N° d'ordre : ……FS / UMBB / 2021

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès

Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

Abid Haithem
Koufi Meryem

11 septembre 2021

Thème

Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques d'un Oxyde Mixte $MgTiO_3$

IREKTI Amar	Maitre de conférences A-FS-UMBB	Président
TOUAHRA Fouzia	**Maitre de recherche A-CRAPC**	**Promotrice**
DJEBARRI Baya	Maitre de conférences A-FS-UMBB	Co-Promotrice
DJEBRA Nadia	Maitre de conférences B-FS-UMBB	Examinatrice

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Nous remercions en premier lieu Dieu le tout puissant, seigneur de l'univers de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour achever ce travail.

Nous tenons à exprimer tout nos respects et nos infinies gratitudes à notre promotrice « Mme. Baya DJEBARRI Maitre de Conférences A » pour tous les conseils que vous nous avez prodigués et pour avoir encadré ce travail,

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC)/Division de Chimie Inorganique - à Bou Ismail/Wilaya de Tipasa., sous l'encadrement de Madame TOUAHRA Fouzia Maitre de recherche A, à cette occasion, nous la remercions de nous avoir accueillies au sein de son équipes et d'avoir bien voulu diriger notre travail.

Merci pour votre indéfectible disponibilité, votre rigueur scientifique et la confiance que vous nous avez accordé au cours de l'élaboration de ce mémoire ; merci pour l'acuité de vos critiques et vos conseils éclairés.

Mes vifs remerciements vont aux membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons également à remercier tous les enseignants de département du Chimie qui nous ont assurés une formation solide et nous ont permis d'acquérir des connaissances.

Nous tenons à saisir dans cette occasion et adresser nos profonds remerciements aux nos familles et nos amis pour leurs encouragements.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma tendre Mère et mon cher père : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Vous représentez pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Que Dieu vous garde et vous protège.

A mes frères Mouhamed et Islem.

A mon grand-père.

A toutes mes tantes, oncles, et cousines : Sarah, Imane et Ihsane.

A ma petite : cérine

A mes chères amies,

Un grand merci à mes chères, Khadidja, Imane, Nassima, et spécialement à Djaafri Meriem, et Bouchra pour leurs aide, encouragement et soutien moral et matériel. Ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère pour vous.

A tous mes chers : Khaoula, Hanane, Ilhem, Lilia, Sarah, Ninouche, Manel, Zineb, Maram, Maroua et Hichem.

A tous ceux qui me sens chers et que j'ai omis de citer.

KOUFI Meryem

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mon père, rebbi yerahmou

A ma très chère mère, qui m'a aidé et m'encouragé durant toutes mes études.

A toute la famille, ainsi que tous mes Amis.

A tous ceux qui m'ont soutenu de près et de loin.

ABID Haithem

SOMMAIRES

Listes des figures

Listes des des tableaux

Listes des abréviations

Introduction générale……..……1

Chapitre I : Rappels théoriques 3

I Généralités sur les oxydes mixtes 3

I.1 Les familles des oxydes mixtes 3

I.1.1 Les pérovskites 3

I.1.2 Les spinelles 3

I.1.3 Les pyrochlores 3

I.1.4 Les ruddlessden-popper (multicouches) 3

I.2 Méthodes de préparation des oxydes mixtes 4

I.2.1 Introduction 4

I.2.2 Voie solide 4

I.2.3 Voie liquide 5

I.2.3.1 Le procédé sol-gel 5

I.2.3.2 La méthode de co-précipitation 6

I.2.3.3 La synthèse hydrothermale 6

II Généralités sur les colorants 6

II.1 Introduction 6

II.2 Définition 7

II.3 Types des colorants 7

II.3.1 Colorants naturels 7

II.3.2 Colorants synthétiques 7

II.4 Applications industrielles des colorants 8

II.5 Classifications des colorants 8

II.5.1 Classifications chimiques 8

II.5.1.1 Les colorants anthraquinoniques 8

II.5.1.2 Les colorants indigoïdes 9

II.5.1.3 Les colorants xanthènes 9

II.5.1.4 Les colorants phtalocyanines 9

II.5.1.5 Les colorants nitrosés 10

II.5.1.6 Les colorants dérivés de triphénylméthanes 10
II.5.1.7 Les colorants azoïques 11
II.5.1.7.1 Pigments azoïques 11
II.5.1.7.2 Azoïque de type «Solvant» 12
II.5.1.7.3 Azoïque de types «Disperse» 12
II.5.1.7.4 Colorants mono azoïques avec groupe solubilisant 12
II.5.2 Classification tinctoriale (Technologique ou appellation usuelle) 12
II.5.2.1 Les colorants à mordants 12
II.5.2.2 Les colorants métaliffères 13
II.5.2.3 Les colorants directs 14
II.5.2.4 Les colorants acides (ou colorant anionique) 14
II.5.2.5 Les colorants basiques (ou colorants cationique) 15
II.5.2.6 Les colorants réactifs 15
II.5.2.7 Les colorants plastosolubles 16
II.5.2.8 Les colorants de cuve 16
II.6 Toxicités des colorants 16
II.6.1 Les dangers évidents 16
II.6.1.1 Eutrophisation 16
II.6.1.2 Sous oxygénation 16
II.6.1.3 Couleur, trubidité, odeur 17
II.6.2 Les dangers à long terme 17
II.6.2.1 La persistance 17
II.6.2.2 Bi-accumulation 17
II.6.2.3 Cancer 17
II.6.2.4 Sous-produits de chloration 17
II.7 Procédés de traitement des effluents charges en colorants 18
II.7.1 Traitements physiques 18
II.7.2 Traitements chimiques 18
II.7.3 Traitements biologiques 18
II.8 Orange G (le colorant étudié) 21
II.8.1 Définition 21
II.8.2 Identification du colorant 21
II.8.3 Propriétés physico-chimiques 21

II.8.4 La structure chimique 22
III La photocatalyse 22
III.1 Introduction 22
III.2 Définitions 22
III.3 Principe de la photocatalyse 23
III.3.1 Production de paires électrons/trou 23
III.3.2 Séparations des électrons et des trous 24
III.3.3 Réaction d'oxydation et de réduction 24
III.3.4 Dégradation des molécules organiques 24
III.4 Facteur influençant sur la photocatalyse 24
III.4.1 Masse de photocatalyseur 25
III.4.2 Concentration de polluant 25
III.4.3 PH de solution 25
III.4.4 Température 25
III.4.5 Influencent du flux lumineux 26
III.4.6 Longueur d'onde 26
III.5 Application de la photocatalyse 26
III.6 Avantages et inconvénients des procédés photocatalytiques 26
Chapitre II : Matériaux, Méthodologies et techniques expérimentales 28
Introduction 28
I Les technologies de synthèse de l'oxyde mixte $MgTiO_3$ 28
I.1 Synthèse de la pérovskite $MgTiO_3$ 29
I.2 Le broyage 30
I.3 Calcination 31
I.4 Rebroyage 31
II Méthode de caractérisation 32
II.1 Mesure de la surface spécifique BET 32
II.2 Diffraction des rayons X (DRX) 33
II.3 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) 36
II.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) 37
III Test de la dégradation photocatalytique 38
III.1 Dispositif expérimental 38
III.2 Mode opératoire 39

III.3 Spectroscopie UV-Visible 42
Chapitre III : Résultats et discussions 45
I Introduction 45
II Caractérisation des solides 45
II.1 Caractérisation texturale du solide (surface spécifique et porosité) BET 45
II.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 46
II.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier 46
II.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) 47
III La photo dégradation de l'orange G 48
III.1 Introduction 48
III.2 Analyse de polluant orange G (OG) 48
III.2.1 Balayage spectrale UV-vis 48
III.2.2 Courbe d'étalonnage 49
III.3 Effet de concentration 50
III.4 Effet de pH 52
Conclusion…..…….54
Conclusion générale et perspectives……..……..55
Références Bibliographiques……....57
Annexe : Présentation de l'établissement (CRAPC)…….60

LISTE DES FIGURE

Chapitre I

Figure I.1: La structure de ruddlesde-popper. 4

Figure I.2: Diagramme de synthèse sol-gel. 6

Figure I.3: Structure chimique de l'Anthraquinone. 9

Figure I.4: Structure chimique de l'indigoïde. 9

Figure I.5: Structure chimique du xanthènes. 9

Figure I.6: Structure chimique du colorant phtalocyanines. 10

Figure I.7: Structure chimique du colorant nitrosé. 10

Figure I.8: Structure chimique du colorant (C.I. Triphénylméthane "gentian violet"). 11

Figure I.9: Structure chimique du colorant Azoïque. 11

Figure I.10: Structure chimique du colorant (C.I .Disperse Yellow3). 12

Figure I.11: Structure chimique du colorant (C.I .Mordant). 13

Figure I.12: Structure chimique du colorant (C.I .Acid Blue 158). 13

Figure I.13: Structure chimique du colorant (C.I .Acid Black 60). 14

Figure I.14: Structure chimique du colorant (C.I .Direct Blue 1). 14

Figure I.15: Structure chimique du colorant (C.I .Acid Red 27). 15

Figure I.16: Structure chimique du colorant (C.I .Basic Green 4). 15

Figure I.17: Structure chimique du colorant (C. I. Réactive Blue 4). 16

Figure I.18: Le colorant orange G. 20

Figure I.19: Structure chimique du colorant Acid Orange 10. 21

Figure I.20: Le processus impliqué dans la photo-catalyse. 22

Chapitre II

Figure II.1: Organigramme de l'élaboration du solide MgTiO3. 29

Figure II.2: Pesage de MgO et TiO_2 30

Figure II.3: Le broyage de mélange MgO et TiO_2 31

Figure II.4: Cycles de calcination. 31

Figure II.5: Schéma de l'appareillage de la BET(CRAPC). 34

LISTE DES FIGURE

Figure II.6: Schéma de l'appareillage du diffractomètre BRUKER D8 Advance (CRAPC). .. 36

Figure II.7: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier. 38

Figure II.8: Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage (CRAPC). 39

Figure II.9: Montage du dispositif utilisé pour la photo-dégradation. 40

Figure II.10: Pesage de L'orange G. 40

Figure II.11: Solution mère de l'orange G. 40

Figure II.12: Les solutions diluées de l'OG (10 et 20 ml). 41

Figure II.13: Les solutions diluées de l'OG (30 et 40 ml). 42

Figure II.14: Ajout de l'OG dans le bécher. 43

Figure II.15: Filtration de la solution. 43

Figure II.16: Les solutions dans les tubes à essais appropriés. 43

Figure II.17: Schéma de l'appareillage spectroscopie UV-Visible. 45

Chapitre III

Figure III.1: Diffractogramme RX du solide MgTiO3 (a) ♦MgTiO3, ▽MgO. 48

Figure III.2: Spectre infra-rouge du solide MgTiO3. 49

Figure III.3: MEB des solides MgTiO3. 50

Figure III.4: Balayage spectrale UV-visible d'une solution de l'OG. 51

Figure III.5: Courbe d'étalonnage de l'OG. 52

Figure III.6: Influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo dégradation de OG sur MgTiO3 (pH=8, T= 25 °C). 53

Figure III.7: Influence de pH de la solution du sur l'efficacité de la photo dégradation de OG sur MgTiO3 (C0 = 10 mg/L, T= 25 °C). 55

Figure III.8: Diagramme énergétique de semi-conducteur $MgTiO_3$. 56

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. 7

Tableau I.2: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients. 18

Tableau I.1: Avantages et Inconvénients de la photocatalyse 26

Chapitre II

Tableau II.1: Les réactifs utilisés pour la préparation de l'oxyde. 30

Chapitre III

Tableau III.1: Caractéristiques texturales du solide $MgTiO_3$ 47

LISTE DES ABRIVIATIONS

SC : Semi-conducteur.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

OG : Orange G

T : Température.

pH : Potentiel Hydrogène.

Λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

UV : Spectromètre UV-visible.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

BET : Mesure des surfaces spécifiques (Brunauer, Emmett et Teller).

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

Introduction générale

La science des matériaux est l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la structure et les propriétés des matériaux (la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure). La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés Physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et dans le domaine de la catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes simples et mixtes qui ont un grand intérêt technologique et industriel **[2, 3].**

Durant ces dernières décennies, les scientifiques, les pouvoirs publics ainsi que la société civile ont pris conscience de la menace de la pollution environnementale qui peut mettre en péril toute sorte de vie. L'Algérie se trouve actuellement confrontée aux mêmes types de problèmes environnementaux vécus par les pays industrialisés mais ne dispose pas des mêmes capacités technologiques que ces pays pour la lutte contre la pollution. Néanmoins nos scientifiques tentent de mettre sur pieds des procédés permettant la réduction des degrés de la pollution, ce thème est devenu prioritaire dans la stratégie nationale de la protection de l'environnement.

Un des problèmes qui se pose avec acuité de nos jours est la contamination des ressources en eau qui affecte considérablement la qualité de ces eaux. Il s'agit du résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. A titre d'exemple, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile et dont une partie est rejetée dans la nature représentent un sérieux problème de contamination qu'il faut résoudre. Cette contamination, essentiellement due aux rejets dans les rivières peut nuire tant à la faune qu'à la flore.

Aujourd'hui, face à une sensibilisation mondiale, les rejets sont étroitement contrôlés, et soumis à des réglementations de plus en plus sévères. Les décideurs industriels sont ainsi amenés à développer des procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles **[4].**

L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variables peut constituer une source alternative utilisable surtout dans les pays en voie de développement. En

effet, cette source d'énergie renouvelable est gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre.

Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ses différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

Notre travail de recherche a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photo-catalytique dans le domaine de la rétention d'un colorant (Orange G) en utilisant un catalyseur de type pérovskite irradié par des photons de lumière artificielle.

Dans cet ordre d'idées, le présent mémoire est organisé en trois chapitres :

Le **premier chapitre** de ce mémoire sera consacré à un rappel théorique sur les oxydes mixtes, les méthodes de synthèse des oxydes mixtes, les colorants textiles ainsi que leurs impacts environnementaux. Par la suite nous allons présenter une synthèse bibliographique sur les méthodes de dégradation des polluants.

Dans le **second chapitre**, nous détaillerons en premier lieu la mise au point du protocole choisi pour la synthèse de nanoparticule de type pérovskite $MgTiO_3$ en deuxième lieu les techniques de caractérisation du matériau photo-catalytique à savoir, BET, DRX, FT-IR, MEB et enfin, une description succincte est présentée de l'appareillage du test photo-catalytique utilisé au cours de cette étude.

Quant au **troisième chapitre** portera sur les résultats de caractérisation de l'échantillon et ceux de l'élimination photo-catalytique sur pérovskite du colorant Orange G, en examinant l'influence de la concentration initiale du polluant, pH de la solution de polluant.

