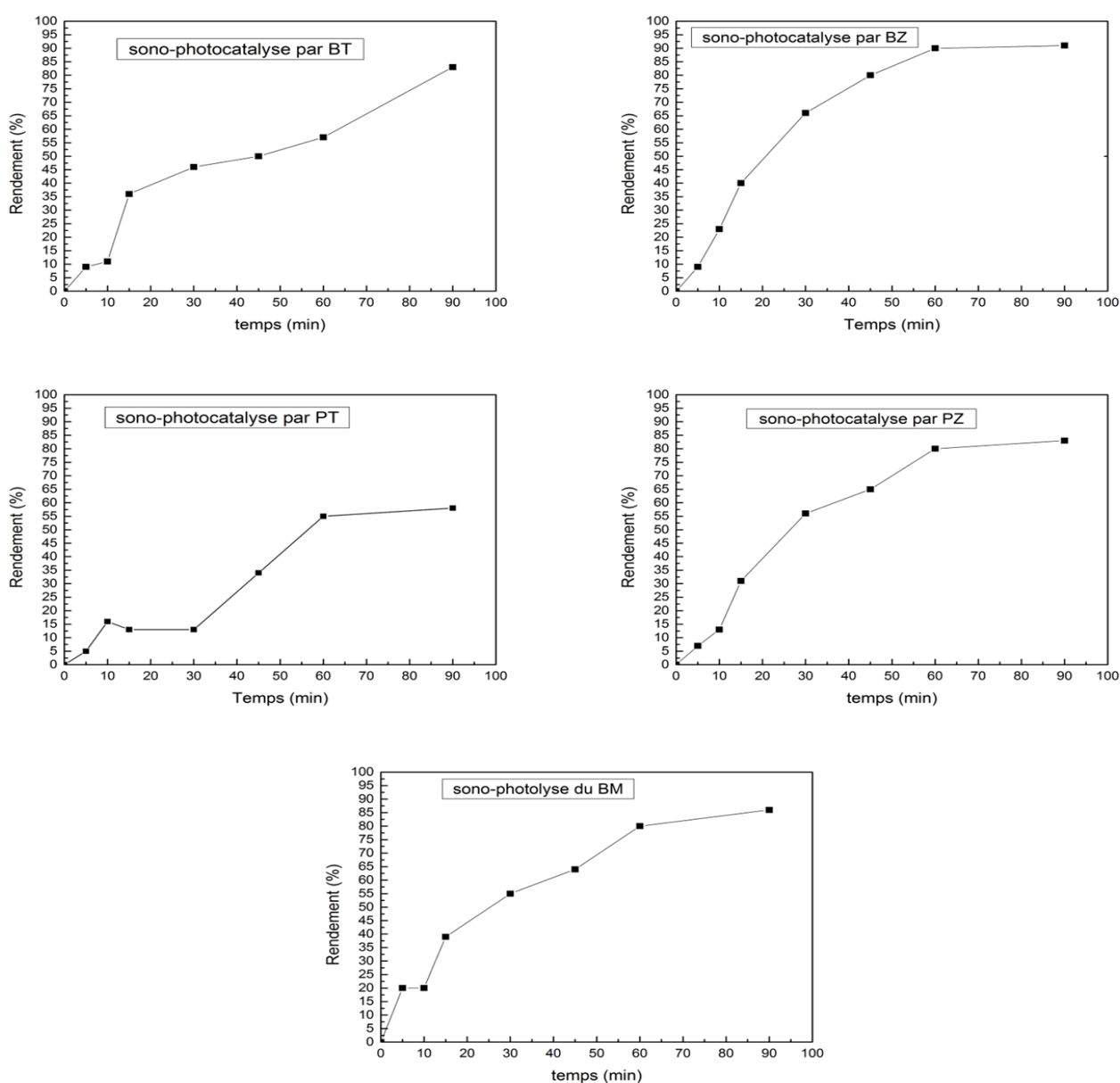


Figure III.4 : Résultats de dégradation du BM par la piézo-photolyse et la piézo-phocatalyse.

