



Université Mohamed Kheider de Biskra
Faculté Des Sciences Exactes Et Des Science De La Nature et de la Vie
Département Des Science De La Nature

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. : CH03

Présenté et soutenu par :

Khair Halima.

Le :10 /06/2024.

Synthèse et étude de l'activité photocatalytique de titanate de baryum dopée.

Jury :

Dr	Abdessalem Noura	MCA	Université Med Khider Biskra	Présidente
Dr	Djoudi Lynda	MCA	Université Med Khider Biskra	Examinatrice
Dr	Bounab Karima	Professeur	Université Med Khider Biskra	Promotrice

Année universitaire : 2023-2024.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement



Au nom de ALLAH Le Plus Clément et Le Plus Miséricordieux

Je commence par exprimer ma gratitude envers Dieu, Allah le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la santé, le courage, la volonté et la patience nécessaires pour accomplir cette tâche.

*En premier lieu, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le **Dr. BOUNAB Karima** pour son soutien continu, sa disponibilité, ses remarques constructives et ses conseils précieux tout au long de l'élaboration de ce mémoire.*

*J'exprime mes profonds remerciements aux membres du jury, le **Dr. DJOUDI Lynda** et le **Dr. ABDESSALEM Noura**, pour avoir accepté d'évaluer mon travail.*

À toutes les personnes qui m'a aidé à élaborer et réaliser ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières, ainsi que pour leurs conseils et orientations dans ma vie.

À mes chers frères,

À mes chères sœurs,

*À tous mes nièces et mes neveux surtout : **Ahmed.***

Et à tous ceux qui me sont chers.

À toutes les mains qui m'ont été tendues, en particulier à les doctorantes

Chaima Ben Brika, Achour Acwak, Lakhidar Smaili.

À toutes mes amies, et collègues de la promotion (chimie des matériaux 2024).

Halima♥



SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	I
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	1
Chapitre I : Introduction aux composés céramiques BaTiO₃.	
I. Introduction	5
II. Définition de la céramique	5
III. Différents types de la céramique	6
III.1. Les céramiques traditionnelles	6
III.2. Les céramiques techniques	6
III.3. Propriétés des céramiques	7
IV. Le titanate de baryum	8
IV.1. Définition	8
IV.2. Les solutions solides dérivées de BaTiO ₃	8
IV.3. Description de la structure pérovskite de titanate de baryum BaTiO ₃	9
IV.3.1. Structure pérovskite idéale	9
a) Les pérovskites simples	10
b) Les pérovskites complexes	10
IV.3.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	10
a) Facteur de tolérance t	10
b) L'ionicité des liaisons anions-cations	11
V. Méthodes de synthèses	11
V.1. Synthèses par réaction à la voie solide	11
V.2. La méthode sol-gel	12
V.3. La coprécipitation	13
V.4. La méthode hydrothermal	14
VI. Les applications de BaTiO ₃	15
VII. Méthodes de caractérisation	16

VII.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « IRTF »	16
VII.1.1. Principe	16
VII.1.2. Appareillage	17
VII.1.3. Analyse des spectres IRTF	17
VII.2. La spectroscopie UV-Visible	18
VII.2.1. Définition	18
VII.2.2. Principe	18
VII.2.2. Appareillage	19
VII.2.3 Loi de Beer-Lambert	19
 Chapitre II : Généralités sur les colorants et la photocatalyse	
I. Introduction	27
II. Généralités sur les colorants	27
II.1. Définition	27
II.2. Les colorants naturels	27
II.2.1. Colorants d'origine végétale	27
II.2.2. Colorants d'origine animale	28
II.2.3. Colorants d'origine minérale	28
II.3. Colorants synthétiques	29
II.3.1. Les colorants textiles	29
II.3.2. Les colorants alimentaires	30
II.4. Cristal violet	31
II.4.1. Définition	31
II.4.2. Utilisation de cristal violet	31
II.4.3. Toxicité de cristal violet	32
III. La photocatalyse hétérogène	32
III.1. Définition	32
III.2. Principe de la photocatalyse hétérogène	33
III.3. Structure électronique des solides	34
III.3.1. Selon les propriétés électriques	34
a) Conducteur	34
b) Isolant	34
c) Semi-conducteur	34
III.3.2. Selon la valeur de l'énergie de gap E_g	34

a) Conducteur	34
b) Isolant	34
c) Semi-conducteur	34
III.3.3. Rappel sur les semi-conducteurs	35
a) Différents types de semi-conducteurs	35
III.4. Paramètres influençant la photocatalyse	37
III.4.1. Des paramètres réactionnels	37
III.4.2. Des paramètres liés aux caractéristiques du photo-catalyseur	37
III.5. Domaines d'application de la photocatalyse	37
Chapitre III : Résultats et discussions	
I. Introduction	42
II. La synthèse de poudre $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$	42
II.1. Les produits de départ	42
a) Carbonate de baryum $BaCO_3$	42
b) Oxyde de titane TiO_2	43
c) Oxyde de tungstène	43
II.2. Préparation de poudre	44
a) Les matières premières	44
b) Mélange et broyage	44
c) Calcination	44
III. Analyse par spectrométrie Infrarouge FTIR	45
IV. Test de photocatalyse	46
IV.1. Préparation de colorant	46
IV.2. Protocole de photocatalyse	47
V. Caractérisation du photo-catalyseur BWT	49
V.1. Analyse infrarouge à transformée de Fourier	49
V.2. Analyse par UV-Visible	50
V.3. Analyse photocatalytique	52
V.3.1. Evaluation de l'activité photocatalytique de $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$...	52
V.3.2. Interprétation cinétique de la décoloration du CV	54
Conclusion générale	57

Liste des figures

N°	Figure	Page
I-1	Microstructure typique des céramiques	5
I-2	Les différentes familles des céramiques traditionnelles	6
I-3	Quelques céramiques techniques	7
I-4	Maille de la structure pérovskite BaTiO ₃	9
I-5	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres	9
I-6	Schéma de la méthode sol gel	13
I-7	Schéma de coprécipitation	14
I-8	Schéma de la méthode hydrothermal	14
I-9	Schéma de principe d'un spectromètre IR	17
I-10	Phénomène d'absorption d'une énergie lumineuse	18
I-11	Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible	19
I-12	Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.....	19
II-1	Le murex	28
II-2	Rubia tinctorum appelée la garance des teinturiers	28
II-3	Quelques pierres pour produits les pigments	29
II-4	Cristaux de cristal violet	31
II-5	Structure chimique de gentiane violet	31
II-6	Schéma de principe du mode d'action d'une particule de TiO ₂ dans Uv	33
II-7	Les étapes de dégradation photo catalytique	34
II-8	Absorption de photon par un semi-conducteur (SC)	35
II-9	Diagramme énergétique d'un SC (a) type n, (b) type p	36
III-1	Carbonate de baryum	43
III-2	Oxyde de titane	43
III-3	Oxyde de tungstène	43
III-4	Les poudres de départ	44
III-5	Le broyage des poudres	44

Liste des Figures

III-6	Etuve	44
III-7	Schéma de cycle thermique de calcination	44
III-8	Déplacement dans le four	45
III-9	Schéma de synthèse de matériau $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$	45
III-10	Spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU	46
III-11	Préparation de cristal violet	46
III-12	Schéma de la photocatalyse	47
III-13	Spectre d'absorption du Cristal violet	48
III-14	Courbe d'étalonnage du Cristal violet	48
III-15	Spectre infrarouge de BWT élaboré par voie solide	49
III-16	Spectre d'absorption UV-Visible de la composition BWT.....	50
III-17	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ de la composition BWT.....	51
III-18	Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du CV	52
III-19	La dégradation du couleur violet	53
III-20	Cinétique de dégradation de CV par photocatalyse	53
III-21	Variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps	55

LISTE DES TABLEAUX

N°	Tableau	Page
I-1	Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance	10
I-2	Avantages et Inconvénients des méthodes de synthèses	15
II-1	Les propriétés de cristal violet	32
II-2	Les semi-conducteurs utilisés en Photocatalyse	36
II-3	Les avantages et les inconvénients de photocatalyse	38
III-1	Les caractéristiques des produits de départ	42

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

BT	Le titanate de barym BaTiO_3 .
BWT	$\text{Ba}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{TiO}_3$
t	Facteur de tolérance
λ	Longueur d'onde.
pH	Potentiel d'hydrogène
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Fourier Transforme Infra Red
a	Paramètre de maille
n	Ordre de la diffraction
hkl	Indices de Miller
d hkl	Distance réticulaire
Θ	Angle de Bragg
d	Distance interatomique
UV	Ultra-violet
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
e⁻	Electron
h⁺	Trou positif
Eg	Energie de gap
CV	Cristal violet

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement continu de l'industrie moderne crée une vie meilleure, mais entraîne également de nombreux inconvénients. Le problème de la pollution de l'eau est devenu plus grave, en particulier celui des polluants organiques colorants qui sont difficiles à traiter. Par rapport aux polluants inorganiques, les colorants organiques ont une plus grande stabilité et les méthodes traditionnelles de traitement de la pollution sont souvent inefficaces, ce qui est devenu un obstacle à un meilleur environnement [1]. La technologie de dégradation catalytique a été largement utilisée pour le traitement des eaux usées en raison de son faible coût, de son efficacité rapide et de ses performances de sécurité élevées, qui peuvent également résoudre efficacement des problèmes tels que la pollution de l'environnement et la crise des ressources [2].