En **conclusion générale**, un résumé sera présenté sur les principaux résultats obtenus dans le cadre de notre travail, suivie de proposition de perspectives à envisager pour la présente étude.

Chapitre I

Rappels théoriques

I Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes des métaux sont des phases solides homogènes comportant un ou plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entrainent la variation des propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la surface spécifique induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique et catalytique de ces matériaux.

I.1 Les familles des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles.

I.1.1 Les pérovskites

Des oxydes de formule ABO_3 ou A est un gros cation (Lanthanide) et B est un petit cation d'un métal de transition (Ni, Co, Mn …..).

I.1.2 Les spinelles

Des oxydes de formule AB_2O_4 ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formés des cations A^{2+} et B^3 (cas de Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{4+} et B^{2+} (cas des $MnCo_2O$).

I.1.3 Les pyrochlores

De formule $A_2B_2O_7$ ou A est un cation au degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

I.1.4 Les ruddlessden-popper (multicouches)

Les phases Ruddlesden-popper (R-P), de formule $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (Figure I.1) ont une structure dérivée de la pérovskite qui peut être décrite comme l'empilement de n couche pérovskite consécutives $(ABO_3)_n$ alternant avec un feuillet (AO), de structure type NaCl.

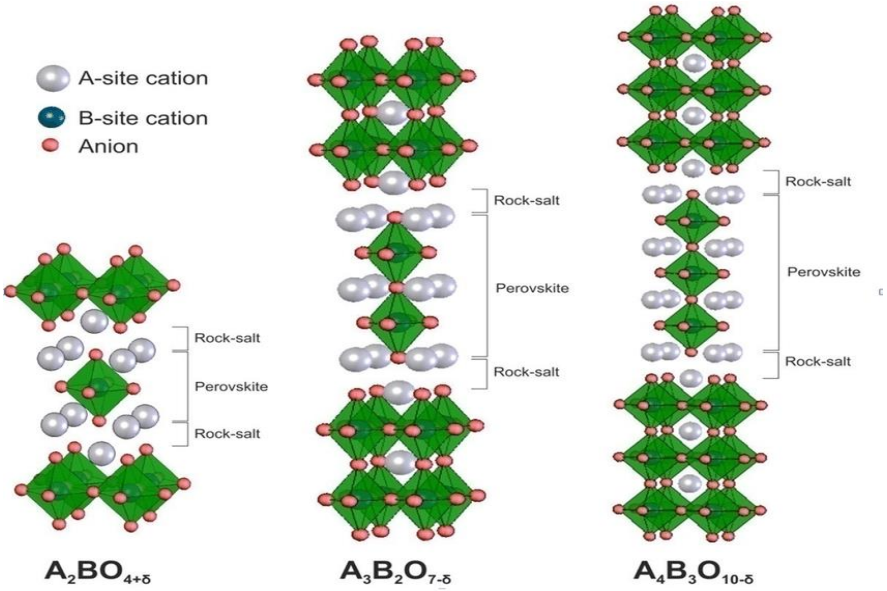

Figure I.1: La structure de-ruddlesden-popper**.**

I.2 Méthodes de préparation des oxydes mixtes

I.2.1 Introduction

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, l'hydrolyse de flamme, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie solide,….etc. Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les 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. [5].

I.2.2 Voie solide

La méthode la plus courante de préparation d'un matériau solide est la réaction des composants des matériaux à l'état solide à des températures élevées. La connaissance du diagramme de phase est généralement utile pour fixer la composition souhaitée et les conditions de synthèse.

Deux étapes sont essentielles dans ce type de synthèse [6,7]

- **La germination** : c'est-à-dire la création d'une nouvelle phase, formée à partir de deux particules solides.
- **La propagation** : de la réaction ou diffusion de matière à travers cette nouvelle phase.

I.2.3 Voie liquide

La synthèse par voie liquide est très développée dans les laboratoires. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseurs à décomposer.
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

I.2.3.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol gel, bien connu depuis 1864 par Graham n'a eu un essor important que depuis 1971 ou plusieurs auteurs ont montré que la méthode sol gel ouvre la porte à la préparation pratiquement de toutes sortes d'oxydes complexes, à condition que soit maitrisée la chimie du mélange des précurseurs [8]. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente :

- la pureté chimique des matériaux obtenus,
- la synthèse de poudres très fines,
- des méthodes de mise en forme variées, dont l'élaboration de couches minces.

La méthode met en œuvre deux étapes distinctes détaillées (Figure I.2). Les matières premières sont des alkoxydes (organométalliques) de formule générale M(OR)n où M est le métal et R le groupe alkyl. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont :

1. la nature du métal (coordinence, charge)
2. la nature du solvant
3. la nature de l'atmosphère réactionnelle
4. la température de réaction
5. le temps de réaction.

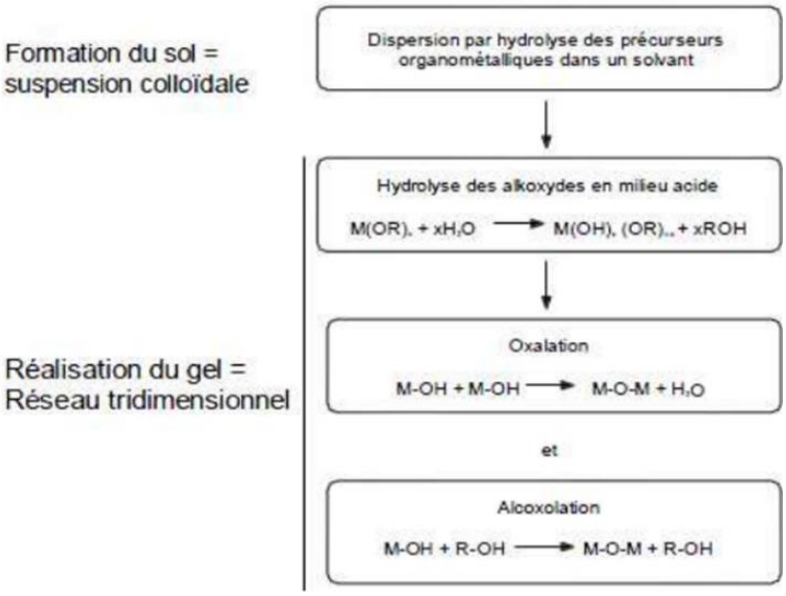

Figure I.2: Diagramme de synthèse sol-gel.

I.2.3.2 La méthode de co-précipitation

La co-précipitation est l'une des techniques les plus utilisées dans la synthèse des oxydes mixtes. Les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées.

I.2.3.3 La synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir des solutions [8 ,9]. Les techniques hydrothermales sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates (zéolites).

II Généralités sur les colorants

II.1 Introduction

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [10,11]. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des

organismes vivants. Les utilisations, les classifications et les principales propriétés des colorants sont présentées. Les toxicités et les dangers environnementaux des colorants ainsi que les méthodes de traitement des effluents chargés en colorants sont également détaillées.

II.2 Définition

Les colorants sont des substances qui, par leurs propriétés physico-chimiques peuvent être utilisés pour la coloration. Cette coloration est généralement obtenue par des matières colorantes d'origine artificielle et des pigments minéraux, quelques fois aussi par des colorants naturels (d'origine animale, végétale ou de synthèse chimique ou biochimique).

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH2)
Nitrosos (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=c=o)	Amine tertiaire (-NR2)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO2)	Alkoxyl (OOR)

II.3 Types des colorants

Il existe deux types de colorants : naturels et synthétiques

II.3.1 Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, ou des insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau [12].

II.3.2 Colorants synthétiques

Le premier colorant de synthèse a été obtenu par William Henry Perkin en 1856, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria,

découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). L'industrie des colorants synthétiques était alors née [13, 14,15].

II.4 Applications industrielles des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [14,16].

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical…).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques….
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

II.5 Classifications des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

II.5.1 Classifications chimiques

Les colorants sont classés selon leur structure chimique. Cette classification repose sur la nature du groupe chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule.

II.5.1.1 Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont les plus utilisés après les colorants azoïques. Ils conduisent à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière, par le groupe chromophore et de vivacité des coloris, (Figure I.3).

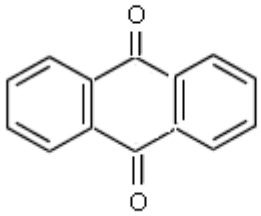

Figure II.3: Structure chimique de l'Anthraquinone.

II.5.1.2 Les colorants indigoïdes

Ils sont utilisés pour la teinture des textiles et sont également appelés "vat pigment" ou "pigments de cuve". Ces colorants se caractérisent par une solidité à la lumière est très moyenne, (Figure I.4)

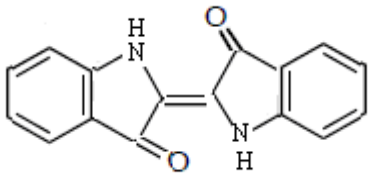

Figure II.4: Structure chimique de l'indigoïde.

II.5.1.3 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine et l'éosine (usage médical), sont dotés d'une intense fluorescence, (Figure I.5).

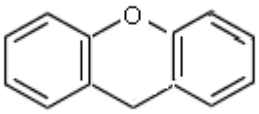

Figure II.5: Structure chimique du xanthènes.

II.5.1.4 Les colorants phtalocyanines

Les colorants phtalocyanines ont une structure complexe. Ils sont formés à partir de quatre groupements phtalimides et d'un atome de métal (exemple le cuivre). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). On les trouve dans les couleurs bleu- turquoise et vert vif, (Figure I.6).

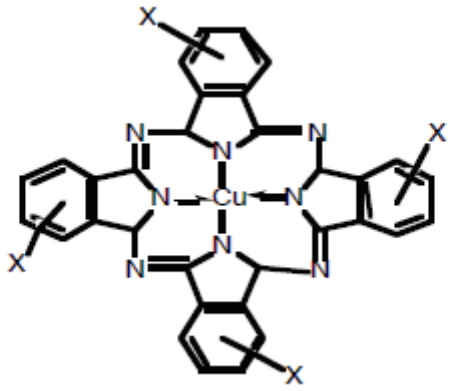

Figure II.6: Structure chimique du colorant phtalocyanines.

II.5.1.5 Les colorants nitrosés

Les colorants nitrosés, dont certains ont la diphénylamine comme structure de base. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré, lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho et d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé), (Figure I.7).

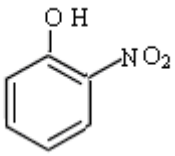

Figure II.7: Structure chimique du colorant nitrosé.

II.5.1.6 Les colorants dérivés de triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières, textiles et pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les carbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes, essentiellement des colorants basiques (vert malachite, cristal violet, etc.) et des colorants acides. Ces derniers sont obtenus par sulfonation d'un colorant basique, (Figure I.8).

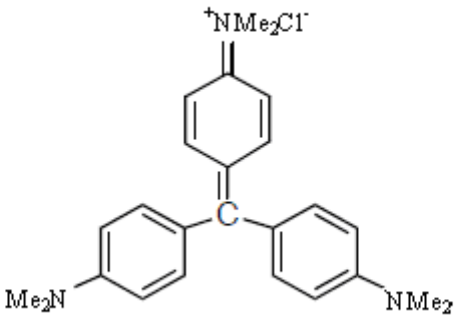

Figure II.8: Structure chimique du colorant (C.I. Triphénylméthane "gentian violet").

II.5.1.7 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, ainsi que les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation. Ils sont caractérisés par un ou plusieurs groupements chromophores azo (-N=N-), permettant l'association d'amines aromatiques ou molécules aromatiques hydroxylées.

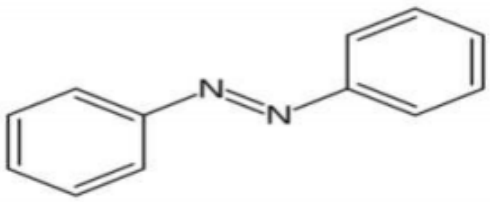

Figure II.9: Structure chimique du colorant Azoïque.

Les groupes suivants comprennent aussi les colorants azoïques:

II.5.1.7.1 Pigments azoïques

A la différence des colorants, les pigments sont insolubles dans l'eau. Ils sont surtout utilisés dans les plastiques, les encres et les peintures. Ils comprennent aussi les azoïques du β-naphtol et les dérivés du naphtol utilisées comme colorants textiles.

II.5.1.7.2 Azoïque de type «Solvant»

Ces composés azoïques sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants. Ils sont principalement utilisés pour colorer les huiles et les graisses, les vernis, les cires, les solvants et les produits cosmétiques.

II.5.1.7.3 Azoïque de types «Disperse»

Ils sont très utilisés comme colorants textiles et comprennent les allergènes les plus souvent incriminés dans l'exploration des eczémas de contact (colorants textiles) par test épi cutané (Disperse Blue 106, Disperse Blue124, Disperse Red 1, Disperse Yellow3), (Figure I.10).

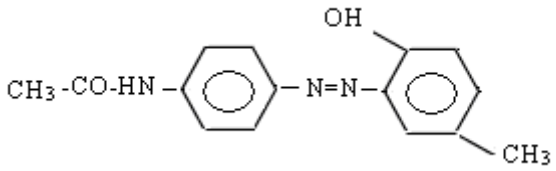

Figure II.10: Structure chimique du colorant (C.I .Disperse Yellow3).

II.5.1.7.4 Colorants mono azoïques avec groupe solubilisant

Ils comprennent, entre autres les mono azoïques pyrazolés dont la tartrazine (Acid Yellow23), colorants alimentaires, médicamenteux et cosmétiques.

II.5.2 Classification tinctoriale (Technologique ou appellation usuelle)

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [17].

II.5.2.1 Les colorants à mordants

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile, (Figure I.11).

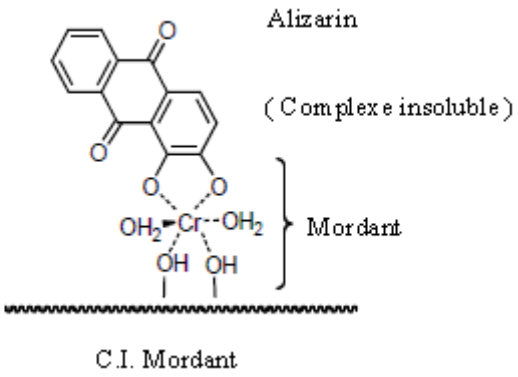

Figure II.11 : Structure chimique du colorant (C.I .Mordant).

II.5.2.2 Les colorants métaliffères

Les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides. L'atome métallique peut être associé :

A) À une molécule de colorant (Complexe métallifère 1/1) (Figure I.12).