III.6 Comparaison entre les différents procédés :

La comparaison des valeurs des taux de dégradation obtenus par photocatalyse sont plus élevées (97 % avec BZ, 88 % avec BT, PT et 85 % avec PZ) par rapport à ceux obtenus par sonocatalyse (58 % avec PZ, 30 % avec PT, 34 % avec BT et 46 %, en présence du BZ), comme illustré sur l'histogramme, présenté sur la figure (III.5).

En revanche, l'ensemble des résultats de la piézo-photocatalyse (Figure III.5), ont montré que les taux de dégradation obtenus sont plus faibles par rapport à ceux obtenus par photocatalyse et plus élevés par rapport à ceux obtenus par piézocatalyse.

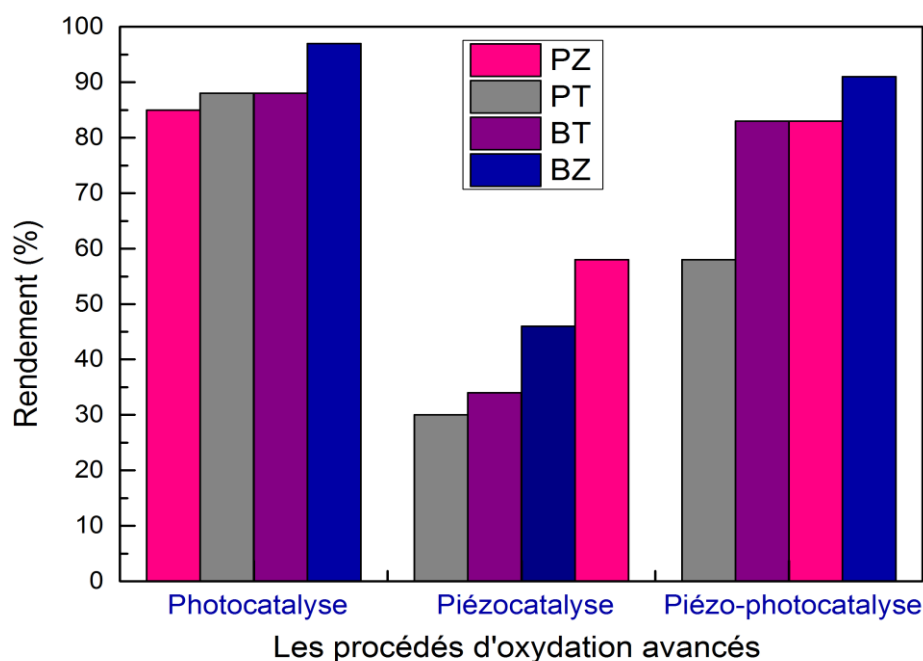


Figure III.5 : Histogramme de comparaison entre les trois procédés en présence des quatre catalyseurs.

Ces résultats peuvent être dus à l'influence de plusieurs facteurs. D'une part : le compromis de la combinaison entre le choix de la fréquence, la puissance du bain à ultra-sons, la longueur d'onde et la puissance de la lampe. D'autre part : l'application du rapport adéquat entre les concentrations des catalyseurs et du colorant qui est relativement petit.

En effet, des études effectuées dans la bibliographie sur la dégradation par le procédé de piézo-photocatalyse ont montré que les rapports choisis entre les concentrations des catalyseurs et celles des colorants, sont beaucoup plus grands, comparés avec ce qui a été adopté pour notre étude. Aussi, la puissance et la fréquence appliquées sont différentes.

Les travaux réalisés par l'équipe de E. Lin,[40], où ils ont utilisé des concentrations de catalyseur de 1g/L de Ba-CaTiO₃ pour 5 ppm du colorant Méthyle orange (MO), en utilisant

une lampe UV-visible de 365 nm et un bain à ultrasons de puissance égale à 50 W et une fréquence de 40 KHz. Ils ont obtenu un taux de dégradation de 100% après 40 min de réaction.