La technologie photocatalytique utilise principalement des matériaux photocatalytiques qui peuvent se dégrader sous la lumière pour initier ou induire le changement de réaction d'oxydo-réduction dans le système réactionnel, afin d'atteindre l'objectif de dégrader les polluants colorants organiques [3].

Il existe de nombreux produits cibles pour la mesure de l'activité photocatalytique. Les produits courants rapportés dans la littérature sont le bleu de méthylène, le cristal violet, le vert de malachite, la rhodamine B, l'orange de méthyle, etc. [4-6]. Dans cette expérience, le CV est sélectionné comme substance de dégradation cible. Premièrement, le CV est un colorant est un colorant cationique, il appartient à la famille des triphénylméthanes, largement utilisé dans les rejets d'eaux usées dans les industries du textile, de l'imprimerie et pharmaceutique [7].

Deuxièmement, CV a une absorption évidente de la lumière visible et son absorbance est linéaire avec sa concentration dans une certaine plage, ce qui est conforme à la loi de Lambert-Beers.

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ présente de bonnes performances photocatalytiques dans la décomposition des polluants parmi de nombreux matériaux photocatalytiques. En outre, $BaTiO_3$ peut dégrader efficacement les polluants grâce à son effet piézoélectrique unique, offrant ainsi une nouvelle stratégie pour les applications catalytiques hautes performances[8].

INTRODUCTION

Il a été rapporté que l'activité photocatalytique de la phase tétragonale BaTiO_3 est supérieure à celle de la phase cubique avec le bleu de méthylène (MB) comme matériau de dégradation, indiquant que l'activité photocatalytique de BaTiO_3 est affectée par sa phase. Par conséquent, afin d'obtenir une meilleure activité photocatalytique, le procédé d'élaborer un nano- BaTiO_3 tétragonale stable a attiré une grande attention par les chercheurs. Compte tenu de la faible efficacité de la séparation électron-trou photogénérée du BaTiO_3 tétragonal (T-BT). Il a été modifié avec du métal noble Ag pour préparer des nano-composites présentant de bonnes performances catalytiques. Parallèlement, les performances de dégradation photocatalytique et le mécanisme de réaction ont été étudiés [9].

L'objectif de cette étude est de synthétiser un semi-conducteur à base de titanate de baryum dopé au tungstène par voie solide, et d'étudier son influence sur les propriétés photocatalytiques, notamment sur la dégradation du polluant organique CV sous l'illumination solaire.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre traite des notions générales sur les types de céramiques, en mettant l'accent sur la structure pérovskite du BaTiO_3 , ainsi que sur les méthodes de synthèse et de caractérisation.

Le deuxième chapitre aborde quelques aspects généraux sur les colorants et la photocatalyse, en décrivant leur concept dans la dégradation des milieux contaminés.

Le troisième chapitre se concentre sur la méthode de synthèse du matériau $\text{Ba}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{TiO}_3$ et son étude photocatalytique, avec la présentation des résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

Références bibliographiques

- [1] Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*.vol : 10, n°4, p : 1285-1303.
- [2] Tian, H., Wu, H., Fang, Y., Li, R., & Huang, Y. (2020). Hydrothermal synthesis of m-BiVO₄/t-BiVO₄ heterostructure for organic pollutants degradation: Insight into the photocatalytic mechanism of exposed facets from crystalline phase controlling. *Journal of Hazardous Materials*. vol : 399, p :123159.
- [3] Wang, Z., Jiang, L., Wang, K., Li, Y., & Zhang, G. (2021). Novel AgI/BiSbO₄ heterojunction for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light: Interfacial electron transfer pathway, DFT calculation and degradation mechanism study. *Journal of Hazardous Materials* .vol : 410, p:124948.
- [4] Abd El Maksod, I. H., Al-Shehri, A., Bawaked, S., Mokhtar, M., & Narasimharao, K. (2017). Structural and photocatalytic properties of precious metals modified TiO₂-BEA zeolite composites. *Molecular Catalysis*.vol:441, p:140-149.
- [5] Xu. Dong, MA. Hailing. (2021). Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*.vol: 313, p :127758.
- [6] Sakir, M., & Onses, M. S. (2019). Solid substrates decorated with Ag nanostructures for the catalytic degradation of methyl orange. *Results in Physics*.vol:12, p: 1133-1141.
- [7] Chen, P., Liang, Y., Xu, Y., Zhao, Y., & Song, S. (2021). Synchronous photosensitized degradation of methyl orange and methylene blue in water by visible-light irradiation. *Journal of Molecular Liquids*. vol: 334, p: 116159.
- [8] Kappadan, S., Gebreab, T. W., Thomas, S., & Kalarikkal, N. (2016). Tetragonal BaTiO₃ nanoparticles: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants. *Materials Science in semiconductor processing*.vol :51, p : 42-47.
- [9] Huang HongWei, Tu ShuChen, Du Xin, Zhang YiHe (2018). Ferroelectric spontaneous polarization steering charge carriers migration for promoting photocatalysis and molecular oxygen activation.vol:509,p:113-122.

CHAPITRE I

INTRODUCTION AUX

COMPOSES

CERAMIQUES BaTiO_3

I. Introduction

La céramique, matériau inorganique non métallique obtenu par frittage à haute température, dont la famille la plus importante est celle des oxydes à structure pérovskite. Ce chapitre propose une présentation générale des céramiques et des pérovskites « BaTiO₃ », en se basant sur leurs types, leurs caractéristiques et leurs applications, ainsi que sur les méthodes de synthèse.

II. Définition de la céramique

Le mot « céramique » venant du grec (keramikos=argile) Depuis des millénaires. Un matériau céramique est un solide inorganique non métallique obtenus par l'action de fortes températures.

La majorité des céramique contemporaines sont fabriquées à partir de poudres fusionnées (formées) et sont renforcées par un processus thermique (le frittage). La majorité des matériaux en céramiques sont polycristallins, c'est-à-dire qu'ils renferment un grand nombre de microcristaux bien organisés (grains) reliés par des zones moins organisées (joints de grain) (Figure I.1) [1].

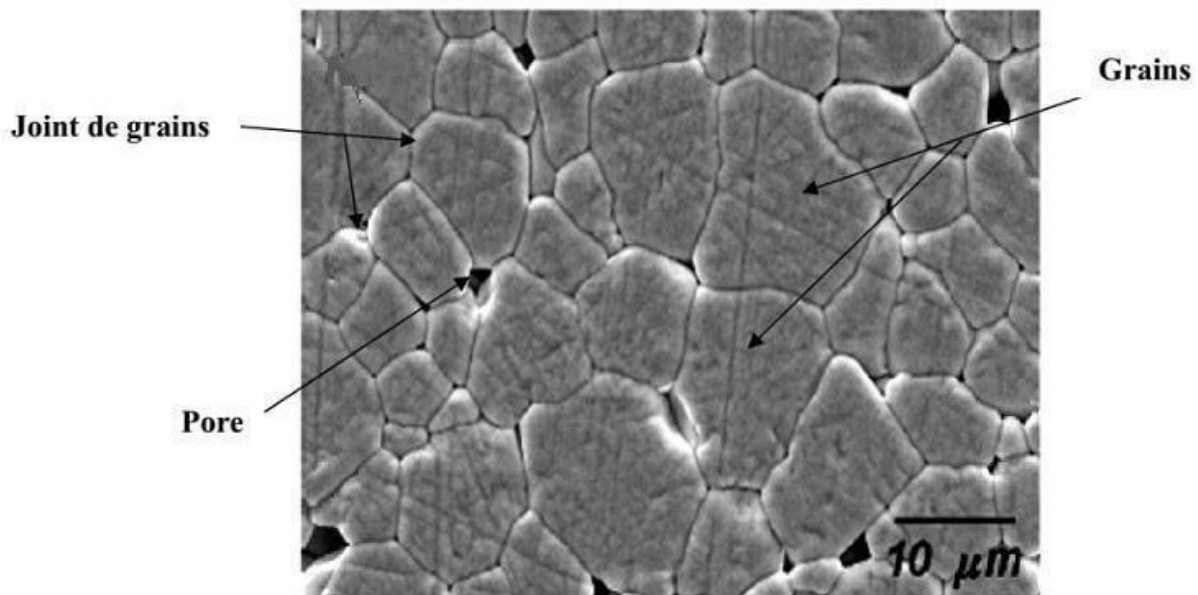


Figure I.1 : Microstructure typique des céramiques.