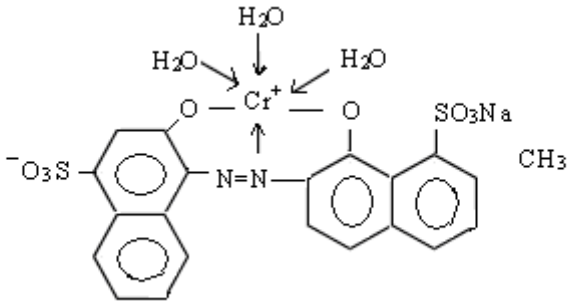

Figure II.12: Structure chimique du colorant (C.I .Acid Blue 158).

B) À deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) : (Figure I.13).

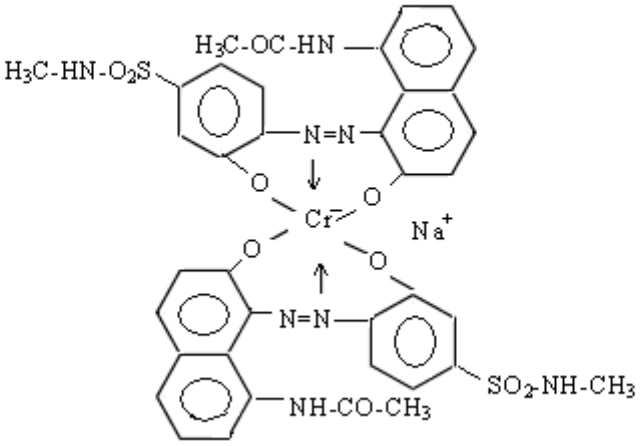

Figure II.13: Structure chimique du colorant (C.I .Acid Black 60).

II.5.2.3 Les colorants directs

Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques). Les principaux avantages de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité quand ils sont imbibés, (Figure I.14).

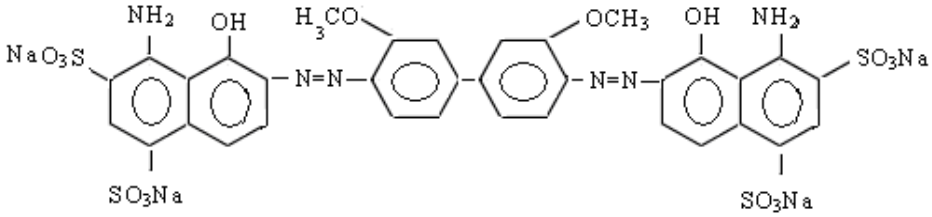

Figure II.14: Structure chimique du colorant (C.I .Direct Blue 1).

II.5.2.4 Les colorants acides (ou colorant anionique)

Les colorants acides (ou plutôt anioniques) se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium. Ces colorants permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamides) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours. Ils ont été utilisés pour teindre la laine. (Figure I.15).

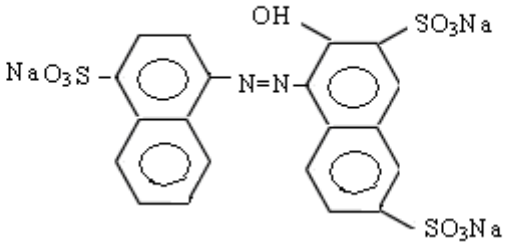

Figure II.15: Structure chimique du colorant (C.I .Acid Red 27).

II.5.2.5 Les colorants basiques (ou colorants cationique)

Les colorants cationiques (ou basiques) se présentent le plus souvent sous forme de chlorures ou de sulfates, ce sont des cations colorés solubles dans les solvants organiques et les alcools, ils résistent mal à l'action de la lumière. Ils ont été employés pour teindre le cuir, le papier, les plastiques etc. (Figure I.16).

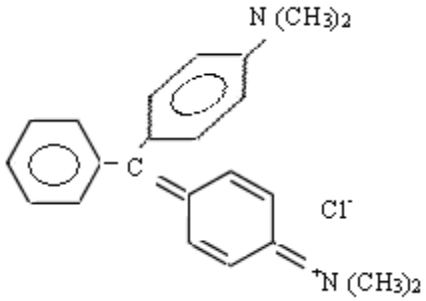

Figure II.16: Structure chimique du colorant (C.I .Basic Green 4).

II.5.2.6 Les colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines (Figure I.17). Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

Par réaction:

- Soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :

Colorant-Y + HO-Cellulose → Cellulose-O- Colorant + HY

- Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :

Colorant- X + H2N-Laine → Colorant-HN- Laine + HX

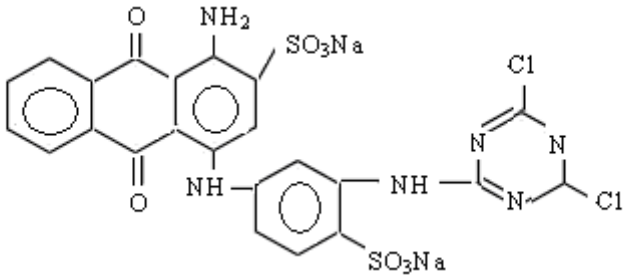

Figure II.17: Structure chimique du colorant (C. I. Réactive Blue 4).

II.5.2.7 Les colorants plastosolubles

Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinonique et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide, d'où leur dénomination de plastosolubles.

II.5.2.8 Les colorants de cuve

Ces colorants insolubles appliqués sous forme soluble réduite puis ré-oxydé en forme insoluble après absorption par les fibres. Les principales classes des colorants de cuve sont anthraquinone et indigoïde.

II.6 Toxicités des colorants

II.6.1 Les dangers évidents

II.6.1.1 Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduite à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [18].

II.6.1.2 Sous oxygénation

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

II.6.1.3 Couleur, trubidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [18]. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [18].

II.6.2 Les dangers à long terme

II.6.2.1 La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [18] :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

II.6.2.2 Bi-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [18].

II.6.2.3 Cancer

La plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [18].

II.6.2.4 Sous-produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [10] pouvant atteindre plusieurs centaines de

µg L^{-1}. Les Sous-produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [19, 20].

II.7 Procédés de traitement des effluents charges en colorants

Il existe un grand nombre de techniques applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des colorants présents dans les effluents industriels. Les principales techniques [18] sont :

II.7.1 Traitements physiques

- Adsorption (sur charbon actif),
- Procédés de séparation membranaire (osmose inverse, Nanofiltration (NF), Ultrafiltration (UF), Microfiltration (MF)).
- Incinération.

II.7.2 Traitements chimiques

- Coagulation et floculation, Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que Nao Cl, H_2O_2),
- Réduction ($Na_2S_2O_4$),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

II.7.3 Traitements biologiques

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Tableau II.2: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.

Technologie	**Exemples**	**Avantages**	**Inconvénients**
	Alun, Chaux, FeCl3,	-Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaire -Fonctionnement onéreux

Coagulation/ Floculation	Polyélectrolytes.		-Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur Membranes	Osmose inverse, Nanofilration, Microfiltration, Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur	-Investissement important -Sélectif - Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
		-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la coloration -Décoloration rapide et	-Investissements et coûts de fonctionnement très élevés

Oxydation chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	efficace - Opération simple -Oxydant puissant	- Efficacité limitée pour certains colorants - Produits d'oxydation inconnus - Coûts élevé - Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes cancérigènes)
Réduction Chimique	Chlorure d'étain, hydrosulphite	-Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques
Procédés Biologiques	Aérobie Anaérobie	-Approprié pour les colorants Insolubles -Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable Grandes quantités de boue générée -Besoins énergétiques importants -Produits de dégradation inconnus

II.8 Orange G (le colorant étudié)

II.8.1 Définition

L'orange G est un colorant azoïque synthétique utilisé en histologie.

Figure II.18: Le colorant orange G.

II.8.2 Identification du colorant

- Code du produit : 16230 [21]
- Numéro CAS : [1936-15-8].
- Nom du produit : Orange acide (A. O. 10) [21], ou orange gelb [22]
- produit de : Sigma Aldrich

II.8.3 Propriétés physico-chimiques

- Forme : Solide
- Couleur : Orange
- Formule chimique : C16H10N2Na2O7S2
- Masse moléculaire : 452,37 g/mol
- Classe : Colorant mono azoïque
- Stabilité : colorant anionique stable.

II.8.4 La structure chimique

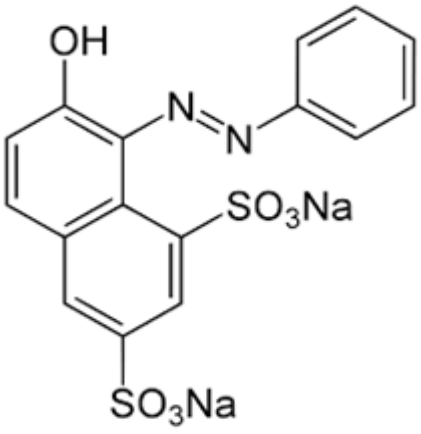

Figure II.19: Structure chimique du colorant Acid Orange 10.

III La photocatalyse

III.1 Introduction

La photo catalyse est une technologie d'oxydation avancée émergente qui trouve de nombreux domaines d'application. Elle a été découverte avant les années quatre-vingt. Les travaux de Honda-Fujishima apparus en 1980 sur la décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode à base de dioxyde de titane (TiO_2) ont en propulsé l'essor [23]. La photo catalyse a très vite été étudiée pour la dégradation des polluants organiques (les acides carboxyliques, les composés aromatique, les composés chlorés et soufres, les pesticides et les colorants et inorganique, les métaux, les nitrites et les cyanures) dans les conditions de température ambiante [24].

La photo catalyse peut-être considérée comme une réaction d'oxydoréduction faisant appel à un transfert d'électron induit par activation d'un semi-conducteur par la lumière.

III.2 Définitions

La photo catalyse hétérogène implique la photo excitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Elle peut être décrite comme la catalyse d'une réaction photochimique et met en jeu une interface solide/gaz ou solide/liquide [25]

C'est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Les photo-catalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. L'efficacité de la dégradation par photochimie

est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés : TiO_2, ZnO et CdS [26].

III.3 Principe de la photocatalyse

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (SC) par un rayonnement lumineux, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (Figure III.1), 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. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O, OH^-) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles •OH [27].

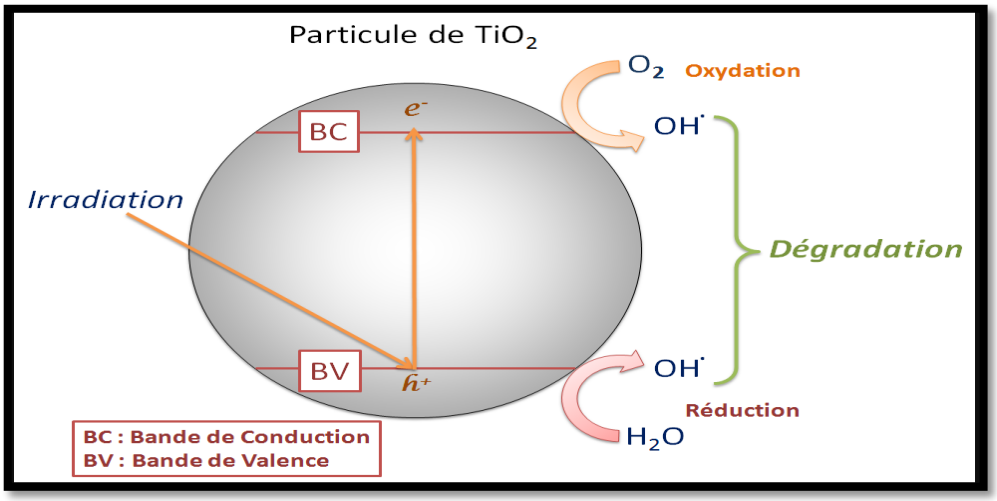

Figure III.20: Le processus impliqué dans la photo-catalyse.

On peut schématiser le processus en quatre (04) étapes successives :

III.3.1 Production de paires électrons/trou

Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et les bandes de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction notée(BC), laissant un trou dans la bande de valence noté h+ (BV). Il y a alors création d'un site d'oxydation appelé trou positif (h+) au niveau de la bande de valence et d'un site de réduction avec libération d'un électron (e-) dans la bande de conduction (réaction 1) [28].

$$SC + h\nu \rightarrow e^{-}(BC) + h^{+}(BV) \quad (1)$$

III.3.2 Séparations des électrons et des trous

La durée de vie des paires (e-/h+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction 2).

$$e^{-}(BC) + h^{+}(BV) \rightarrow \text{Chaleur} \quad (2)$$

Pour que la photo catalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison des charges.

III.3.3 Réaction d'oxydation et de réduction

Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction avec des accepteurs tels que le dioxygène peut réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion super oxyde radicalaire $O_2^{\bullet-}$ (équation 2) [28]. La réaction (3) limite la recombinaison des charges.

$$e^{-}(BC) + O_2 \rightarrow O^{\bullet-}_2 \quad (3)$$

D'autre part, les trous positifs (h^+) sont capables d'oxyder H_2O en radical $OH^{\bullet}$ (équation 4), ainsi que les polluants P en $P^{\bullet}$ (équation 5) [29]

$$H_2O + h^{+}(BV) \rightarrow OH^{\bullet} + H^{+} \quad (4)$$

$$P + h^{+}(BV) \rightarrow P^{\bullet} \quad (5)$$

III.3.4 Dégradation des molécules organiques

Les $OH^{\bullet}$ et $O^{2\bullet}$ formés sont des radicaux très oxydants et peuvent décomposer des composés tels que les colorants selon l'équation (6) [29]:

$$OH^{\bullet} + \text{Polluant} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (6)$$

L'eau et le dioxyde de carbone sont les produits finaux [29].

Le composé qui assure la fonction de transfert photon → espèce chimique est le photo catalyseur semi-conducteur : il absorbe le photon, ce qui crée une paire électron-trou.

Ces porteurs de charges sont utilisés par la suite dans les réactions de formation des espèces chimiques. Le band-gap des oxydes de couleur blanche se situe dans le domaine ultraviolet, alors que celui des pérovskites qui se situe dans le domaine visible.

III.4 Facteur influençant sur la photocatalyse

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photo catalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux du

photo catalyseur. Dans cette section, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytique.

III.4.1 Masse de photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photoréacteur [30].

III.4.2 Concentration de polluant

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface.

III.4.3 PH de solution

Dans une photo-catalyse hétérogène, le pH est l'un des facteurs de fonctionnement qui influe sur le rendement de processus photo-catalytique [31]. En fonction de la charge de surface du photo-catalyseur et de la nature du composé organique, le pH est considéré comme un paramètre très complexe.

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle, s'appelle Point de Zéro Charge (pHPZC).

III.4.4 Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement [32]. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du procédé de photocatalyse dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photocatalyse par comparaison avec

d’autres procédés [32]. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d’activation (5-20 kJ mol-1) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires [33].

III.4.5 Influencent du flux lumineux

Plusieurs auteurs [34, 35] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l’activation du processus catalytique.

III.4.6 Longueur d’onde

Les variations de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la longueur d’onde suivent la même allure que le spectre d’absorption du photocatalyseur, avec le seuil fixé par l’énergie de sa bande interdite, la phase cristalline et tout état de modifications de photocatalyseur.