Dans une autre étude réalisée par l'équipe de H. Li, [41]. La concentration du catalyseur utilisée dans ce travail est égale à 1g/L de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{BaTiO}_3$ pour 15 ppm de la Rhodamine B (RhB), en utilisant une lampe UV-visible de longueur d'onde de 365 nm et un bain à ultrasons avec une fréquence de 40 KHz et une puissance de 50 W. Le taux de dégradation obtenu est de l'ordre 88% après 60 min de réaction.

La figure III.6 représente un histogramme de comparaison entre les trois procédés utilisés en se basant sur les taux de dégradations minimales et maximales dans chaque procédé.

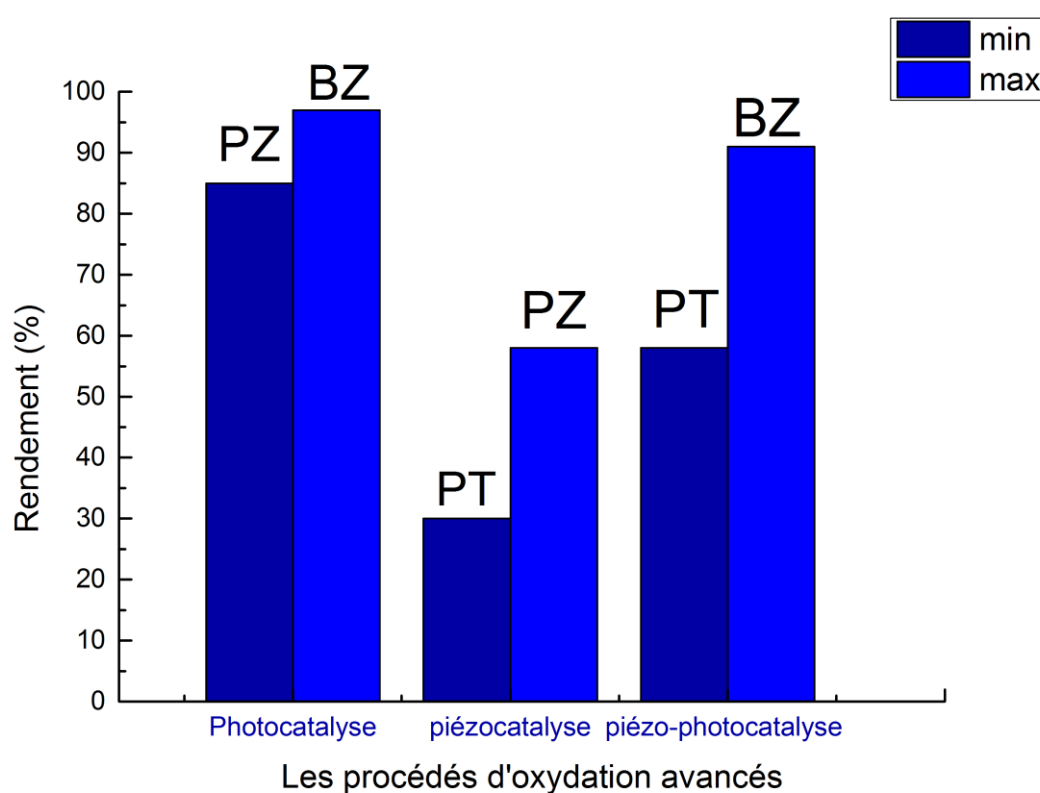


Figure III.6 : Histogramme de la comparaison entre les trois procédés

III.7 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons discuté les résultats de la dégradation du BM par les quatre catalyseurs BT, PT, BZ et PZ sous irradiations ultraviolettes (UV) et vibrations ultrasoniques (US), en utilisant les trois procédés: photocatalyse, sonocatalyse et la piézophotocatalyse. Ces résultats ont montré que :