III. Différentes types de céramique

On distingue deux types de céramiques :

III.1. Céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles contemporaines, également connues sous le nom de céramiques conventionnelles ou silicatés, sont principalement constituées de silice (SiO₂), ce qui représente plus de 80 % de la croûte terrestre provenant de l'oxygène. Où elles sont fabriquées en quantités importantes et sont composées de matières naturelles à prix abordable [2]. Les céramiques classiques sont fabriquées à partir de matières premières naturelles telles que l'argile, le kaolin et le quartz, et sont généralement réalisées par coulée (Figure I.2) [3].

Les céramiques traditionnelles peuvent se classer en différentes familles :

- **Terre cuite**: Briques, tuiles, poteries, conduits de fumée, tuyau de drainage...
- **Faïence** : équipement sanitaire, vaisselle, carreaux...
- **Grès** : Carreaux de sol, appareil de chimie, équipement sanitaire...
- **Porcelaine** : Vaisselle, appareil de chimie, isolateur électrique...



Figure I.2 : Les différentes familles des céramiques traditionnelles.

III.2. Les céramiques techniques

La céramique technique, aussi appelée céramique d'ingénierie, désigne une catégorie de matériaux céramiques spécialement conçus pour des utilisations techniques et industrielles. Ils sont des céramiques de pointe qui ont des caractéristiques particulières. On considère les céramiques techniques comme l'un des matériaux les plus performants de notre époque en raison de leurs avancées récentes et renouvelables, car elles possèdent les propriétés les plus performantes, telles que la mécanique, la physique et l'optique (Figure I.3) [4].



Figure I.3 : Quelques céramiques techniques.

Les différentes familles de la céramique technique :

- **Oxydes** : Les céramiques d'oxyde comprennent des matériaux tels que l'alumine, la zirconie et le dioxyde de titane.
- **Carbure** : comprennent des matériaux comme carbure de silicium, carbure de bore .
- **Nitrures** : sont des matériaux comme nitrure d'aluminium, nitrure de zirconium.
- **Borure** : sont des matériaux comme borure de titane, borure de baryum.
- **Sulfures** : comprennent des matériaux comme sulfure de magnésium, sulfures de titane.

III.3. Propriétés des céramiques

Les céramiques sont des matériaux qui ont généralement les propriétés suivantes :

- Mauvais conducteurs de chaleur.
- Mauvais conducteurs d'électricité.
- Température de fusion élevée.
- Rigidité élevée.
- Faible résistance en tension (matériau fragile).
- Très résistant à la corrosion.
- Transparence optique.
- Biocompatibilité [5].

IV. Le titanate de baryum

IV.1. Définition

Le titanate de baryum est un composé chimique inorganique de formule BaTiO₃. C'est un des matériaux plus étudiés en raison de sa large utilisation dans diverses applications électroniques et technologiques. Il a des caractéristiques uniques comme la capacité de changer de phase en utilisant une piézoélectricité [6,7].

IV.2. Les solutions solides dérivées de BaTiO₃

Selon : Haroun Bayou, Yasser Kerroud et al :

Dans le cadre de cette étude, les chercheurs ont entrepris la préparation de matériaux dérivés de la pérovskite BaTiO₃ en utilisant la méthode solide et en modifiant la composition (par substitution du baryum par du strontium grâce à la similarité de leurs rayons ioniques **Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ avec 0,1 ≤ x ≤ 0,3**). Après avoir caractérisé ces matériaux par diffraction des rayons X (DRX), ils ont observé un changement de phase, passant de la phase tétragonale à une phase pseudocubique. Une étude photo catalytique a été menée pour évaluer la capacité de ces matériaux à dégrader le cristal violet. Les résultats ont montré que la meilleure efficacité de dégradation a été obtenue avec une substitution de 0,25 de Sr, atteignant un taux de dégradation de 96% en 5 heures [8].

Selon : Koriche Fatima, Ouaret Dyhia et al :

Les chercheurs voulaient synthétiser des poudres de nanoparticules de titanate de baryum dopé au néodyme "**Ba_{1-x}Nd_xTiO₃ 0 ≤ x ≤ 10%**" en utilisant la méthode des poudres par voie solide. Ils ont ensuite caractérisé ces poudres à l'aide de la spectroscopie UV-Visible et IR. Les observations principales concernent la diminution de la valeur de l'énergie de bande interdite du BaTiO₃, passant de 3,25 à 3,22-3,16. Finalement, ils ont examiné comment le colorant méthyle orange (MO) se dégrade par photocatalyse en présence de catalyseurs contenant du BaTiO₃ pur et du BaTiO₃ dopé au néodyme. Ils ont observé que le taux de dégradation augmentait avec la concentration de néodyme. [9]

Selon : Fattouche Ikram et al :

Les chercheurs voulaient de combinaient des matériaux selon la formule **(x)ZnO / (1-x)Ba_{0.97}W_{0.03}TiO₃**, ils ont créé des nano composites avec différentes proportions de **ZnO (x=0, 25, 50, 75, 100%)**. La synthèse verte a permis d'obtenir le ZnO, tandis que la synthèse

classique (solide-solide) a permis d'obtenir le Ba_{0.97}W_{0.03}TiO₃. Une étude photo catalytique a été réalisée pour la dégradation du polluant bleu de méthylène lors d'une irradiation solaire. Les résultats révèlent que le ZnO a une meilleure capacité à dégrader ce colorant. En termes d'efficacité, le composite **25% ZnO / 75% BT** se situe en deuxième position [10].

IV.3. Description de la structure pérovskite de titanate de baryum BaTiO₃

IV.3.1. Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique [11]. Cette structure est caractérisée par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres BO₆ reliés par leurs sommets (Figure I.4, I.5) [9].

- Les atomes A occupent les sommets des cubes. A représenté un cation de grand rayon ionique "le plus gros" (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) de coordinations 12 (ex : **Ba²⁺**, **Ca²⁺**, **Pb²⁺**, **Rb²⁺**, **Sr²⁺**, **Na⁺**, **K⁺**, **Bi³⁺**...).
- Les atomes B occupent les centres des cubes. B un cation de rayon plus faible "le plus petit" (métal de transition, de charge plus importante) de coordinations 6 (ex : **Ti⁴⁺**, **Sc³⁺**, **Fe³⁺**, **W⁴⁺**, **Zr⁴⁺**, **Ta⁵⁺**...).
- Les atomes d'oxygène O occupent les centres des faces des cubes. L'anion de coordinations (2 cations B et 4 cations A) [12,8].

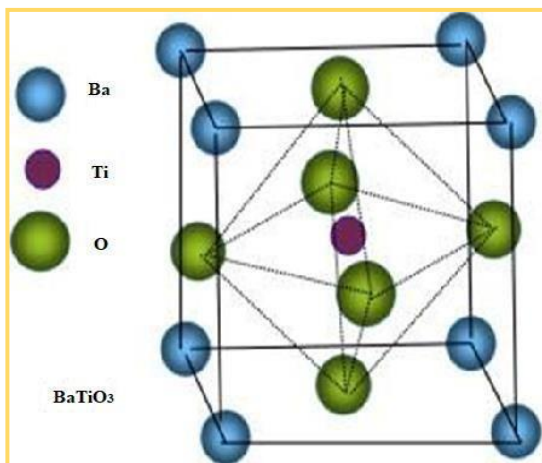


Figure I.4 : Maille de la structure pérovskite
BaTiO₃

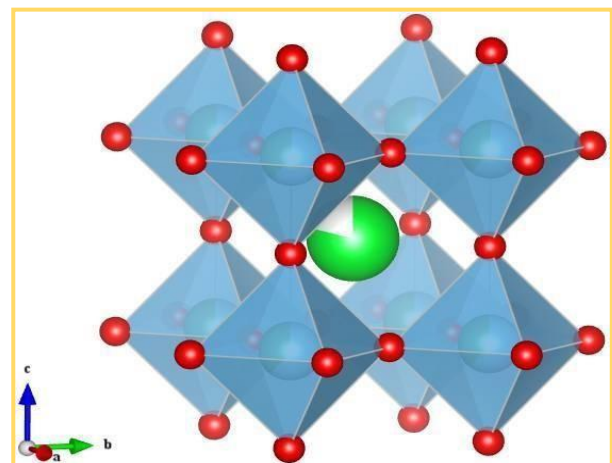


Figure I.5 : Représentation du réseau
tridimensionnel d'octaèdres.