III.5 Application de la photocatalyse

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse trouve plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple, l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NOx) qui provoquent des pluies acides, l’élimination des odeurs, l’application dans les revêtements autonettoyants de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.). La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer, la production d’hydrogène et la synthèse de composés organiques [36].
Dans d’autres cas, la photo-activité du TiO2 joue un rôle positif, par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries, etc.

Pour toutes ces applications, la technologie photocatalytique peut être l’objet de développement industriel [37].

III.6 Avantages et inconvénients des procédés photocatalytiques

Comme tout procédé de traitement de la pollution, la photocatalyse admet des avantages et des inconvénients. Ces derniers sont résumés dans le (Tableau I.3).

Tableau III.3: Avantages et Inconvénients de la photocatalyse [38].

Avantages	**Inconvénients**
- Minimise les rejets secondaires car c'est un procédé d'oxydation qui permet d'obtenir une excellente minéralisation des polluants. -Dégradation de plusieurs produits organiques non biodégradables. -Production des sous-produits biodégradables et moins toxiques que le produit mère.	- Son application reste limitée à des débits et des concentrations en polluants plutôt faibles. - La formation d'intermédiaires réactionnels qui peuvent être plus néfastes que les composés de départ. -Les UV qui ne représente que 3 à 5 % des irradiations solaires.

Chapitre II

Matériaux, Méthodologies et techniques expérimentales

Introduction

Un grand intérêt est accordé à l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés fonctionnelles spécifiques avec des propriétés morphologiques modulables selon l'application catalytique envisagée, tels que la surface spécifique, la porosité, la taille et la forme des particules ainsi que d'autres propriétés physico-chimiques telles que : la nature acido-basique, redox, etc. De ce fait le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées.

Dans ce présent chapitre, nous détaillerons en premier lieu la mise au point du protocole choisi pour la synthèse de nanoparticule $MgTiO_3$, en deuxième lieu les techniques de caractérisation du matériau photo-catalytique et enfin, une description succincte est présentée de l'appareillage du test photo-catalytique utilisé au cours de cette étude.

I Les technologies de synthèse de l'oxyde mixte $MgTiO_3$

Dans ce travail, nous avons utilisé la procédure de synthèse à l'état solide décrite dans le chapitre bibliographie à partir d'un mélange stœchiométrique de TiO_2 et MgO pour l'élaboration du solide $MgTiO_3$. Cette méthode est la plus classique et très utilisé dans la chimie des solides. 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 des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. Les différentes étapes sont résumées sur l'organigramme suivant (Figure II.1).

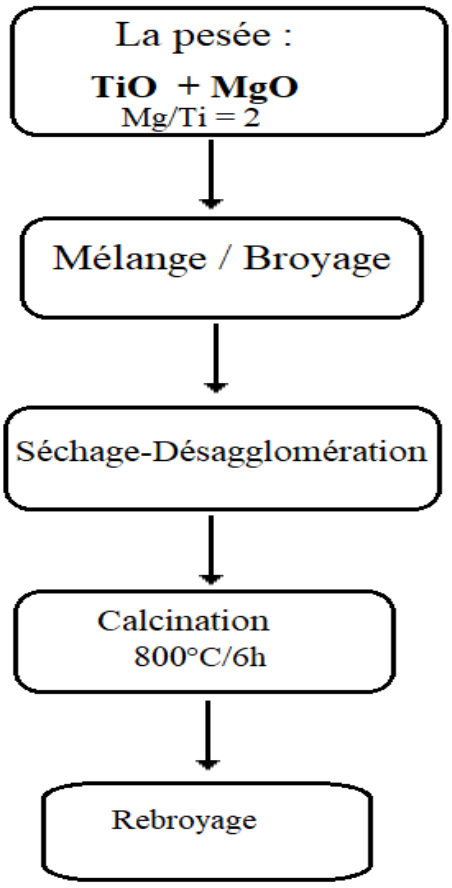

Figure I.1: Organigramme de l'élaboration du solide $MgTiO_3$.

I.1 Synthèse de la pérovskite $MgTiO_3$

L'objectif de cette étude est la synthétise du solide de type spinelle Mg_2TiO_4, après caractérisation par diffraction aux rayons X, nous nous sommes rendu compte que nous avons obtenu le système $MgTiO_3$ pérovskite et MgO. Nous essayerons d'expliquer ce phénomène par un mécanisme.

- **Les réactifs utilisés**

Les réactifs utilisés pour synthétiser le solide de type spinelle Mg_2TiO_4 sont donnés sur le tableau II.1 ci-dessous :

Tableau I.1: Les réactifs utilisés pour la préparation de l'oxyde.

Réactifs	Formule Chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mole)	Etat Physique	Degré de pureté (%)
Oxyde de Titane	TiO_2	MERCK	79.9	Solide	99
Oxyde de Magnésium	MgO	Fluka	40.31	Solide	98

- **Préparation de l'oxyde Mg_2TiO_4**

- On pèse 3.07g d'oxyde de magnésium (MgO) à l'aide d'une balance et 3.01g d'oxyde de Titane (TiO_2) (Figure II.2).

Figure I.2: Pesage de MgO et TiO_2.

I.2 Le broyage

Le broyage est l'une des étapes essentielles du cycle de préparation des solides par la méthode oxyde/oxyde. Cette opération permet l'homogénéisation de la préparation et la modification de la distribution granulométrique. Les propriétés finales du matériau synthétisé dépendent essentiellement de l'étape de broyage.

Figure II.3: Le broyage de mélange MgO et TiO_2.

I.3 Calcination

La calcination consiste à faire subir au mélange de poudres un cycle thermique. Cette opération a pour objectif de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on veut maîtriser sa nature cristalline et sa réactivité [39]. Au cours de la calcination, les poudres vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide et former la phase cristalline recherchée. La figure II.4. ci-dessous représente les cycles de calcination du matériau.

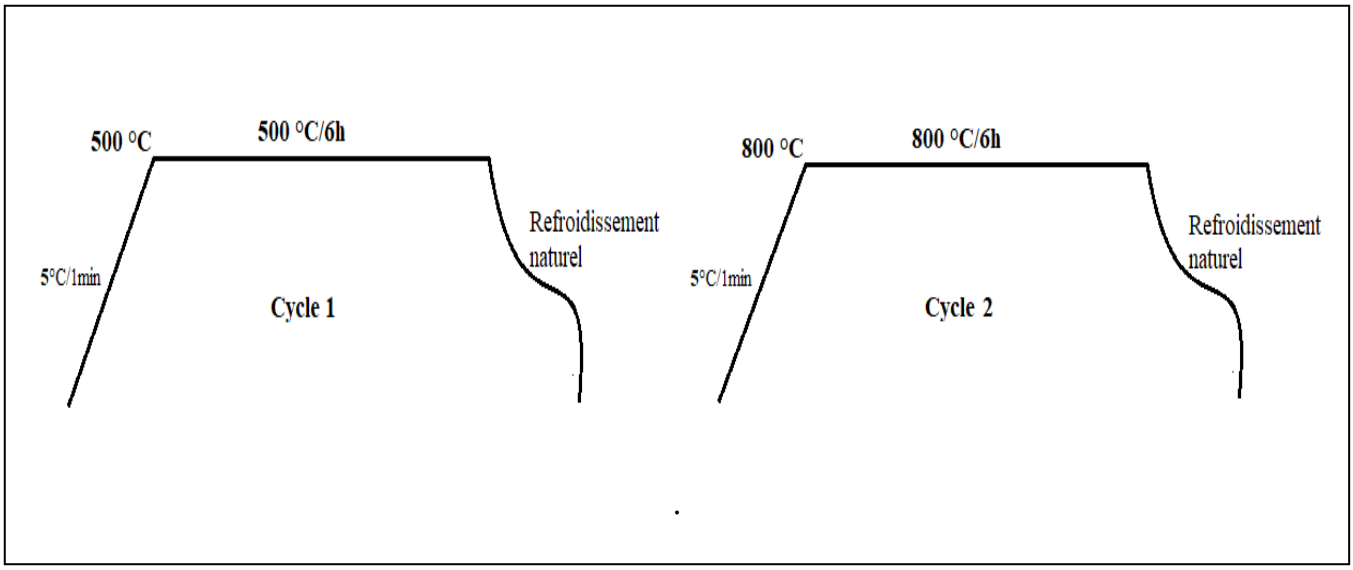

Figure I.4: Cycles de calcination.

I.4 Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de diminuer la taille des grains, l'homogénéiser et augmenter sa réactivité.

Nous essayons d'expliquer le phénomène qui pourrait être à l'origine de changement de la structure du matériau par les réactions chimiques suivante:

$$2MgO + TiO_2 \rightarrow (1 - x)MgTiO_3 + (0.5x)MgTi_2O_5 + (0.5x)MgO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MgTiO_3 + MgO$$

(Eq.1)

Après réaction d'un mélange de MgO et TiO_2 (2: 1) les phases $MgTiO_3$ et MgO sont observés conjointement avec la phase $MgTiO_3$ majoritaire. Quant à la phase intermédiaire $MgTi_2O_5$ a également été signalée par d'autres chercheurs lorsque les oxydes sont mis à réagir dans des rapports molaires (1:1) [39,40, 41]. La réaction (Eq. 1) indique qu'un excès de MgO pourrait faciliter la formation du solide $MgTi_2O_5$ et par la suite la conversion de cette phase en solide $MgTiO_3$.

II Méthode de caractérisation

L'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux catalytiques est impérative pour obtenir des données sur la dimension des pores, la surface spécifique, la morphologie, la composition et surtout sur la structure et l'évolution de la phase active au cours de la réaction.

Dans cette partie, nous décrirons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de notre solide telles que: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la mesure des surfaces spécifiques (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1 Mesure de la surface spécifique BET

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (-196 °C) est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores.

La surface spécifique (exprimée en $m^2.g^{-1}$) représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule.

La surface spécifique de notre catalyseur est mesurée par la méthode BET. Cette méthode a été développée par Brunauer, Emmett et Teller dans les années 1938 [42,43]. Cette technologie (Figure II.5) est caractérisée par l'adsorption de gaz inerte à une température de liquéfaction, sur le catalyseur. La surface du catalyseur est ensuite calculée à partir des formules classiques de Brunauer, Emmett et Teller. L'azote a été utilisé comme gaz inerte. La quantité d'azote physisorbée à la température de l'azote liquide (-196 °C) à la surface du solide est mesurée en fonction de la pression.

La surface spécifique des solides est déterminée a partir de la partie linéaire de la courbe BET

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m .c} + \frac{C-1}{V_m . C} \cdot \frac{P}{P_0} \qquad \textbf{(Eq.2)}$$

Avec :

P: Pression d'adsorption à l'équilibre.

P_0: Pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption.

V : Volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre.

V_m : Volume du gaz adsorbé pour former une couche mono-moléculaire.

C : Constante reliée au gaz adsorbé.

La surface spécifique (S_{BET}) peut alors être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$S_{BET}\,(m^2/g) = N_m . \sigma_0 \qquad \textbf{(Eq.3)}$$

σ_0: La surface occupée par une molécule d'adsorbat (162 Å à -196°C pour l'azote)

N_m: Correspond aux nombres de molécules d'azote déterminées par l'équation :

$$N_m = \frac{V_m}{22400} . N \qquad \textbf{(Eq.4)}$$

N : Nombre d'Avogadro (6,0024.10^{-23}g/mol)

V_m: Volume occupé par une mole de gaz exprimé en cm3/ g.

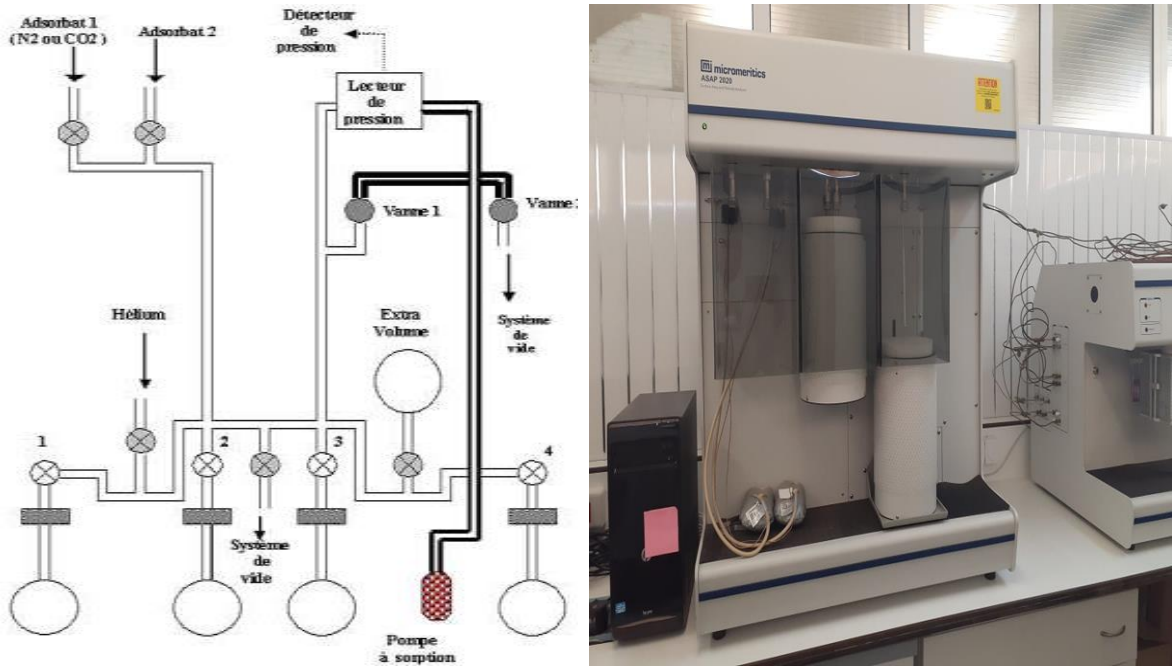

Figure II.5: Schéma de l'appareillage de la BET(CRAPC).

II.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés

structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou poly cristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, les différentes phases formées ainsi que le degré de cristallinité des matériaux au cours des différentes préparations et traitements. Pour identifier les phases dans nos poudres, nous comparons les diffractogrammes observés sur le spectre RX avec ceux de composés de références dans la base de données du « Joint Commette on Powder Diffraction Standards » (JCPDS), établie par ICCD « l'International Center for Diffraction Data » et/ou publiées dans les articles.

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Les rayons X émis par une source fixe impacte l'échantillon en mouvement autour de son axe de support.

Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg:

$$\mathbf{2d_{hkl}\ Sin\ \Theta = n\lambda} \qquad \textbf{(Eq.5)}$$

Avec:

Dhkl (Å) : Représente la distance inter-réticulaire entre deux plans réticulaires de familles

(hkl).