- ✓ La dégradation du BM par la photolyse a montré un rendement meilleur que celui obtenu par photocatalyse. Ceci peut être expliqué par le fait que le rayonnement UV absorbé par les catalyseurs n'était pas suffisant pour générer des électrons, responsables de la production des espèces oxydées.
- ✓ Les catalyseurs PT, BT et PZ ont donné des taux de dégradation faibles par rapport à la photolyse et la piézo-photolyse. Cependant, seul le BZ a donné un taux de dégradation meilleur pour les deux procédés.
- ✓ Les résultats présentés par le procédé piézocalyse (sonocatalyse) sont insatisfaisant, avec un taux de dégradation maximale de 58%, malgré que ces catalyseurs présentent la propriété piézoélectrique.
- ✓ Les résultats de dégradation du BM par la sonocatalyse ont montrés des taux de dégradations plus élevés que la sonolyse. Ceci est expliqué, par l'existence de l'effet piézoélectrique dans les catalyseurs utilisés.
- ✓ Le procédé piézo-photocatalytique a montré des taux de dégradation plus élevés que la sonocatalyse et un peu plus faible que la photocatalyse. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que nous n'avons pas appliqué le couplage approprié des conditions opératoires de l'irradiation lumineuse (longueur d'onde et puissance de lampe) et celles des vibrations ultrasoniques (fréquences et la puissance). Aussi, une autre cause que nous supposons qui a diminué le taux de dégradation, est la température qui n'a pas dépassé 25°C durant les expériences de piézo-photocatalyse et qui a atteint 29°C dans le procédé de photocatalyse.

**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

Conclusion générale

Dans cette étude, notre contribution a porté sur le test catalytique par des matériaux pérovskites simples à base de plomb et de baryum : BaTiO_3 (BT), BaZrO_3 (BZ), PbTiO_3 (PT) et PbZrO_3 (PZ), déjà élaborés par la voie sol-gel. Afin de montrer les performances de ces catalyseurs dans la dégradation du bleu de méthylène. Nous avons utilisé trois procédés à savoir : la photocatalyse, la piézocatalyse et la piézo-photocatalyse.

Une solution mère du BM de concentration de 15 ppm a été préparée en premier lieu pour réaliser une étude d'adsorption (BM/Catalyseur) pendant 90 min. Les résultats de cette étude ont montré que l'équilibre est atteint après 40 min de réaction.

La photolyse a montré un taux de dégradation plus grand (91%) par rapport aux taux de dégradation obtenus par l'ensemble des catalyseurs (88 % avec BT, PT et 85 % avec PZ) sauf le BZ qui a présenté un rendement de 97 %. Ces résultats peuvent être expliqués par la faible concentration du catalyseur (150 mg/L) par rapport à la concentration du BM qui est égale à 15 ppm.

Le procédé sono-catalytique à montrer des résultats de taux de dégradation meilleurs par rapport à celui de sonolyse, c'est un effet désiré malgré que le taux de dégradation maximale atteint seulement 58%. Ce résultat reste insatisfaisant et peut être expliqué par le mauvais choix des conditions expérimentales (le rapport entre la concentration du catalyseur et la concentration du BM, la puissance et la fréquence des ultra-sons).

Le procédé de piézo- photocatalyse a présenté des taux de dégradation légèrement plus faibles que ceux obtenus par photocatalyse, et avec des taux meilleurs par rapport au procédé sonocatalytique. Ces résultats sont expliqués par le choix inapproprié des conditions expérimentales appliquées.

À partir de l'ensemble des résultats, nous pouvons conclure que les taux de dégradation du BM par les trois procédés, en présence des catalyseurs de type pérovskites, indiquent une bonne performance catalytique, comparés avec les travaux de recherche cités dans la littérature. En effet, dans la présente étude, il s'agit des catalyseurs élaborés avec une méthode simple et sans dopage.

À l'issus des résultats obtenus, la suite de ce travail va porter sur les perspectives suivantes :

- ✓ La variation et l'optimisation des conditions opératoires telles que : la concentration du colorant et de catalyseurs, la fréquence et la puissance des ultra-sons, ainsi que l'amélioration des conditions de couplage pour le procédé de piézophotocatalyse.
- ✓ Utilisation du plan d'expérience dans le but de réaliser une étude complète sur les différents paramètres pouvant augmenter les taux de dégradation.
- ✓ L'utilisation des rayonnements solaire à la place de la lampe dans les procédés photocatalytique et piézo-photocatalytique.
- ✓ Faire des mesures de l'énergie de gap, afin d'étudier les performances photocatalytiques.