Les matériaux pérovskites se présentent sous deux types de structures :

- a- Les pérovskites simples :** dont lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome comme: BaTiO₃, CaTiO₃, KNbO₃, LaFeO₃.
- b- Les pérovskites complexes :** dont les sites A et/ou B sont occupés simultanément par deux ou plus d'atomes différents, comme pour les compositions (Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO₃, (Ba_{1-x}Ca_x) (Ti_{1-y}Zr_y) O₃, *L a F e* _(1-x) *M g X O* ₃, (Pb_{1-x}Ca_x) (Zr_yTi_{1-y})O₃ (PCZT) [13].

IV.3.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

a) Facteur de tolérance t : Goldschmidt a introduit un paramètre dimensionnel nommé facteur de tolérance t, qui sert à évaluer les contraintes présentes dans la structure pérovskite en se basant sur les rayons ioniques (R_A, R_B et R_O) ou sur les distances interatomiques A-O et B-O [14].

Dans la structure de pérovskite idéale, la relation de stabilité s'écrit comme suit :

$$a\sqrt{2} = (2R_O + 2R_A) \quad \text{et} \quad a = (2R_O + 2R_B)$$

Donc :

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

Où R_A, R_B et R_X sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'anion X respectivement.

a: paramètre de la maille.

Généralement, le facteur de tolérance t est défini comme :

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

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance [15].

T	Symétrie observée
$\tau > 0.85$	Fluorine ou hexagonale
$0.85 < \tau < 0.9$	Orthorhombique
$0.9 < \tau < 1$	Rhomboédrique
$\tau = 1$	Cubique
$1 < \tau < 1.06$	Hexagonale

- b) **L'ionicité des liaisons anions-cations** : Le nombre de liaisons ioniques est dépendant à la différence d'électronégativité entre les ions. Elle est déterminée d'après l'échelle de Pauling par la différence d'électronégativité moyenne.

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2}$$

X_{B-O} et X_{A-O} : sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

V. Méthodes de synthèses

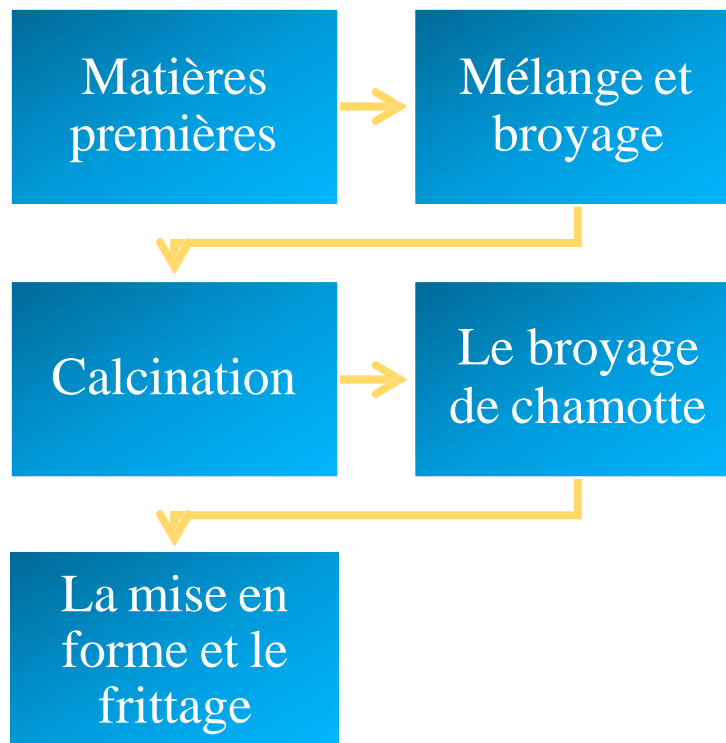
Il y'a différents procédés pour la synthèse des oxydes mixtes à structure pérovskite comme la réaction à l'état solide, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la synthèse par coprécipitation, la méthode hydrothermale [16].

Les propriétés catalytiques de ces oxydes sont influencées par les méthodes et les conditions de préparation, ainsi que par la température de synthèse. L'augmentation de la surface spécifique est l'objectif principal, car elle résulte en une géométrie favorisant une activité catalytique élevée [8].

V.1. Synthèse par réaction à l'état solide (céramique)

L'élaboration par voie solide est un processus simple et économique, largement utilisé et parmi les plus anciennes techniques d'élaboration [7,17]. Elle implique le mélange de divers oxydes solides à des températures inférieures à leurs points de fusion respectifs, ce qui permet à la réaction de se dérouler à l'état solide [18]. Le mélange est soigneusement broyé pour assurer l'homogénéité de la solution solide et augmenter la surface de contact entre les grains [19]. La réaction démarre à l'interface de contact entre les grains et se propage ensuite par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. Par la suite, le mélange réactionnel est soumis à un traitement thermique pour éliminer les composants volatils et densifier le matériau [20].

Les étapes de Synthèse par la méthode céramique :



V.2. La méthode sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution gélification » décrit un processus où "sol" fait référence à une suspension de particules colloïdales dans un liquide, typiquement avec des particules de diamètre compris entre 1 et 100 nm, et "gel" désigne un solide semi-rigide pouvant être colloïdal ou polymérique [21]. La méthode sol-gel permet la fabrication d'une grande variété d'oxydes dans diverses formes telles que des poudres, des films minces et des fibres (Figure I.6) [15].

Ce processus repose sur la réalisation d'une solution stable contenant les précurseurs, suivis par l'initiation des réactions d'hydrolyse puis de condensation pour former un réseau tridimensionnel [10].

Cette diversité des matériaux et des formes obtenues a rendu cette méthode très attractive dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique et les biomatériaux. De plus, elle offre l'avantage d'utiliser une chimie douce et de produire des matériaux très purs et stœchiométriques [15].

Plusieurs paramètres peuvent influencer le processus sol gel : [7]

- Température (influence sur la vitesse d'hydrolyse).
- pH (l'acidité du milieu accélère la réaction d'hydrolyse).
- Effet du catalyseur.
- Nature des précurseurs et leurs concentrations.

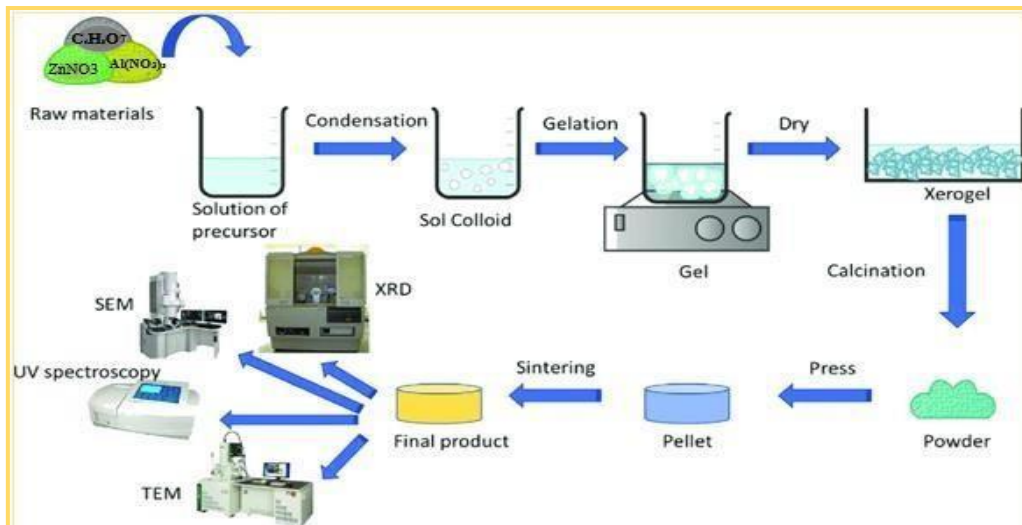


Figure I.6 : Schéma de la méthode sol gel.

V.3. La coprécipitation

Cette technique, initiée depuis 1980 et développée par L. Eyraud, elle se réalise par des précurseurs minéraux tels que des carbonates ou des nitrates de métaux, ajoutés à une solution de KOH, en une solution liquide homogène [23-24].