2θ(°) : Représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés.

Λ : Représente la longueur d'onde Kα du cuivre (λ= 1.5418Å).

n : Nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

La loi de Bragg, est une loi empirique permettant la détermination de la structure d'un cristal selon la façon dont ce réseau cristallin diffracte les rayons X. Elle a été découverte en 1912 par William Lawrence Bragg qui obtient le prix Nobel de physique en 1915, conjointement avec son père pour leurs travaux sur l'analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X [44,45]. À un angle de diffraction θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur

le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ permettant son identification en le comparant avec les diffractogrammes de composés de références.

Cette technique permet de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer la taille des cristaux, les paramètres de maille et le pourcentage massique des différentes phases présentes dans l'échantillon.

En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des particules à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [46]:

$$d_{hkl} = \frac{K.\lambda}{\beta.Cos\Theta} \qquad \textbf{(Eq.6)}$$

Tel que :

K : Constante de Scherrer égale à K=0,9lorsque la largeur est à mi-hauteur.

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

β : Largeur angulaire à mi-hauteur des raies de diffraction (en radian).

Θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

d_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

La dispersion des particules de Ni0 après réduction est estimée dans la littérature par l'équation8 [47 ; 48].

$$\mathbf{D(\%)} = \frac{971}{d_{Ni}} \qquad \textbf{(Eq.7)}$$

Les diagrammes de diffraction de rayon X des échantillons non calcinés et calcinés ont été obtenus à l'aide d'un appareil BRUKER D8 Advance (raie Kα du cuivre λ=1,5418Å).

L'objectif de cette étude est de confirmer la cristallinité et la pureté des solides. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de 0.02° (2θ) par pas à température ambiante.

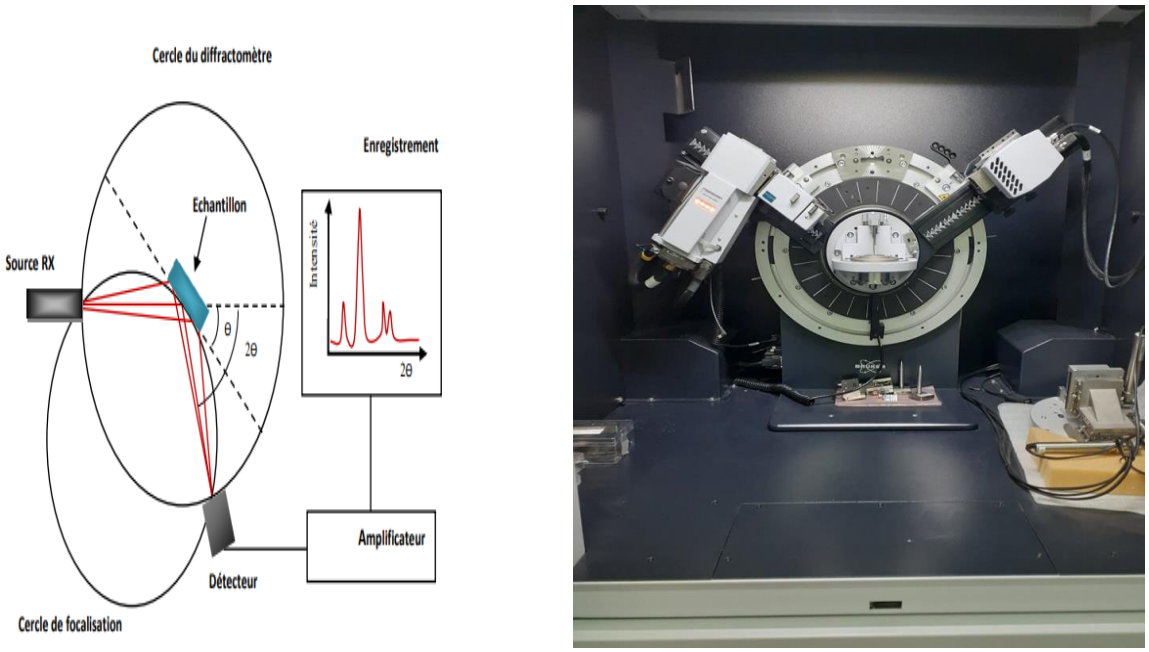

Figure II.6: Schéma de l'appareillage du diffractomètre BRUKER D8 Advance (CRAPC).

II.3 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Redspectroscopy) est une technique d'analyse largement utilisée pour identification des groupements fonctionnels. Elle peut donner des renseignements sur l'identification des liaisons internes de la structure et les fonctions chimiques présentes au sein du matériau.

Cette technique est basée sur la transmission d'un rayonnement infrarouge à travers le matériau à analyser. Elle permet d'analyser les fonctions chimiques présentes via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Selon la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Les analyses de nos échantillons ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Alpha de la marque BRUKER piloté par un logiciel Opus 6,5. Cet appareil muni d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste qui est conçu pour faciliter de façon significative nos analyses quotidiennes (Figure II.7).

FTIR-ATR est un outil idéal pour caractériser tout type d'échantillon : films, poudre, liquide et solide et assurer des résultats exacts et précis dans peu de temps de mesure grâce à son excellente sensibilité. Cette technique présente aussi l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un

rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

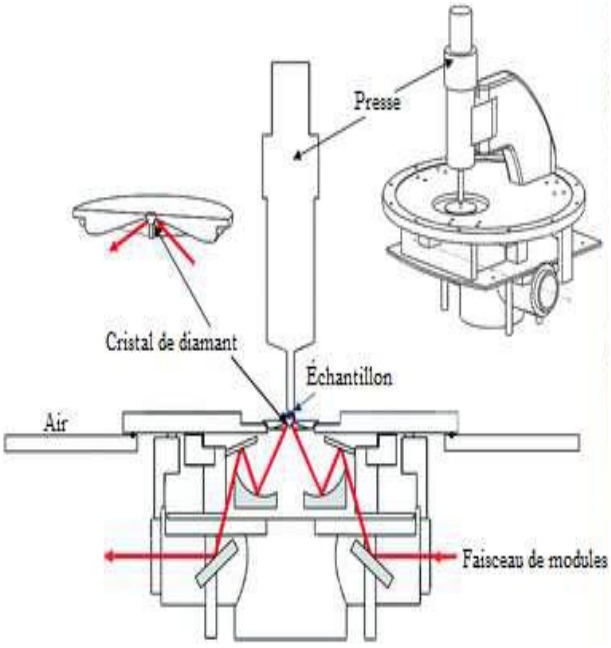

Figure II.7: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier.

II.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou, en anglais, ≪ Scanning Electron Microscopy ≫ (SEM) est une technique d'analyse et d'observation des surfaces. Elle est utilisée pour visualiser la morphologie d'un matériau et fournir des informations sur sa composition chimique. Le microscope est basé sur le bombardement de la surface de l'échantillon à observer par un faisceau électronique produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé. L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit déposé sur un porte échantillon en carbone et placé dans une chambre à vide pour l'observation.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique de la surface examinée (éléments Minéraux/métalliques présents dans l'échantillon). Elle consiste à analyser les rayons X générés par échantillon place sous le faisceau d'électrons du microscope électronique balayage(MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, ou apparaissent les pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

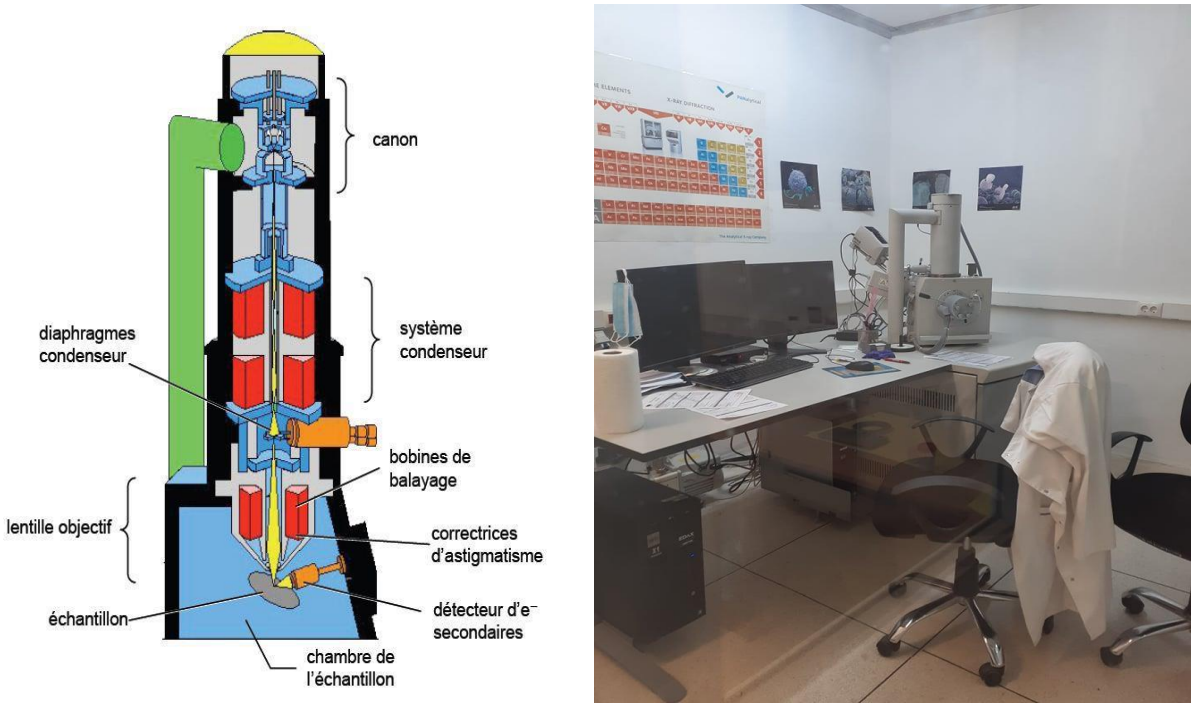

Figure II.8: Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage (CRAPC).

III Test de la dégradation photocatalytique

III.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé dans ce travail pour la photo-dégradation de l'orange G est représenté sur la (Figure II.9). Toutes les expériences de photo-dégradation ont été effectuées dans un réacteur (500 ml) en Pyrex à double enveloppes à travers le quelle circule une eau provenant d'un bain thermostat, afin de maintenir le milieu réactionnel à une température constante (25 °C). Le bêcher (diamètre = 20 mm, hauteur = 25 cm) est placé sur une plaque à agitation magnétique, afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension à dégrader. La source d'irradiation lumineuse est une lampe en tungstène. Le spectre d'émission de cette lampe est discontinu avec un maximum à 365 nm. La lampe se trouve au-dessus du bêcher, la distance entre la surface libre de la solution de l'orange G et la lampe est de 15 cm.

Figure III.9: Montage du dispositif utilisé pour la photo-dégradation.

III.2 Mode opératoire

Pour commencer nous avons préparé quatre (4) solutions 10ppm, 20ppm, 30ppm et 40ppm à partir de la solution mère de concentration bien définie de l'orange G.

- **Préparation de la solution mère**

On pèse 20 mg de l'orange G à l'aide d'une balance. **(**Figure II.10**)**, en suite on le dissout dans une fiole de 100 ml avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre le trait de jauge.

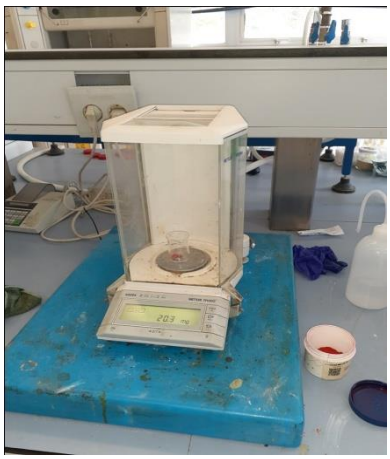

Figure III.10: Pesage de l'orange G.

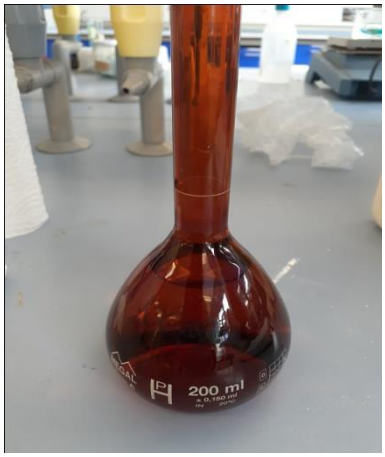

Figure III.11: Solution mère de l'orange G.

➢ **Préparation des dilutions**

- **Préparation de la solution φ_1**

  On prélève 10 ml de la solution mère de l'orange G à l'aide d'une propipette, ensuite on le dissout dans une fiole de 100 ml avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre le trait de jauge.

- **Préparation de la solution φ_2**

On prélève 20 ml de la solution mère de l'orange G à l'aide d'une pro pipette, ensuite on le dissout dans une fiole de 100 ml avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre le trait de jauge.

Figure III.12: Les solutions diluées de l'OG (10 et 20 ml).

- **Préparation de la solution φ_3**

On prélève 30 ml de la solution mère de l'orange G à l'aide d'une propipette, ensuite on le dissout dans une fiole de 100 ml avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre le trait de jauge.

- **Préparation de la solution φ_4**

On prélève 40 ml de la solution mère de l'orange G à l'aide d'une propipette, ensuite on le dissout dans une fiole de 100 ml avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre le trait de jauge.

Figure III.13: Les solutions diluées de l'OG (30 et 40 ml).

Avant chaque expérience, un volume qui correspond à 100 ml de la solution de l'orange G d'une concentration donnée a été préalablement préparé et homogénéisé.

- Tout d'abord, la solution aqueuse de l'orange G (Figurer II.14) a été menée dans un réacteur à double enveloppe sous irradiation de la lumière d'une lampe au tungstène et sans catalyseur avec agitation pendant 30 min à température ambiante (25 °C), afin d'étudier le phénomène de la photolyse. Après 30 min d'agitation, nous avons effectué un prélèvement et gardé à l'abri de la lumière.
- Dans un second temps, on ajoute une masse de 50 mg de catalyseur ($MgTiO_3$) à la solution de l'orange G. La solution obtenue est mise à l'abri de la lumière (en absence d'irradiation) et sous agitation pendant 30 min à température ambiante (25 °C), afin de permettre à l'équilibre d'adsorption des espèces de se former. Après 30 min d'agitation, à l`aide d`un filtre seringue, nous avons effectué un prélèvement, (Figure II.15).
- Enfin, pour effectuer une photo-catalyse, la lampe est allumée en dessus de la solution

et le chronomètre est déclenché. Des échantillons de 5 ml sont prélevés à des intervalles de temps réguliers (15 min) à l'aide d'une seringue jetable. Chaque échantillon prélevé est filtré à travers un micro-filtre de type millipores (0.22µm), introduit dans un tube à essai enrobé de papier d'aluminium (Figure II.16) afin d'éviter l'effet de photolyse du milieu ambiant, puis soumis à une lecture spectrophotométrique UV-Visible.