Conclusion générale

- ✓ Lancement de la dégradation d'autres molécules tel que : les produits pharmaceutiques par les trois procédés.
- ✓ Travailler avec un bécher thermostatique à double enveloppe pour pouvoir maintenir la température ambiante.
- ✓ Réalisation d'autres analyses pour compléter l'étude catalytique, tel que : la COT et la SAA.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] J. Sarasa, M. Roche, M. Ormad, E. Gimeno, A. Puig, J. Ovelleiro, Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Water Research*, 32 (1998) 2721-2727.
- [2] A. Tor, Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite, *Desalination*, 201 (2006) 267-276.
- [3] X. Wang, X. Gao, M. Li, S. Chen, J. Sheng, J. Yu, Synthesis of flexible BaTiO₃ nanofibers for efficient vibration-driven piezocatalysis, *Ceramics International*, 47 (2021) 25416-25424.
- [4] G. Pirgholi-Givi, Y. Azizian-Kalandaragh, J. Farazin, Comparison of the photocatalytic activity of perovskite structures: Bismuth, barium, and zinc titanate nanostructures for photodegradation of methylene blue from water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 408 (2021) 113104.
- [5] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. Blais, Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants | Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfr, *Rev des Sci l'Eau*, 22 (2009) 535-564pp.
- [6] N.D. Tran, Catalyseurs monométalliques ou bimétalliques à base de Ru et Au pour l'oxydation de composés organiques dans l'eau, in, Université Claude Bernard-Lyon I, 2008.
- [7] F. GUENFOUD, Élimination de deux polluants organiques, l'Ethinylestradiol et le vert de Malachite par des procédés d'oxydation avancée, in, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
- [8] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, in, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [9] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), in, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [10] Z. Liang, C.-F. Yan, S. Rtimi, J. Bandara, Piezoelectric materials for catalytic/photocatalytic removal of pollutants: Recent advances and outlook, *Applied Catalysis B: Environmental*, 241 (2019) 256-269.
- [11] S. Tu, Y. Guo, Y. Zhang, C. Hu, T. Zhang, T. Ma, H. Huang, Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: catalysts classification and modification strategy, reaction mechanism, and practical application, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 2005158.
- [12] J. Lelievre, Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type (A, A')(B) O₃ et (A, A')(B, B') O₃, in, Université de Limoges, 2017.
- [13] A. Meklid, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), in, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [14] F. Benabdallah, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire (1-x) BaTiO₃. 8ZrO₂. 2O₃-xBaO. 7CaO. 3TiO₃/Corrélations structures et propriétés, in, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [15] X. Hou, J. Ren, F. Li, C. Ma, X. Zhang, H. Feng, Research progress of perovskite materials as catalysts, in: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, 2019, pp. 032020.
- [16] N. Boutal, Nouveaux matériaux de type pérovskite simples ou complexes sans plomb, in, Faculté de Chimie, 2017.
- [17] N. ILES, Etude théorique de reconstructions sur les surfaces (001) des perovskites ternaires ABO₃ (A= Sr ou Ba; B= Ti ou Zr), in, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2010.
- [18] T. Hou, F. Cao, M. Li, J. Wang, L. Lv, Harvesting the Vibration Energy with BaTiO₃@ Graphene for the Piezocatalytic Degradation of Methylene Blue, *Journal of Environmental Science and Engineering*, 8 (2020) 84-91.
- [19] M.H. MERAZIG, M.A. BOUTARFAIA, M.M. OMARI, M.C. BOUDAREN, M.B. BOUDINE, Détermination des propriétés diélectriques et piézo-électriques des céramiques: XPbZrO₃-YPbTiO₃-ZPb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5}) O₃.
- [20] P. Manju, M. Ajith, D. Jaiswal-Nagar, Synthesis and characterization of BaZrO₃ nanoparticles by citrate-nitrate sol-gel auto-combustion technique: Systematic study for the formation of dense BaZrO₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (2019) 3756-3767.