Ce processus se déroule dans un milieu basique pour induire la précipitation par effet de l'ion commun. Le précipité est ensuite récupéré par lavage et filtration, suivi d'un traitement thermique pour obtenir un oxyde mixte (Figure I.7) [25].

Plusieurs paramètres peuvent influencer le processus coprécipitation : [26]

- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution du précipitant.
- Concentration de la solution.
- Température.

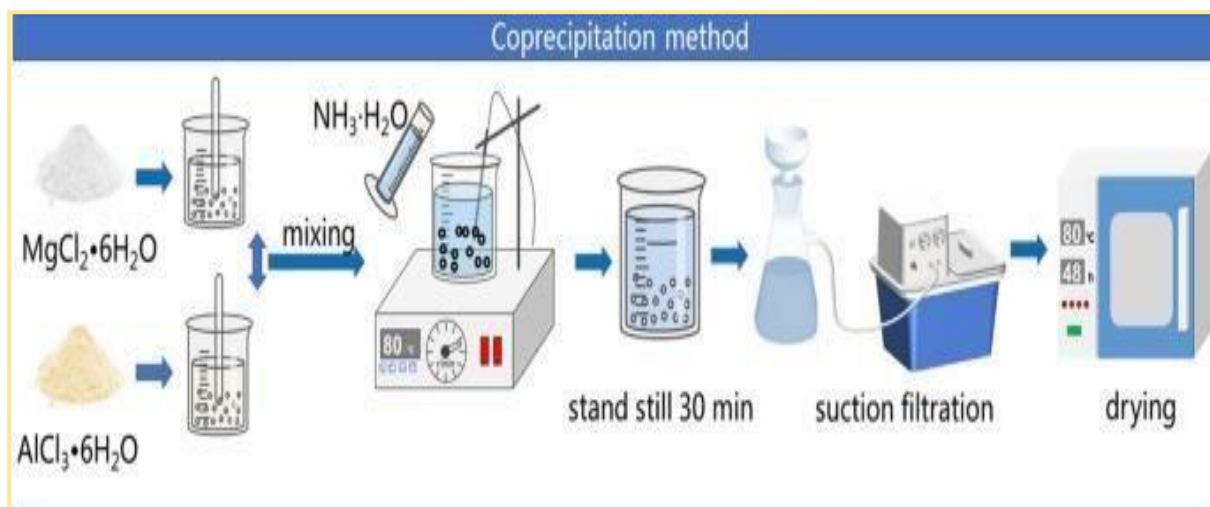


Figure I.7 : Schéma de coprécipitation.

V.4. La méthode hydrothermale

De manière générale, la méthode hydrothermale est une technique permettant la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse [9]. Elle se définit comme une réaction hétérogène se déroulant dans un système fermé, un autoclave, [27] contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxydes. Cette réaction a lieu dans une plage de température allant de 100 à 350°C, sous une pression à l'intérieur de l'autoclave pouvant atteindre 15 mPa. La méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et à des températures supérieures à son point d'ébullition normal pour accélérer la réaction entre les solides. L'eau, qu'elle soit liquide ou sous forme de vapeur, agit comme un milieu de transmission de pression (Figure I.8) [28-29].



Figure I.8 : Schéma de la méthode hydrothermal.

Avantages et Inconvénients des méthodes de synthèses : [22-23,30-32]

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Céramique	<ul style="list-style-type: none"> - Haute résistance à l'usure à la chaleur et à la pression. - Dureté élevée. - Moins couteuse. 	<ul style="list-style-type: none"> - Hautes températures. - Lenteur des réactions. - Possible hétérogénéité de composition du produit. - Contamination.
Sol- gel	<ul style="list-style-type: none"> - Pureté des précurseurs. - Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs. - Basses T de préparation. - La reproductibilité. 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé des alcoxydes. - Changement volumique important durant l'élaboration. - Grande porosité résiduelle. - Temps du processus long.
Coprécipitation	<ul style="list-style-type: none"> - Température de calcination est très basse. - Possibilité d'insertion des dopants de façon homogène. - Bonne homogénéité. - Diffusion facile des réactifs 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût de procédé. - pH doit être très bien ajusté. - Difficulté de contrôler la stœchiométrie.
Hydrothermal	<ul style="list-style-type: none"> - Réactions rapides. - Temps de synthèse abaissés. - Pureté. - Faible dispersion de taille des particules - Cristallinité. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessité d'autoclaves assez coûteux

VI. Les applications de BaTiO₃ [7, 10, 21].

Les matériaux ferroélectriques, notamment les dérivés du titanate de baryum comme le BaTiO₃, sont utilisés dans l'industrie de la microélectronique depuis plus de 50 ans, que ce soit sous forme de céramiques massives ou de monocristaux. Leur permittivité diélectrique exceptionnellement élevée, ainsi que leurs remarquables propriétés piézoélectriques, ont favorisé leur utilisation dans la fabrication de condensateurs, d'actionneurs et de capteurs.

L'intégration de ces structures dans des dispositifs électroniques a ouvert la voie à de nombreuses nouvelles applications potentielles. Ces dernières incluent :

- Fabrication des condensateurs céramiques multicouches (MLCC).
- Détecteur de gaz.
- Détecteur d'humidité.
- Mémoires dynamiques (DRAM's pour Dynamics Random Access Memory).
- Mémoires non-volatiles ferroélectriques (FRAM's pour Ferroelectric Random Access Memory)
- Les moteurs piézoélectriques.
- Les microphones et d'autres types de transducteurs.
- Les détecteurs à infrarouge.
- Les appareils à ultrasons médicaux (échographie).
- Appareils électro-optiques.
- Cartes à puces dites « intelligentes » [ramtron].
- Thermistors PTCR.

VII. Méthodes de caractérisation

VII.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « IRTF »

La spectroscopie infrarouge est une méthode couramment employée pour identifier les groupes fonctionnels. Les spectres infrarouges sont généralement divisés en :

- proche infrarouge (10000-4000 cm⁻¹).
- moyen infrarouge :(4000à 400 cm⁻¹).
- infrarouge lointain (400-50cm⁻¹).

VII.1.1 Principe

Le fonctionnement de la spectroscopie infrarouge repose sur le passage d'un faisceau de lumière infrarouge à travers l'échantillon à analyser. La lumière qui traverse la cellule contenant l'échantillon est dispersée par un prisme ou un réseau, élément essentiel du monochromateur. Un détecteur convertit ensuite le rayonnement en signal électrique, qui est ensuite amplifié par un amplificateur. Ainsi, un spectre infrarouge peut être obtenu à partir de n'importe quelle substance, quelle que soit sa forme physique.

VII.1.2 Appareillage [9]

Le spectromètre infrarouge est constitué de plusieurs éléments :

- Une source de lumière infrarouge émettant un rayonnement polychromatique couvrant une gamme de longueurs d'onde.
- Un dispositif optique qui décompose le spectre du rayonnement incident, envoyant toutes les fréquences sur l'échantillon.
- Un compartiment pour l'échantillon qui reçoit simultanément toutes les longueurs d'onde mais les transmet de manière différenciée.
- Un capteur qui enregistre la superposition des signaux transmis et génère un signal résultant qui n'est pas directement informatif.

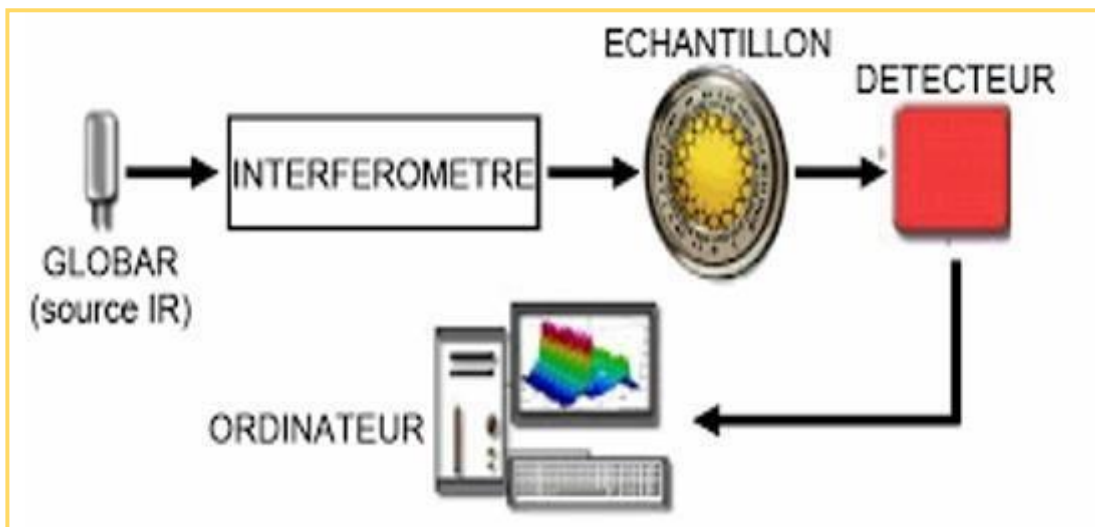


Figure I.9 : Schéma de principe d'un spectromètre IR.