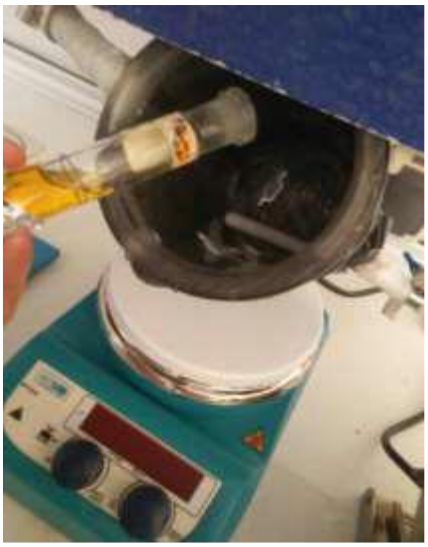

Figure III.14: Ajout de l'OG dans le bécher.

Figure III.15: Filtration de la solution.

Figure III.16: Les solutions dans les tubes à essais appropriés.

III.3 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie ultraviolet-visible ou spectrophotométrie ultraviolet-visible est une technique dont spectre implique des photons avec une longueur d'onde dans la gamme ultraviolet (100nm-400nm), lumière visible (400nm-750nm) ou proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Être exposé à un rayonnement dans cette plage les longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptible de connaitre un ou plusieurs transitions électroniques. Ce spectre fait partie de la méthode spectroscopie électronique. Le substrat d'analyse est le plus souvent en solution, mais il peut également être en phase gazeuse, plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type Nanocolor à la longueur d'onde maximale λmax= 413 nm en utilisant des cuves en quartz de 1cm, de trajet optique contenant la solution à analyser (Figure II.17**)**. L'absorbance A d'une solution est définit par :

$$\mathbf{A = Log \frac{I_0}{I}} \qquad \textbf{(Eq.8)}$$

Avec :

I0/I: La transmittance de la solution (sans unité)

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

Connaissant l'absorbance, la loi de Beer-Lambert ci-dessous permet d'accéder à la concentration de la molécule dosée.

$$\mathbf{A = \varepsilon . l . c} \qquad \textbf{(Eq.9)}$$

Avec :

ε: Coefficient d'extinction molaire ($l.mol^{-1}\cdot cm^{-1}$).

L: La longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : La concentration molaire de la solution (en $mol.l^{-1}$).

Afin de connaitre la concentration de la solution de l'orange G. Cette courbe est donc obtenue en portant l'absorbance des solutions mesurées à une longueur d'onde de 413 nm en fonction des concentrations en six (06) prises.

Le pourcentage de dégradation de l'orange G a été calculé en utilisant l'équation :

$$\mathbf{R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100} \qquad \textbf{(Eq.10)}$$

Avec :

C0: Concentration du l'orange G initiale.

C : Concentration du l'orange G après dégradation.

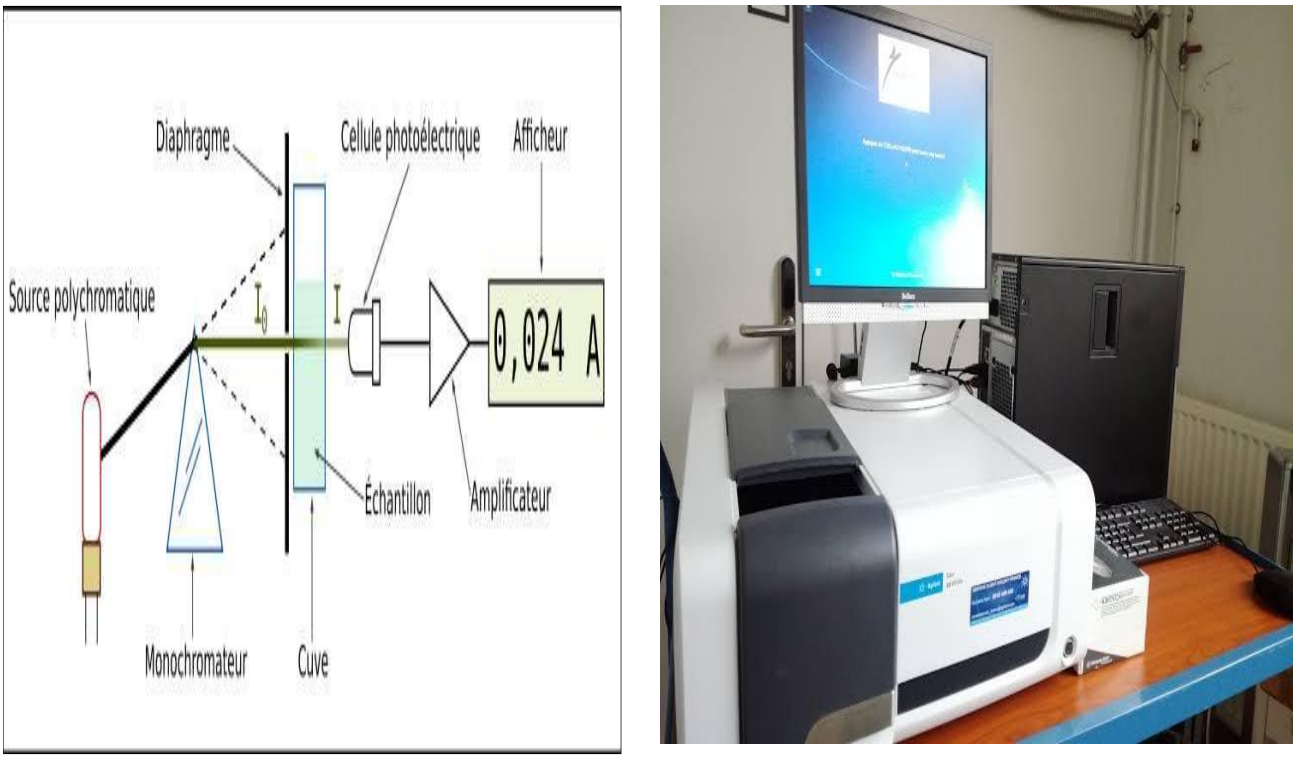

Figure III.17: Schéma de l'appareillage spectroscopie UV-Visible.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les points suivants :

- la méthode de synthèse du matériau $MgTiO_3$
- les différentes techniques de caractérisation du matériau tel que : BET, DRX, MEB, FTIR.
- le test de la dégradation photocatalytique ainsi que la méthode d'analyse par UV-visible.

Chapitre III

Résultats et discussions

I Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons par la présentation et interprétations des résultats de la caractérisation par différentes méthodes d'analyses, la mesure des surfaces spécifiques et porosité (BET), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et microscopie électronique à balayage. Ensuite, nous présenterons les résultats de la photo-dégradation d'Orange G.

II Caractérisation des solides

L'étude des propriétés physico-chimiques d'un matériau est importante pour obtenir des informations sur la dimension des pores, la surface spécifique, la morphologie, la composition chimique et surtout sur la structure cristalline. Dans cette partie de caractérisation du solide, nous résumerons les résultats obtenus par différentes techniques physico-chimiques.

II.1 Caractérisation texturale du solide (surface spécifique et porosité) BET

La surface spécifique du solide est obtenue par physisorption d'Azote à -196 °C et mesurée à l'aide d'un appareil micrométrique ASAP 2020. Avant chaque expérience, le solide est dégazé sous vide à 450°C pendant 3h.

Le principe de cette méthode ainsi que les conditions utilisées ont été décrites en chapitre II.

La valeur de la surface spécifique (m^2/g), volume poreux et le diamètre moyen des pores du solide $MgTiO_3$ sont regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau II.1: Caractéristiques texturales du solide $MgTiO_3$.

Solide	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre moyen des pores (nm)
$MgTiO_3$	$51 m^2/g$	$0.063 cm^3/g$	14 nm

D'après le tableau III.1 la valeur de la surface spécifique du matériau $MgTiO_3$ est de 51 m^2 /g le volume moyen des pores est de l'ordre de 0.063 cm^3/g quant à son diamètre moyen des pores avoisine les 14 nm ce qui confirme que ce matériau est dans le domaine des matériaux mésoporeux.

II.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La technique de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la nature des phases cristallines et aussi de calculer les paramètres de la maille élémentaire d'un solide.

La phase cristalline du solide $MgTiO_3$ détectée est identifiée par comparaison avec le diffractogramme du composé de référence dans la base de données du JCPDS établie par l'International Center for Diffraction Data(ICDD).

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon $MgTiO_3$ (Figure III.1) synthétisé est caractérisé par la présence de raies de diffraction caractéristiques de la phase $MgTiO_3$ (PDF 79-0831) de type pérovskite comme phase principale et la phase secondaire MgO (PDF 45-0946).

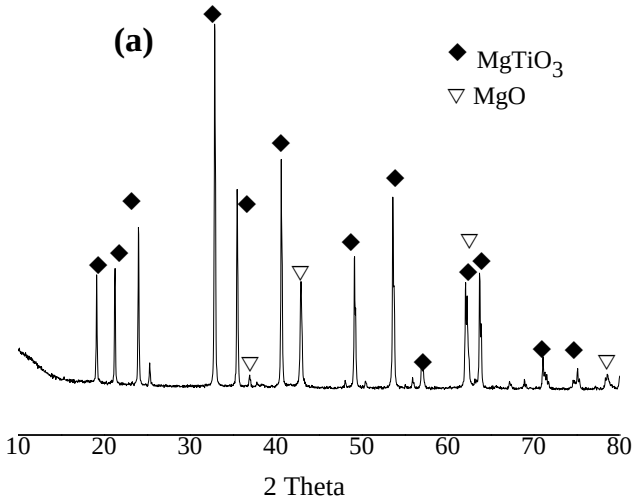

Figure II.1: Diffractogramme RX du solide $MgTiO_3$ (a) ♦$MgTiO_3$, ∇MgO.

II.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur le groupement fonctionnel des matériaux à partir des modes de vibration des liaisons en présence dans des solides $MgTiO_3$.

Dans cette étude, les spectres infra-rouge ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm^{-1}.

Les spectres infrarouges du solide $MgTiO_3$ est représenté sur la Figure III.2.

On observe l'apparition de trois bandes d'absorption caractéristique de $MgTiO_3$ [47].La forte bande observée à 685 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement du Ti-O et Mg-O dans la pérovskite et la faible bande 520 cm^{-1} est attribuée à la formation de Magnesium-titana (Mg-Ti).

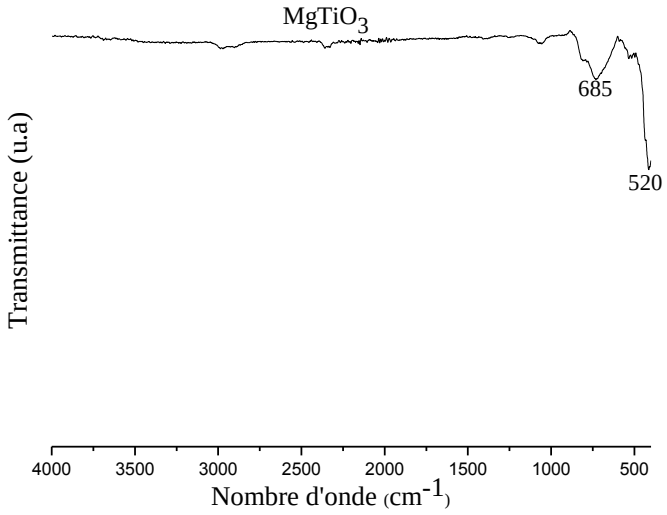

Figure II.2: Spectre infra-rouge du solide MgTiO3.

II.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permet d'observer la texture et la morphologie de l'échantillon. L'image obtenue par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon est représentée sur la Figure III.3. Le cliché MEB du solide $MgTiO_3$ montre la formation des particules de forme arrondie de différentes dimensions.

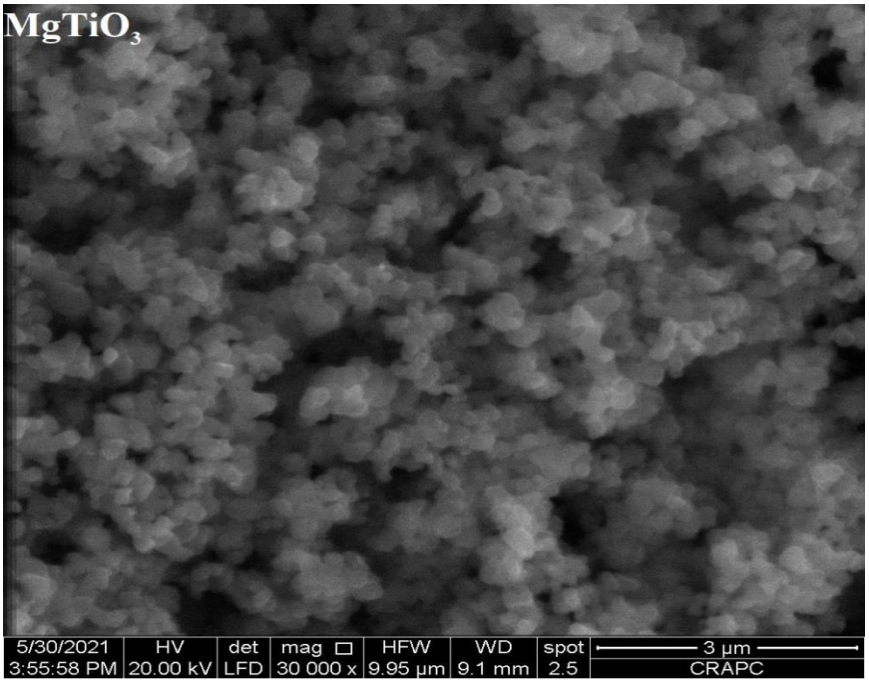

Figure III.3: MEB des solides $MgTiO_3$.

III La photo dégradation de l'orange G

III.1 Introduction

Cette partie du chapitre est consacrée à l`étude de la dégradation photo-catalytique du colorant Orange G sur $MgTiO_3$ en suspension. Le procédé photo-dégradation dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV ou visible, du type de catalyseur, de la concentration initiale du polluant, pH de la solution du polluant, la masse de semi-conducteur et de la température du mélange.

III.2 Analyse de polluant orange G (OG)

III.2.1 Balayage spectrale UV-vis

Le spectre d`adsorption (Figure III.4) du OG révèle l'existence d`une bande a un maximum d'absorption à λ = 475 nm. Le suivi par spectrophotométrie de l'évolution de la concentration de l'OG a été effectué entre 200 et 800 nm par une spectrophotométrie UV-vis sur un appareil Shimadzu UV-2101PC.