Références bibliographiques

- [21] D. Corker, A. Glazer, J. Dec, K. Roleder, R. Whatmore, A re-investigation of the crystal structure of the perovskite PbZrO_3 by X-ray and neutron diffraction, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53 (1997) 135-142.
- [22] J. Tartaj, J. Fernandez, M. Villafuerte-Castrejón, Preparation of PbTiO_3 by seeding-assisted chemical sol-gel, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 479-486.
- [23] B. Abdelkader, Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 (X= Ca, Sr, Pb), in, Thèse de doctorat, Université d'Oran, 2011.
- [24] X. Xu, Z. Wu, L. Xiao, Y. Jia, J. Ma, F. Wang, L. Wang, M. Wang, H. Huang, Strong piezo-electrochemical effect of piezoelectric BaTiO_3 nanofibers for vibration-catalysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 762 (2018) 915-921.
- [25] X. Liu, L. Xiao, Y. Zhang, H. Sun, Significantly enhanced piezo-photocatalytic capability in BaTiO_3 nanowires for degrading organic dye, *Journal of Materiomics*, 6 (2020) 256-262.
- [26] C. Lamis, L. Hazar, Etude de la dégradation du Bleu de méthylène et de la production de l'énergie par le procédé Galvano-Fenton, (2020).
- [27] A.O. Ghamri Nour Elhouda, Dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène par des nanoparticules de NiFe_2O_4 sous une irradiation visible.
- [28] R. Abirami, T.S. Senthil, C.R. Kalaiselvi, Preparation of pure PbTiO_3 and (Ag–Fe) codoped PbTiO_3 perovskite nanoparticles and their enhanced photocatalytic activity, *Solid State Communications*, 327 (2021) 114232.
- [29] M. Nageri, V. Kumar, Manganese-doped BaTiO_3 nanotube arrays for enhanced visible light photocatalytic applications, *Materials Chemistry and Physics*, 213 (2018) 400-405.
- [30] R. Abirami, T.S. Senthil, S. Kalpana, L. Kungumadevi, M. Kang, Hydrothermal synthesis of pure PbTiO_3 and silver doped PbTiO_3 perovskite nanoparticles for enhanced photocatalytic activity, *Materials Letters*, 279 (2020) 128507.
- [31] M. Sharma, R. Vaish, S.M. Ibrahim, Effect of poling condition on piezocatalysis activity of BaTiO_3 -cement composites, *Materials Letters*, 280 (2020) 128583.
- [32] S. Xu, L. Guo, Q. Sun, Z.L. Wang, Piezotronic effect enhanced plasmonic photocatalysis by AuNPs/ BaTiO_3 heterostructures, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1808737.
- [33] O. Amiri, K. Salar, P. Othman, T. Rasul, D. Faiq, M. Saadat, Purification of wastewater by the piezo-catalyst effect of PbTiO_3 nanostructures under ultrasonic vibration, *Journal of Hazardous Materials*, 394 (2020) 122514.
- [34] B. Fu, J. Li, H. Jiang, X. He, Y. Ma, J. Wang, C. Hu, Modulation of electric dipoles inside electrospun $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ core-shell nanofibers for enhanced piezo-photocatalytic degradation of organic pollutants, *Nano Energy*, 93 (2022) 106841.
- [35] Y. Bai, J. Zhao, Y. Li, Z. Lv, K. Lu, Preparation and photocatalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{PbTiO}_3$ fiber composite enhanced by external force induced piezoelectric field, *Journal of the American Ceramic Society*, 102 (2019) 5415-5423.
- [36] Z. Choukchou braham ,Élaboration des matériaux pérovskites, mémoire de master UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM (2021) .
- [37] U.S. Shenoy, H. Bantawal, D.K. Bhat, Band engineering of SrTiO_3 : effect of synthetic technique and site occupancy of doped rhodium, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 27567-27574.
- [38] P. Senthilkumar, D.A. Jency, T. Kavinkumar, D. Dhayanithi, S. Dhanuskodi, M. Umadevi, S. Manivannan, N. Giridharan, V. Thiagarajan, M. Sriramkumar, Built-in electric field assisted photocatalytic dye degradation and photoelectrochemical water splitting of ferroelectric Ce doped BaTiO_3 nanoassemblies, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 12032-12043.
- [39] Y. Feng, L. Ling, Y. Wang, Z. Xu, F. Cao, H. Li, Z. Bian, Engineering spherical lead zirconate titanate to explore the essence of piezo-catalysis, *Nano Energy*, 40 (2017) 481-486.
- [40] E. Lin, J. Wu, N. Qin, B. Yuan, Z. Kang, D. Bao, Enhanced piezocatalytic, photocatalytic and piezo-/photocatalytic performance of diphasic $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ nanowires near a solubility limit, *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 6863-6874.