VII.1.3 Analyse des spectres IRTF

Les données extraites des spectres se divisent en deux catégories :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont spécifiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de cette absorption [38].

VII.2 La spectroscopie UV-Visible

VII.2.1 Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique qui repose sur l'observation de la variation de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée. Cette méthode est appliquée dans une plage de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm afin de déterminer les concentrations des substances absorbantes. Les résultats se présentent sous forme de spectres d'émission ou d'absorption, qui se présentent sous forme de courbes montrant la variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre utilisant une lumière pratiquement monochromatique [39,40].

VII.2.2 Principe

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible repose sur la capacité de la matière à absorber l'énergie lumineuse. Lorsque la matière absorbe une portion de l'énergie du rayonnement électromagnétique, cette absorption est liée à une transition électronique des électrons de valence, passant d'un niveau d'énergie fondamental à un niveau énergétique supérieur [41].

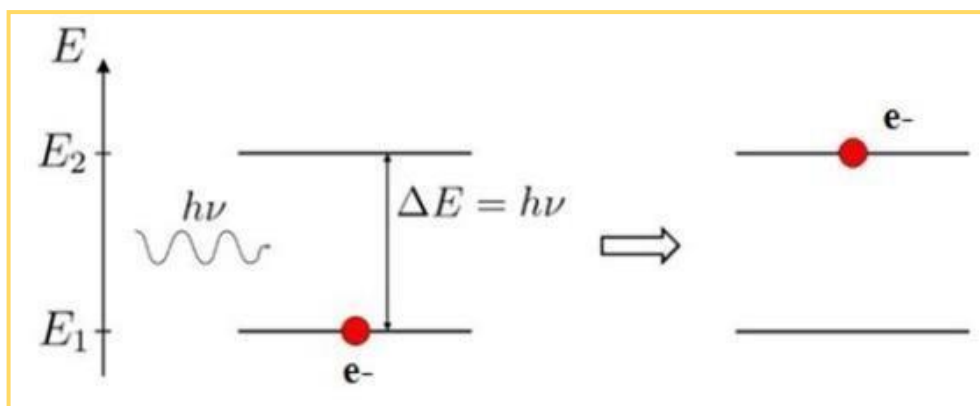


Figure I.10 : Phénomène d'absorption d'une énergie lumineuse.

Une source de lumière est transformée en lumière monochromatique à travers un dispositif dispersant tel qu'un prisme ou un dispositif diffractant comme un réseau. Le faisceau est alors divisé en deux. L'un traverse l'échantillon dans une cuve tandis que l'autre, utilisé comme référence, passe à travers une cuve contenant uniquement le solvant. Un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmission, $T=I/I_0$, puis traite les données pour obtenir l'absorption. Le spectre est ensuite affiché et traité par un ordinateur qui identifie les différentes longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi que les valeurs d'absorption correspondantes [42].

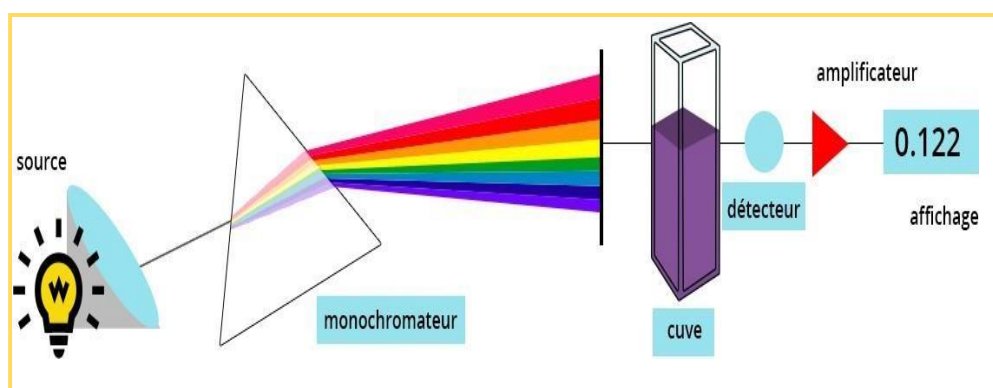


Figure I.11 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible

VII.2.3 Appareillage

Un spectrophotomètre est équipé de :

- Une source de radiations polychromatique.
- Un monochromateur capable de sélectionner une radiation monochromatique.
- L'échantillon à analyser.
- Un photodétecteur.

VII.2.4 Loi de Beer Lambert

Considérons une lumière monochromatique passant à travers une solution absorbante de concentration C , placée dans une cuve d'épaisseur l .

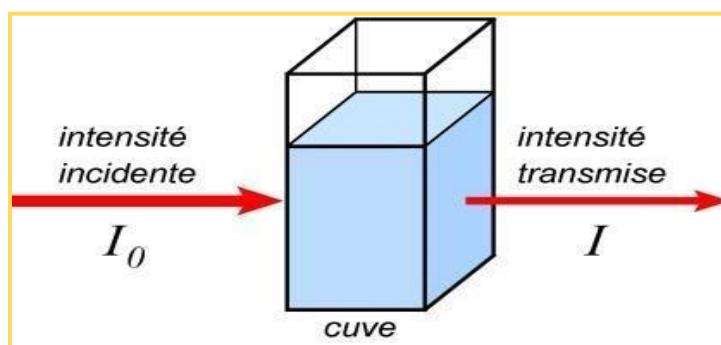


Figure I.12 : Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.

L'intensité varie selon cette loi : $A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot c$

Où:

- I_0 : Intensité de la lumière incidente.
- I : Intensité de la lumière transmise.
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l/mol.cm).
- L : épaisseur de la cuve que l'on met la solution (cm).
- C : concentration de l'absorbant (mol /l).
- A : l'absorbance.

Remarque : $A = -\log T$ ou T c'est la transmittance.

Références bibliographiques

- [1] Moukhtari Mohammed, Bessad Oussama.(2020-2021).Fabrication et contrôle de qualité des carreaux céramiques de l'entreprise Sarl-Togres-Ceramic.Mémoire de master.Université Saad dehleb,Blida 1.
- [2] Zouaoui Fatma ,Belalit Amina.(2022).Etude comparative des propriétés mécaniques et optiques d'Alumine et de Spinelle .Mémoire de master.Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj.
- [3] Kourat Djedjiga.(2012). Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à des contraintes électriques.Memoire de magister.Universite Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [4] <https://www.ceramtec.fr/materiaux-ceramiques/>
- [5] Cour master 1, Génie mécanique, Génie des matériaux, Université Mustapha Ben Boulaid Batna 2,(2020-2021).
- [6] Haouamdi sabah,Lemkadem Nesrine,Khenguia chaima.(2021).Etude bibliographique sur l'élaboration et caractérisation physico-chimique d'un Oxyde Mixte LaCrO₃.Mémoire master.Université Echahid Hamma Lakdhar-EL-Oeud
- [7] Boudraa Reguia,Bordjah Amel.(2020).Etudes Diélectrique, Optique et Photocatalytique de BaTiO₃ Mémoire de master.Université A. MIRA – Béjaïa.
- [8] Haroun Bayou, Yasser Kerroud.(2021).Elaboration et caractérisation de quelques oxydes mixtes de type pérovskite à base de titane: application à la dégradation photocatalytique d'un colorant cationique. Mémoire de master .Universite Mohammed Seddik Ben Yahia –Jijel.
- [9] Koriche Fatima,Ouaret Dyhia.(2021).Étude optique et photocatalytique de la solution solide BaTiO₃-Nd mémoire master. Université A. MIRA – Béjaïa.
- [10] Fattouche Ikram,(2023).Étude de l'élimination de colorant(bleu de méthylène) par un matériau céramique.Mémoire master .Université Mohammed khider Biskra
- [11] <https://fr.wikipedia.org/>
- [12] Chahinaz Lebbal ,Amina Lahlouhi.(2019), Synthèse et caractérisation structurale de la solution solide (Na_{0.5}, Bi_{0.5})xBa_{0.9}-xMg_{0.1} TiO₃.mémoire master. Université Mohamed Khider de Biskra .
- [13] Jérôme Lelièvre.(2017). Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A,A')(B)O₃ et (A,A')(BB')O₃. Thèse de doctorat. Université de Limoges.