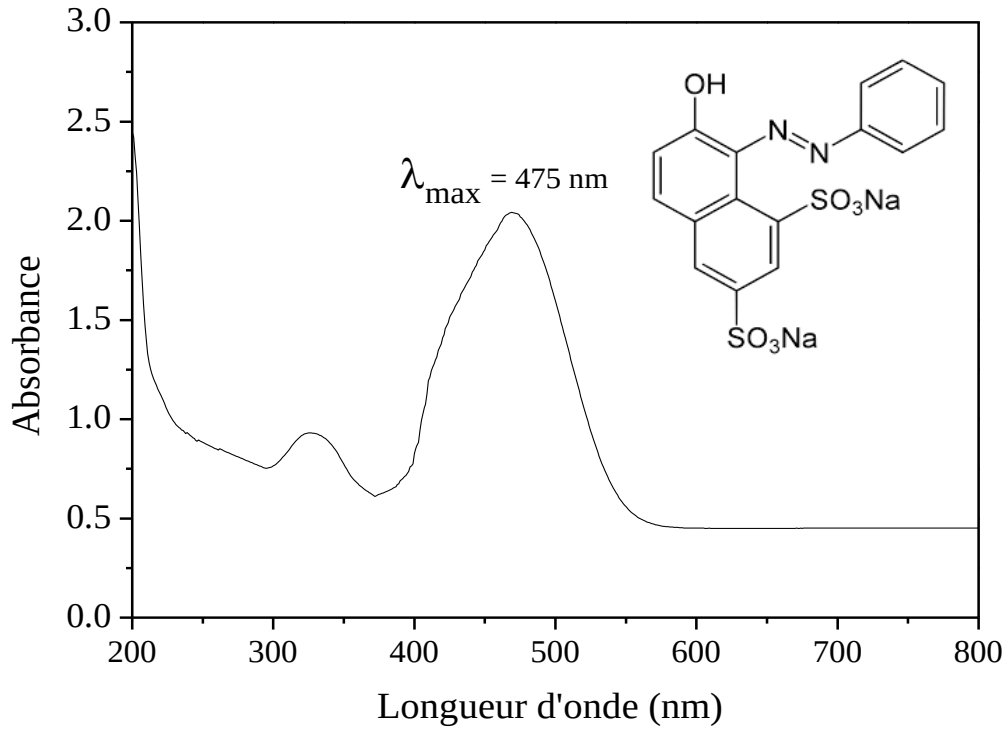

Figure III.4: Balayage spectrale UV-visible d'une solution de l'OG.

III.2.2 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de colorant est déterminée pour le calcul de la concentration résiduelle après traitement de colorant. La courbe d'étalonnage est calculée à la longueur d'onde d'absorbance maximale 475 nm. La courbe d'étalonnage de colorant Orange G est représentée sur la Figure III.5.

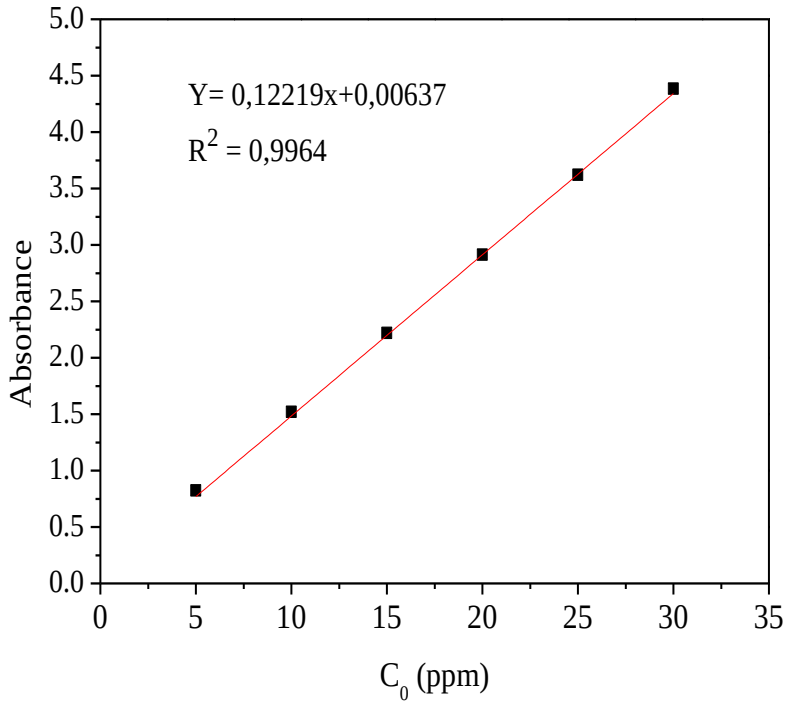

Figure III.5: Courbe d'étalonnage de l'OG.

La linéarité des résultats montre que la loi de Beer-Lamber est applicable dans cette série de concentration.

La droite C = f (abs) montre clairement que la loi de Beer Lambert est bien suivie par le colorant OG. Cette loi est vérifiée pour les concentrations comprises entre 5 ppm et 30 ppm.

III.3 Effet de concentration

Dans cette partie, nous avons voulu étudier l'activité catalytique du photo catalyseur $MgTiO_3$ sur la photo-dégradation de l'OG. Les résultats obtenus et les discussions lors de l'étude, en analysant l'effet de la concentration initiale du polluant allant de 10 à 40 mg à pH libre (pH=5,7) sur l'efficacité des processus étudiés.

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du polluant, des expériences ont été réalisées dans des solutions préparées avec l'eau ultra pure en présence de 0,5 g/L de $MgTiO_3$ sous irradiation de la lampe visible. Les solutions aqueuses de l'OG (10ppm, 20ppm, 30ppm et 40ppm) sont préparées à partir d'une solution mère concentrée, en général 100 mg/L (100ppm). Les résultats sont présentés sur la Figure III.6.

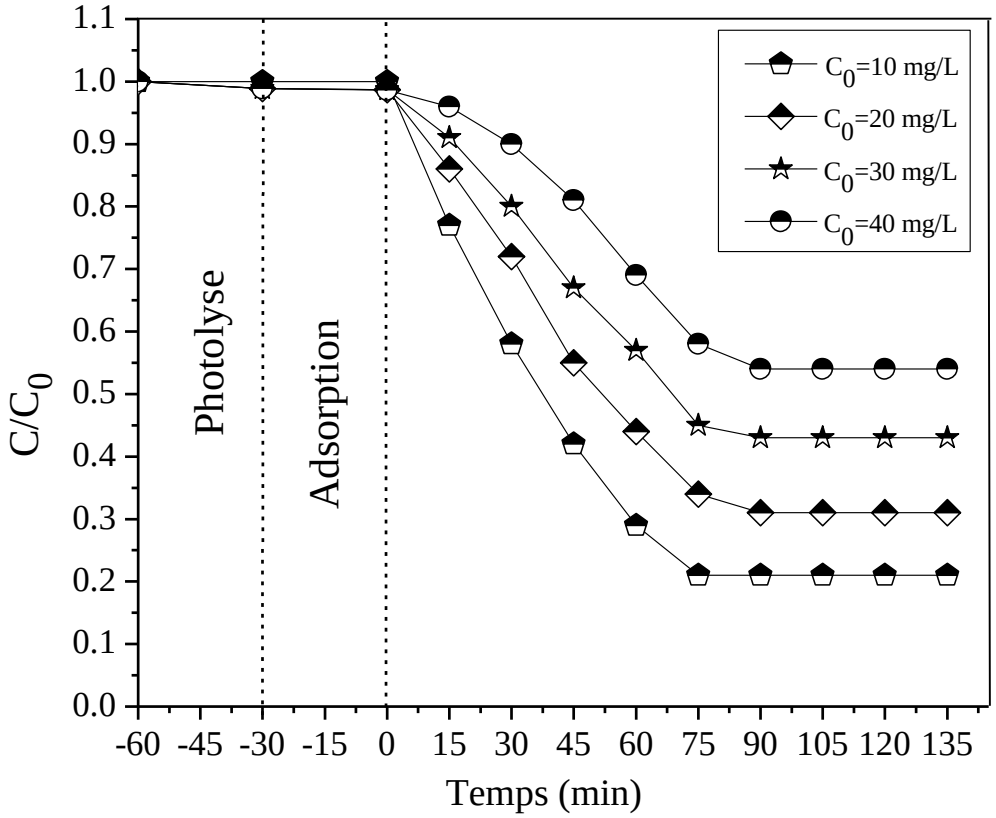

Figure III.6: Influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo dégradation de OG sur $MgTiO_3$ (pH=8, T= 25 °C).

Avant d'étudier l'efficacité de la photo-dégradation (sous irradiation Visible) de l`OG dans l'eau, nous avons étudié en premier lieu deux types de procédures d'élimination à savoir la photolyse (en absence de notre catalyseur) et l'adsorption en absence de la lumière. Les résultats de la photolyse et de l'adsorption à l'obscurité sur le solide $MgTiO_3$ montrent des taux de dégradation négligeables. En revanche, la photo-dégradation de l`OG est fortement élevée en fonction du temps (Figure III.6**).**

Dans le but d'étudier l`effet de la concentration initiale de l`OG sur la cinétique de dégradation de cette substance organique, des concentrations variant de 10 à 40 ppm ont été utilisées. L'effet de la concentration initiale de l`OG sur l'efficacité de la décoloration est présenté sur la Figure III.6.Les résultats obtenus montrent une meilleure dégradation de l`OG pour une concentration initiale de 10 mg/L (80%). Cependant, une diminution de la vitesse de la dégradation de l`OG est observée sur le photocatalyseur pour les concentrations initiales 30 et 40 mg/L (45 % et 65 % respectivement). Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'augmentation de la concentration initiale de l`OG au-delà de 10 mg/L fait diminuer la probabilité des réactions entre les molécules du polluant organique et les radicaux hydroxyles OH●. Ce comportement peut être également attribué à une diminution des sites actifs sur la surface du photo-catalyseur, et cela est dû au recouvrement de la surface par les molécules de l'orange G.

III.4 Effet de pH

L'étude de l'influence du pH sur la photo-dégradation de l'Orange G par $MgTiO_3$ a été étudiée aux pH suivants : pH 3, pH 5,8 (pH naturel) et pH 10, pour une concentration initiale du polluant de 10 mg/L.

D'après la Figure III.7, nous remarquons que la variation du pH (pH= 3; 5,8 et 10) de la solution du polluant ne semble pas avoir un effet important sur la cinétique de la photo-dégradation de l'OG. Seule, la courbe d'évolution de l'OG à pH basique, montre une dégradation légèrement plus lente.

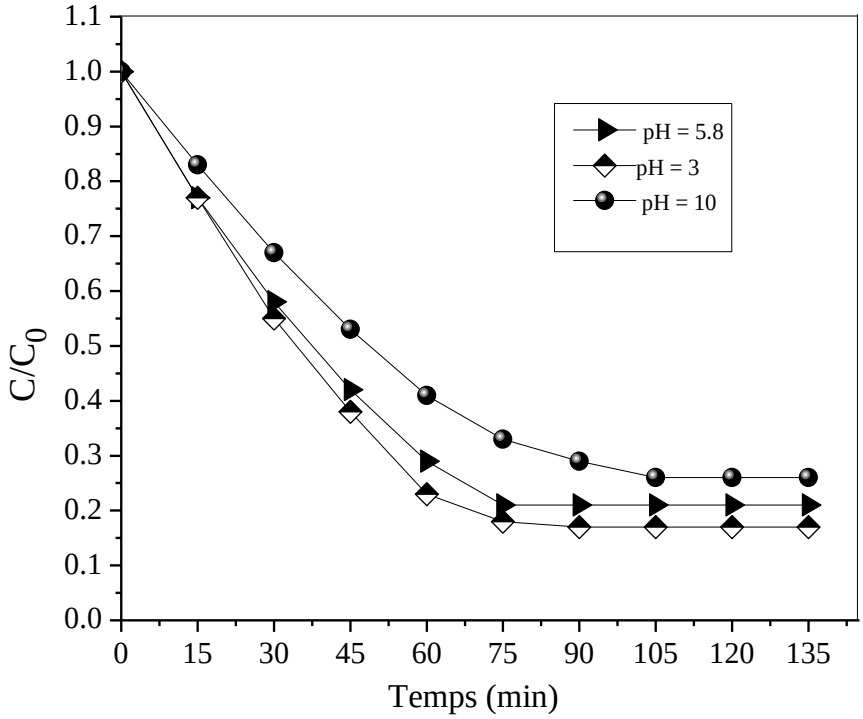

Figure III.7: Influence de pH de la solution du sur l'efficacité de la photo dégradation de OG sur $MgTiO_3$ (C0 = 10 mg/L, T= 25 °C).

Les principales réactions possibles ayant lieu durant le processus de la photo-dégradation de l`OG sur la surface de $MgTiO_3$ sont comme suit :

$$MgTiO_3 + h\gamma \rightarrow MgTiO_3(h^+_{VB}, e^-_{CB}) \quad (Eq.1)$$

$$MgTiO_3(e^-_{CB}) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (Eq.2)$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (Eq.3)$$

$$HO_2^{\bullet} + H^+ + MgTiO_3(e^-) \rightarrow H_2O_2 \quad (Eq.4)$$

$$H_2O_2 + MgTiO_3(e^-) \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- \quad (Eq.5)$$

$$MV + OH^{\bullet} \rightarrow \text{Produits de dégradation.}$$

$$CeO_2(h^+) \rightarrow \text{Produits de dégradation.}$$

Sous une irradiation de lumière visible, le semi-conducteur $MgTiO_3$ adsorbe des photons d`énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite (**Eq.1**, $h\gamma > Eg\ MgTiO_3$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction de semi-conducteur **(Eq.2**), créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) **(Eq.3).** Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O, les anions OH^- adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant $OH^\bullet$ et OH^- (**Eq.5**). Les e^- réagissent avec des accepteurs d'e^- tels que le O_2 pour former des radicaux super oxydes $O_2^{\bullet-}$ (Figure III. 8**).**

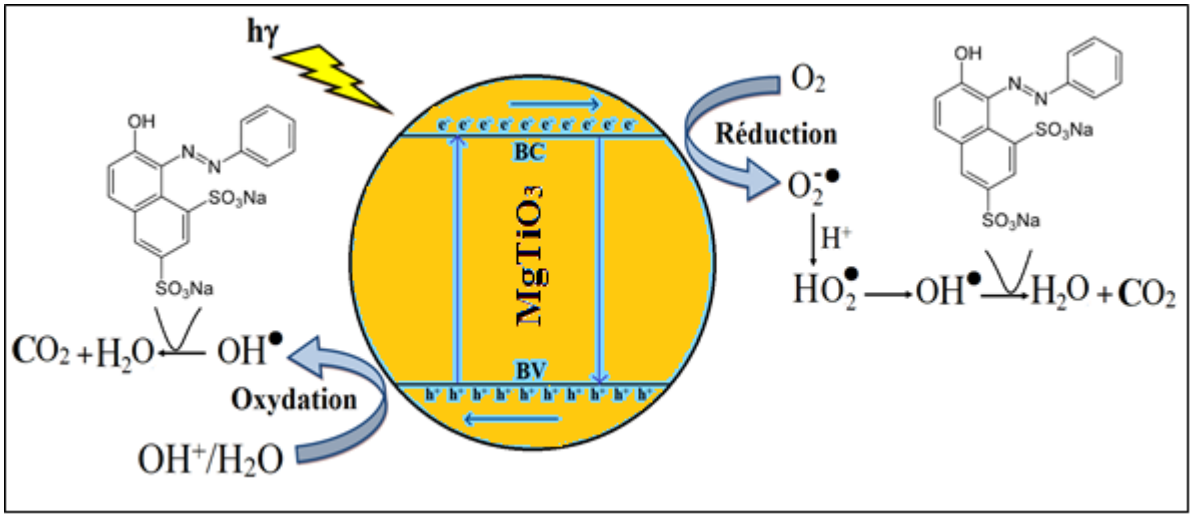

Figure III.8: Diagramme énergétique de semi-conducteur $MgTiO_3$.