Références bibliographiques

[41] H. Li, Y. Sang, S. Chang, X. Huang, Y. Zhang, R. Yang, H. Jiang, H. Liu, Z.L. Wang, Enhanced ferroelectric-nanocrystal-based hybrid photocatalysis by ultrasonic-wave-generated piezophototronic effect, *Nano letters*, 15 (2015) 2372-2379.

Résumé :

L'étude réalisée dans le cadre de ce mémoire porte sur l'application de quelques matériaux appartenant à la famille des pérovskites simples de type ABO_3 à base de plomb et de baryum où le site B est occupé par un seul type d'atome. Il s'agit du : $BaTiO_3$ (BT), $BaZrO_3$ (BZ), $PbTiO_3$ (PT) et $PbZrO_3$ (PZ), pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) par trois procédés catalytiques à savoir : la photocatalyse, la piézocatalyse (sonocatalyse) et le couplage entre les deux procédés : la piézo-photocatalyse .Cette dernière fait partie des nouveaux procédés d'oxydation avancés.

Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation du BM, par photocatalyse, atteint son maximum qui est égale à 97%, cependant sa dégradation par piézocatalyse n'a pas dépassé 58% et atteint par piézo-photocatalyse 91%.

Mots clés : pérovskites, piézocatalyse, photo-catalyse, piézo-photocatalyse, bleu de méthylène.

Abstract:

The study carried out within the framework of this thesis concerns the application of some simple perovskite materials type ABO_3 based on lead and barium where the B site is occupied by a single type of atoms such as: $BaTiO_3$ (BT), $BaZrO_3$ (BZ), $PbTiO_3$ (PT) and $PbZrO_3$ (PZ) for the degradation of methylene blue (BM) by three catalytic processes, which are: photocatalysis, piezocatalysis (sonocatalysis) and piezo-photocatalysis : a coupling between the two other process and it is a part of the new advanced oxidation processes.

The results obtained show that the rate of degradation of BM, by photocatalysis, reaches its maximum which is equal to 97%, however its degradation by piezocatalysis did not exceed 58% and reached 91% by piezo-photocatalysis.

Key words: perovskites, piezocatalysis, photo-catalysis, piezo-photocatalysis, methylene blue

المخلص:

تتعلق الدراسة التي أجريت في إطار هذه الأطروحة بتطبيق بعض المواد التي تنتمي إلى عائلة البيروفسكايت البسيطة من النوع ABO_3 التي تحتوي على عناصر الرصاص والباريوم حيث يشغل الموقع B نوعًا واحدًا من الذرات مثل $BaTiO_3$ (BT)، $BaZrO_3$ (BZ)، $PbTiO_3$ (PT)، $PbZrO_3$ (PZ)، لتحليل الميثيلين الأزرق (BM) بواسطة ثلاث عمليات تحفيزية : التحفيز الضوئي، التحفيز الصوتي والاقتران بين العمليتين (التحفيز الصوتي والضوئي) هذه الأخيرة تعتبر واحدة من عمليات الأكسدة المتقدمة الجديدة.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن نسبة تحلل BM عن طريق التحفيز الضوئي يصل إلى الحد الأقصى الذي يساوي 97%، بينما فإن تحلله عن طريق التحفيز الصوتي لم يتجاوز 58% ووصل إليه التحفيز المقترن إلى 91%.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، التحفيز الضوئي، التحفيز الصوتي، الميثيلين الأزرق، التحفيز المقترن.