- [14] Yoed Tsur, Timothy Dunbar, Clive A. Randall, (2001). Electroceramics vol :7, p25-34.
- [15] Khellaf Noureddine. (2018). Synthèse Par Voie Sol-Gel Et Caractérisation D'un Photocatalyseur Composite La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃/TiO₃ Vis-A-Vis De La Production Et D'oxygène D'hydrogène ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1
- [16] Cristian Perca. (2005). Structure Cristalline Et Magnétique De Pérovskites RbMn₂O₆- \ddot{A} (Où \ddot{A} = 0 Et 0,5). Thèse Doctorat, Université Paris Xi.
- [17] Chandra Treya, S.S., Fulrath, R.M., Pask, J.A. (1981). Reaction mechanism in the formation of PZT solid solutions, J. Amer. Ceram. Soc. Vol: 64, n°7, p 422-425.
- [18] L. Smart Et E. Moore. (1997). Introduction A La Chimie Du Solide, Masson Paris.
- [19] A. S. Dzunuzovic, M. V. Petrovic, B. S. Stojadinovic, N. I. Ilic, J. D. Bobic, C. R. Foschini, B. D. Stojanovic, (2015). Multiferroic (NiZn) Fe₂O₄-BaTiO₃ composites prepared from nanopowders by auto-combustion method. Ceramics International, vol:41, n°:10, p13189-13200.
- [20] H. Abdennouche, K. Hassaini. (2014). détermination de la limite de substitution dans le système SrTiO₃-NaF-MgF₂ Mémoire de master, Université de Bejaia.
- [21] Djahida Talantikite. (2008). Synthèse Et Caractérisations De Phases Oxyfluorées Dérivées De Pérovskites A_{1-x} TiO₃ : A = Ca, Sr, Ba. Thèse de doctorat. Université Houari Boumediene.
- [22] F.J-M. Haussonne, Les matériaux sol-gel et organométallique pour couche minces, Edition SEPTIMA, Paris (1993).
- [23] Amel kharief. (2012). Synthèse, Caractérisations Et Étude Structural Des Céramiques PZT De Type Pérovskite Pb_{1-x} La_zCa_x [(Zr_y Ti_{1-y})_{0.75} (Sb)_{0.25}]_{0.3}. Mémoire de magister. Université Mentouri, Costantine.
- [24] Tanaka, K., M.F. Capule, and T. Hisanaga. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. Chemical Physics Letters. Vol:187(1-2): p. 73-76.
- [25] H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date. (1999). Chemical coprecipitation of mixed (Ba + Ti) oxalates precursor leading to BaTiO₃ powders Materials chemistry and physics, vol: 58, n°:2, p121-127.
- [26] Abdellah Bahmani. (2012). Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie D'Oran.
- [27] Gheraba kawther, Abbes wafa. (2019). Formation de la phase pérovskite des céramiques multiferroïques à base de BiFeO₃-BaTiO₃. Université de Ghuelma.

- [28] Avdeef, A.O. Tsinman.(2006). PAMPA—A drug absorption in vitro model: 13. Chemica lselectivity due to membrane hydrogen bonding: In combo comparisons of HDM-,DOPC-, and DS-PAMPA models. European Journal of Pharmaceutical Sciences. Vol: 28, n0(1-2): p. 43-50
- [29] West, A.R., Solid state chemistry and its applications2014: John Wiley & Sons.
- [30] Nath and A. Viart, Méthodes d'élaboration de matériaux, (2014).
- [31] N. Madoui, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs Thèse de doctorat, Université de Biskra (2017).
- [32] Dossier technique : le procédé sol gel.
- [33] Akika Hallala ,Fatma Zohra .(2014) .Synthèse, caractérisation et propriété catalytiques des oxydes spinelles $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$ (M = Ni et Cu). Université de Jijel.
- [34] S. Menakh.(2010).Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Mémoire de magister.Université Mentouri-Constantine .
- [35] Sofiane BenAbdallah.(2019). Etude physico-chimique d'un oxyde mixte.Mémoire de master .Université Mohamed khaidar Biskra.
- [36] /https://liec.univ-lorraine.fr
- [37] BERRA Djamila.(2020).Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologique.Thèse de doctorat. Université Hamma Lakhder-Eloued. Hamma Lakhdar EL-OUED.
- [38] Omar Ben Mya. (2015). Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$.Thèse de doctorat .Université de Mohamed Khaider Biskra.
- [39] Noura Yahiaoui.(2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif .Mémoire de magister.Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou.
- [40] R.Meyer, Denier.(1996) Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de L'ultraviolet– BULL. Un. Phys. n° 784, p895-908.
- [41] Hela Farjani.(2014) Synthèse, études structurales et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur les chlorobismuthates(III).Thèse de doctorat. Université El-Manar Tunis .
- [42] Amina Ben Bouabdellah, Meriem Saidi. (2017) Validation du médicament venlafaxine par la méthode d'analyse UV visible par des calculs statistiques.Mémoire de master.Universite M'hamed Bougara-Boumerdes.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES

COLORANTS ET LA

PHOTOCATALYSE

I. Introduction

Les colorants occupent une place significative dans notre quotidien en raison de leur utilisation répandue dans divers domaines tels que l'industrie, la chimie et la médecine. Cependant, leur utilisation comporte des risques, notamment en ce qui concerne leur impact sur l'environnement. Dans ce contexte, les scientifiques s'efforcent de trouver des moyens de minimiser ces risques, et l'une des approches explorées est la photocatalyse.

Ce chapitre vise à fournir une notion générale aux colorants ainsi qu'à la photocatalyse. Nous explorerons également le concept de photocatalyse en tant que méthode potentiellement prometteuse pour la dégradation des colorants et la purification des milieux contaminés.

II. Généralités sur les colorants

II.1. Définition

Le colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. L'action qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : peinture, teinture, impression, enduction, ou bien une coloration dans la masse. La fixation du colorant se fait par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat [1].

- On distingue deux grandes familles de colorants :

II.2. Les colorants naturels

Parmi la grande diversité de colorants disponibles, ceux d'origine naturelle sont moins nombreux que leurs homologues artificiels. Depuis l'Antiquité, les colorants naturels ont été les premiers à être utilisés pour teindre les textiles. Ils sont extraits de diverses sources telles que les plantes, les fruits, les arbres, les lichens, ainsi que les insectes et les mollusques, par le biais de procédés simples tels que le chauffage ou le broyage [2].

II.2.1. Colorants d'origine végétale

Les colorants issus de différentes parties des plantes, comme les fleurs, les fruits, les graines, les feuilles, les écorces, les troncs, les racines et autres, sont classés dans cette catégorie [3,4].

Exemples :

- **Pourpre de Tyr** : teinture rouge violacée extraite d'un mollusque gastéropode marin, le murex (Figure II.1) [5].



Figure II.1 : le murex.

- **Rouge garance** : Le colorant est extrait des rhizomes broyés et séchés d'une plante grimpante appartenant à la famille des rubiacées, connue sous le nom latin de *Rubia tinctorum* (Figure II.2) [5].



Figure II.2 : *Rubia tinctorum* appelée la garance des teinturiers.

II.2.2 Les colorants d'origine animale

Malheureusement, les colorants d'origine animale offrent un choix de couleurs assez limité. Les teintes noires sont les plus répandues et peuvent être obtenues à partir de plusieurs types d'animaux. Ce processus implique la calcination, où la matière est chauffée dans un récipient fermé, puis broyée pour obtenir le colorant. En ce qui concerne la préparation du colorant rouge à partir de l'exsudation de corps séchés d'insectes, notamment la cochenille, le processus est à peu près similaire à celui des colorants végétaux [6].

II.2.3 Les colorants d'origine minérale

Les colorants naturels minéraux sont dérivés de roches primitives extraites de carrières, puis séchées, broyées et parfois calcinées pour produire différentes teintes. Ils

offrent une excellente résistance aux rayons UV et aux conditions météorologiques, les rendant idéaux pour une utilisation dans les enduits traditionnels, les badigeons, la coloration des chaux, des plâtres et des ciments. La coloration des colorants minéraux est principalement due à la présence d'oxyde de fer, associé ou non à l'oxyde de manganèse (Figure II.3) [7].



Figure II.3 : Quelques pierres pour produits les pigments.