Conclusion

- Un matériau de type Pérovskite $MgTiO_3$ a été préparé par la méthode de synthèse à l'état solide.
- Ce matériau a été examiné par différentes techniques Physico-Chimiques d'analyses, à savoir, la diffraction des rayons x (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure des surfaces spécifiques (BET).
- La méthode BET a démontré que la valeur de la surface spécifique du matériau $MgTiO_3$ est de l'ordre de $51m^2$ /g et le volume moyen des pores est de l'ordre de 0.063 cm^3/g quant à son diamètre moyen des pores a voisine les 14 nm ce qui confirme que ce matériau est dans le domaine des matériaux méso poreux.
- L'examen des échantillons par diffraction de rayons X a confirmé l'obtention de la structure $MgTiO_3$ de type pérovskite.

- L’analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l’obtention des bandes caractéristique de $MgTiO_3$
- Le cliché MEB du solide $MgTiO_3$ a montré la formation de particules de forme arrondie.
- L’effet de la photo-catalyse a donné des résultats de dégradation plus intéressants que ceux de la photolyse ou l’adsorption.
- Dans le cas de l’étude de variation de la concentration du OG, nous avons constaté que les grandes concentrations influencent le déroulement de la réaction de dégradation, et ce comportement peut être également attribué à une diminution des sites actifs sur la surface du photo-catalyseur, et cela est dû au recouvrement de la surface par les molécules de l’orange G, de ce fait les probabilités de réactions entre les radicaux hydroxyles OH• et la molécule de polluant organique seront minimes.
- L’étude de l’influence du pH sur la photo-dégradation de l’Orange G par $MgTiO_3$ montre que la variation du pH de la solution du polluant ne semble pas avoir un effet important sur la cinétique de la photo-dégradation de l’OG. Seule, la courbe d’évolution de l’OG à pH basique, montre une dégradation légèrement plus lente.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal du travail proposé dans ce mémoire est de préparer un catalyseur de type pérovskite, le but est d'éliminer le polluant textile orange G par photo-catalyse hétérogène sous irradiation artificielle. L'originalité de la recherche se concentre sur la méthodologie suivie. En effet, la méthode proposée est basée sur la synthèse du catalyseur utilisé, puis son application au colorant orange G, en examinant l'influence de plusieurs paramètres expérimentés.

Ainsi, les résultats de cette étude peuvent être menés en deux étapes :

- Les enseignements quant à la méthodologie employée.
- Les résultats consécutifs aux travaux effectués.

1. Les résultats de la caractérisation :

Tout d'abord, nous avons synthétisé le solide $MgTiO_3$ par la méthode de synthèse à l'état solide. Ce matériau en question ($MgTiO_3$) a été contrôlé par différentes techniques physico-chimiques d'analyse, à savoir, la diffraction des rayons x (DRX), la mesure des surfaces spécifiques (BET), la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

- La méthode BET a démontré que la valeur de la surface spécifique du matériau $MgTiO_3$ est de l'ordre de 51 m^2 /g et le volume moyen des pores est de l'ordre de 0.063 cm^3/g quant à son diamètre moyen des pores a voisine les 14 nm ce qui confirme que ce matériau est dans le domaine des matériaux méso poreux.

- L'examen des échantillons par diffraction de rayons X a confirmé l'obtention de la structure $MgTiO_3$ de type pérovskite.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention des bandes caractéristique de $MgTiO_3$.
- Le cliché MEB du solide $MgTiO_3$a montré la formation de particules de forme arrondie.

2. Les résultats de la photo-catalyse :

Cependant, Avant d'étudier l'efficacité de la photo-dégradation (sous irradiation Visible) de l`OG dans l'eau, nous avons étudié en premier lieu deux types de procédures d'élimination à savoir la photolyse (en absence de notre catalyseur) et l'adsorption en absence du la lumière.

Par la suite, nous sommes passées à la photo-catalyse sous irradiation artificielle en variant la concentration initiale du colorant OG et le pH de la solution de polluant. Les principaux résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- Les résultats de la photolyse et de l'adsorption à l'obscurité sur le $MgTiO_3$ montrent des taux de dégradation négligeables.
- Dans le cas de l'étude de variation de la concentration du OG, nous avons constaté que les grandes concentrations influencent le déroulement de la réaction de dégradation, et ce comportement peut être également attribué à une diminution des sites actifs sur la surface du photo-catalyseur, et cela est dû au recouvrement de la surface par les molécules de l'orange G, de ce fait les probabilités de réactions entre les radicaux hydroxyles OH• et le molécule de polluant organique seront minimes.
- L'étude de l'influence du pH sur la photo-dégradation de l'Orange G par $MgTiO_3$ montre que la variation du pH de la solution du polluant ne semble pas avoir un effet important sur la cinétique de la photo-dégradation de l'OG. Seule, la courbe d'évolution de l'OG à pH basique, montre une dégradation légèrement plus lente.

En guise de perspective pour cette étude qui a conduit à des résultats encourageants :

- Nous souhaitons, dans un premier temps, poursuivre les essais complémentaires sur les paramètres opérationnels tels que l'effet de variation des concentrations du catalyseur sur la dégradation de l'OG.
- Il serait, également, intéressant d'envisager une étude comparative entre l'impact de la pérovskite sous irradiation solaire et sous irradiation artificielle sur l'élimination de l'orange G.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[1] R.T. Baker, I.S. Metcalfe, Appl. Catal. A 126 (1995) 297.

[2]M. F.M. Zwinkels, O. Hanssner, P-G. Menon, S-G. Jaras, Catal. Today 47 (1999) 73.

[3] K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough. J. Mater. Sci. 36 (2001) 1093.

[4] A. L. Sauvet, J. Fouletier, J. Power. Sourc. 101 (2001) 259.

[5] Y. Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2007).

[6] S. Rey, "Elaboration de céramiques piézoélectriques pour réseaux d'échographie". Thèse Matériaux : Institut National de sciences Appliquées, Lyon, 1992. 240 p.

[7] J.C. Niepce, J.M. Haussonne, "BaTiO3 : Matériau de base pour le condensateur Céramique", Paris : Ed. Septima, 1994. 385 p.

[8] John N. Lalena, David A. Cleary, Everett E. Carpenter, Nancy F. Dean, "Inorganic materials synthesis and fabrication", 2008, John Wiley & Sons, Inc.

[9] R.E. Riman, W.L. Suchanek and M.M. Lencka, "Hydrothermal crystallization of ceramics", Ann. Chim-Sci. Mat., 27 15-36 (2002).

[10] H Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. Third revised Edition WILEY-VCH, 1987.

[11] Cooper. Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.

[12] Colorants - MSN Encarta ®. © 1993-2009 Microsoft Corporation.

[13] Wikipedia (http://en.wikipedia.org/wiki/thiazine).

[14] K.Hunger. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. ©2003WILEY-VCH VerlagGmbH& C. KGaA. Weinheim, p. 2-6, 14, 192-155, 292, 294.

[15] Lejeune X. Définition classification, mode d'utilisation des matières colorantes. Bâle: Ciba geigy, p. 31. 1989.

[16] Crepy M. N. Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle. Documents pour le Médecin de travail N0 100 4e trimestre. 2004.

[17] Z. Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des

colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 24 septembre 2004.

[18] Elodie Z. G. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, septembre. 2004.

[19] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov. 1999.

[20] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, et al, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, 1998, 19, 3.

[21] Lillie RD (1974). "La pénurie d'hématoxyline et la disponibilité de substituts synthétiques". Am J Med Technol. 40(11): 455-61. PMID 4139897.

[22] C. Freida L. Hladik, Christa (2009). Histotechnologie: Un texte d'auto-apprentissage (3 éd.). Hong Kong : Société américaine de *presse de* pathologie clinique . p. 362. *ISBN* 978-0-89189-581-7.

[23] Bancroft, John; Stevens, Alan, éd. (1982). La théorie et la pratique des techniques histologiques (2e éd.). Longman Group Limited.

[24] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z— what we know and what we do not know in a scientific sense, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.Vol.11, pp. 157–178, 2010.

[25] Herrmann J-M: **Environmentalphotocatalysis: perspectives for China**. *Science China Chemistry* 2010, **53**(9):1831-1843.

[26] Guergour S. « Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton ». Thése de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 2014 (79).

[27] Chakrabarti. S and Dutta. Binay K, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst," *J. Hazard. Mater. B*, vol. 112, pp. 269–278, 2004.

[28] Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G. « Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe3+-EDTA-H2O2 system ». Chemosphere, 2001 (59-65).

[29] Herrmann J. M. « Environmentalphotocatalysis : Perspectives for China », Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon1. France. 53, 2010, 1831-1843.

[30] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications.

Top. Catal., 34 (2005) 49-65.

[31] H. Tamura, N. Katayama, R. Furuichi, Modeling of ion-exchange reactions on metal Oxides with frumkin isotherm (1). Environ. Sci. Technol., 30 (1996)1198-1204.

[32] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air. Elsevier, (1993) Amsterdam.

[33] D. Chen, A.K. Ray, Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV Irradiated TiO2. Appl. Catal. B, 23 (1999) 143-157.

[34] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today, 53 (1999) 115–129.

[35] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants. Environ. Sci. Technol, 25 (1991) 1522-1529.

[36] HELALI S., 2012. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thése de Doctorat, Université Claude Bernard lyon1. France, 196.

[37] Boukhennoufa A., Bouhelassa M., Zoulalian A. Photocatalytic Degradation of Solophenyl Red 3 BL in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. Journal of Advanced Chemical Engineering, 2011 (1, 8).

[38] Robinson et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour Technol 77, 2001, 247-55.

[39] K. Hamda, T. Isobe, M. Senna, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1996) 603.

[40] H. Cheng, B. Xu, J. Ma, J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997) 1570.

[41] K. Sreedhar, N.R. Pavaskar, Materials Letters 53 (2002) 452 – 455

[42] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Taller, J. Amer. Soc 60 (1938) 309.

[43] J. B. Condon, "Surface area and porosity determinations by physisorption", Ed. Elsivier, 2006.

[44] W.H. Bragg, W.L. « Bragg, X-rays and crystal structure », G. Bell and sons, ltd., London, 1918.

[45] W.A. Hendrickson, « Evolution of diffraction methods for solving crystal structures », ActaCrystallogr A, 69 (2013) 51-59.

[46] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd., 414 (2006) 169.

[47] Ujwala O. Bhagwat, Jerry J. Wu, Abdullah M. Asiri and SambandamAnandan. EnergyTechnology&Environmental Science. 2019, 4, 788 –796

Annexe

Le Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques (C.R.A.P.C) est un établissement à caractère scientifique et technologique (EPST). Il a été créé en 1992 par le décret exécutif N° 92-214 du 23 Mai 1992 modifié et complété par le décret exécutif N° 03-459 du 7 Chaoual 1424 correspondant au 1er Décembre 2003, sous la tutelle du ministère de l'Enseignement Supérieur et la recherche scientifique et sous la direction général de la recherche scientifique et le développement technologique. L'activité du Centre au départ était essentiellement tournée vers la recherche de nouvelles méthodes d'analyses physicochimique ainsi le développement de nouveaux protocoles chimiques de synthèses et d'application.

Aujourd'hui, le Centre ambitieux, continue sa croissance en élaborant une nouvelle stratégie d'extension qui consiste à réaliser quatre Unités de recherche en analyses physico-chimiques (U.R.A.P.C) Ces unités sont subdivisées en dix-sept plateaux techniques en analyses physicochimiques (P.TA.P.C) implantés à travers le territoire national au sein de certaines universités nationales. Cette nouvelle stratégie a pour but de développer le domaine de l'analyse physicochimique et d'améliorer le secteur socio-économique, industrielle ainsi que les laboratoires relevant des universités algériennes. Le centre est appelé également à se spécialiser dans des analyses plus complexes qui nécessitent des équipements technologiques de pointe et qui seront manipulés par un staff technique qualifié.

Le C.R.A.P.C. à travers ses prestations s'engagera de s'adapter aux besoins des établissements socio-économiques et industrielles et assurera : l'établissement de devis, le respect du délai, l'approche qualité selon le référentiel ISO/CEI 17025, les bonnes pratiques de laboratoire et la confidentialité… et pour une meilleure visibilité et afin d'arriver à une reconnaissance inter laboratoires relative aux résultats des produits et apporter une preuve de la compétence technique de notre Centre, Un service Assurance de la qualité est créé, il a pour mission l'établissement, mise en œuvre et entretien des processus du système management qualité, ce service est appelé aussi à instaurer une démarche qualité visant l'accréditation ISO/CEI 17025.

RESUME

Résumé :

Ce travail s'intéresse à la synthèse des oxydes mixtes à base de Mg et Ti par la méthode d'oxyde/oxydeet leurs caractérisations par différentes technique physico-chimiques (BET, DRX, FTIR et MEB-EDX). Ces matériaux sont utilisés dans ce travail dans la photodégradation du colorant textile Orange G. La concentration initiale de la solution de l'Orange G, l`influence du pH de la solution sur le taux de la dégradation photocatalytique ont été examinés. Ce matériau $MgTiO_3$ présente des taux de la photodégradation intéressants.

Mots clés: Oxyde mixte, photodégradation, Orange G, Mg, Ti.

Abstract :

This work focuses on the synthesis of mixed oxides based on Mg and Ti by the oxide/oxide method and their characterization by different physic-chemical techniques (BET, DRX, FTIR and MEB-EDX). These materials are used in this work in the photodegradation of the textile dey Orange G. the initial concentration of the solution of Orange G, the influence of the PH of the solution on the rate of photocatalytic degradation were examined. This $MgTiO_3$ material has intersesting photodegradation rates.

Keywords: Mixed oxide, photodegradation, Orange G, Mg, Ti.