II.3. Colorants synthétiques

En 1856, lors de la première période, les colorants utilisés étaient exclusivement d'origine naturelle, provenant des trois règnes : végétal, animal et minéral [8]. Apparus' il y a plusieurs siècles, avec l'essor considérable de la chimie à l'échelle mondiale, les colorants sont devenus un marché très significatif de nos jours, en raison de la demande croissante qui ne cesse d'augmenter. En France, Michel-Eugène Chevreul a joué un rôle prépondérant dans le domaine des colorants en travaillant activement sur leur isolation et leur identification. Il s'est particulièrement efforcé d'isoler et d'identifier les principes actifs colorants des plantes tinctoriales, ouvrant ainsi la voie à la production industrielle de colorants synthétiques.

Les colorants synthétiques ont d'abord été nommés d'après des noms de plantes tels que l'amarante, la fuchsine, la garance, etc., puis de noms de minerais comme le vert malachite, l'auramine, etc. Par la suite, ils ont été désignés selon leur composition chimique, comme le bleu de méthylène, le violet de méthyle, le vert naphthalène, etc [9].

Grâce à leur large gamme de nuances, leur résistance et leur capacité à s'adapter à divers types de fibres, les colorants synthétiques vont connaître une expansion rapide, progressant inéluctablement au détriment des colorants naturels [10].

II.3.1. Les colorants textiles

Depuis les temps les plus anciens, la teinture des textiles était exclusivement réalisée avec des colorants naturels. Au cours du siècle dernier, ces derniers ont été largement supplantés par des colorants synthétiques, offrant d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'avènement des textiles chimiques a présenté des défis majeurs aux teinturiers, qui n'ont été résolus qu'avec la création de nouveaux produits mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles [11].

II.3.2. Les colorants alimentaires

Il existe différents types de colorants alimentaires autorisés en alimentation :

– **Les colorants naturels :**

- Bois de santal : Arborant une teinte rouge orangé, le bois de santal est principalement utilisé dans l'industrie des parfums. Sa stabilité thermique est remarquable, ce qui le rend potentiellement adapté à des applications dans les jus de fruits, les sorbets, les liqueurs, les sauces tomate et les confitures.
- Rousselle : Cette plante, un arbuste, se distingue par ses fleurs riches en anthocyanes, dérivés de la cyanidine et de la delphinidine, qui produisent une coloration rouge. Cette teinte extraite est utilisée dans diverses préparations à base de fruits.
- Spirulines : Les spirulines sont des microalgues renfermant un pigment bleu, ainsi que des caroténoïdes et des chlorophylles.
- Monascus: Originaire d'un champignon microscopique (*Monascus* sp.) se développant sur du riz cuit à la vapeur, le pigment monascus se présente sous forme de teintes jaunes ou orangées. Utilisé au Japon pour colorer le surimi, il est cependant interdit en Europe en raison de la production par *Monascus purpureus* de substances antibiotiques.

– **Les colorants de synthèse :**

- Les colorants "identiques à la nature" (fabriqués industriellement mais présents naturellement)
- Les colorants artificiels (sans équivalent naturel) [12].

II.4. Cristal violet

II.4.1. Définition

Le cristal violet, également connu sous le nom de "Gentiane Violet", est un colorant synthétique de la classe des triphénylméthanés. Il présente une faible solubilité dans l'eau. Ce colorant est réputé pour ses propriétés aux multiples facettes, notamment ses effets antibactériens, antifongiques, antihelminthiques et antitrypanosomiens (Figure II.4, II.5) [13,14].

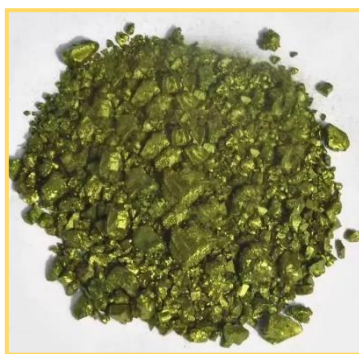


Figure II.4 : Cristaux de cristal violet.

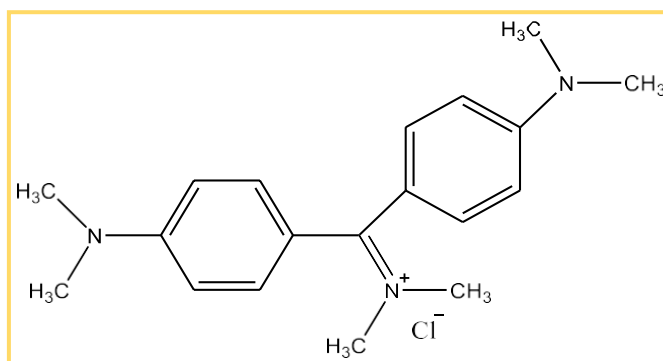


Figure II.5: Structure chimique de gentiane violet.

II.4.2. Utilisation de cristal violet [15, 16].

- L'industrie pharmaceutique et cosmétique comme additif de colorations.
- L'impression, il est utilisé comme encre colorée.
- La coloration microscopique.
- Le développement d'empreintes latentes.
- Les expériences d'investigation en chimie pour ses propriétés colorantes et réactives.
- Dans l'industrie pour teindre les fibres et textiles.

II.4.3. Toxicité de cristal violet

En cas de projection du produit dans les yeux, des irritations peuvent se produire et causer des dommages temporaires réversibles. De plus, il peut être nocif pour les organismes aquatiques. Il provoque des irritations cutanées, oculaires et respiratoires [17].

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire	$407,979 \pm 0,025$ g/mol
Propriétés physiques	
Température de fusion	215 C°
Solubilité	4 g/L à 25° dans l'eau
Masse volumique	220-400 Kg/m ³

Tableau II-1: Les propriétés de cristal violet.

III. La photocatalyse hétérogène

III.1. Définition

La photocatalyse hétérogène est caractérisée par l'accélération de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement faisable lorsqu'elle est exposée à la lumière en présence d'une substance spécifique, désignée sous le nom de photo catalyseur [18]. Elle est qualifiée d'hétérogène lorsque le photocatalyseur est dans un état physique distinct de celui des polluants, sans être consommé ou altéré [19].

En catalyse hétérogène, la décomposition des molécules organiques peut être décrite en cinq étapes successives (Figure II.6) :

- Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
- Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
- Réaction dans la phase adsorbée.
- Désorption des produits de réaction.
- Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution [20].

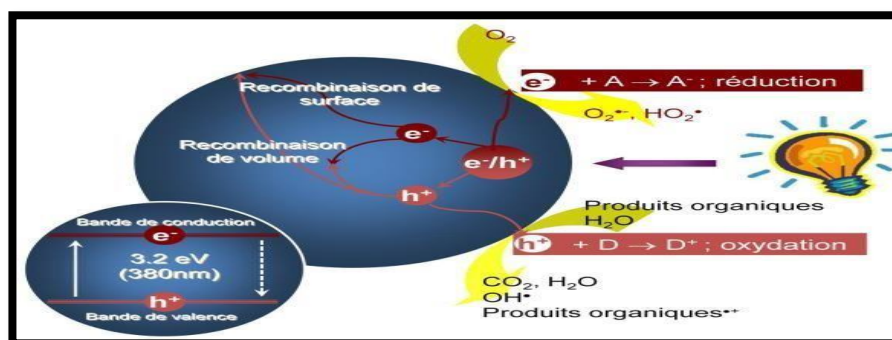
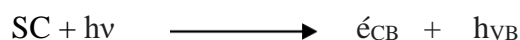


Figure II.6 : Schéma de principe du mode d'action d'une particule de TiO₂ dans UV .

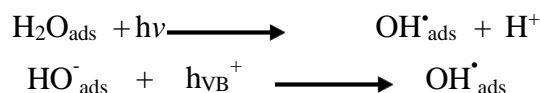
III.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse fusionne les principes de la photochimie et de la catalyse. Cette réaction est photochimique car elle nécessite la présence de lumière, et catalytique car elle se déroule à la surface d'un catalyseur spécifique, désigné dans ce contexte comme un photocatalyseur [27].

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation des électrons à la surface d'un semi-conducteur lorsqu'il est exposé à un rayonnement lumineux, en absorbant des photons UV dont l'énergie supérieure à celle nécessaire pour activer le semi-conducteur. Cette absorption entraîne le déplacement et la libération d'électrons (e_{CB}^-) de la BC, créant ainsi un trou positif (h_{BV}^+) dans la BV (Figure II.7) [22,9].



- La formation de radicaux hydroxyles résulte de la création de lacunes « trou » en électrons dans les couches de valence.
- Le trou participe à photo-oxydation. Ex : oxydation d'eau.



- La formation des radicaux superoxydes résulte de déplacement d'un e^- en BV.
- L'électron participe à photo-réduction Ex : oxygène.



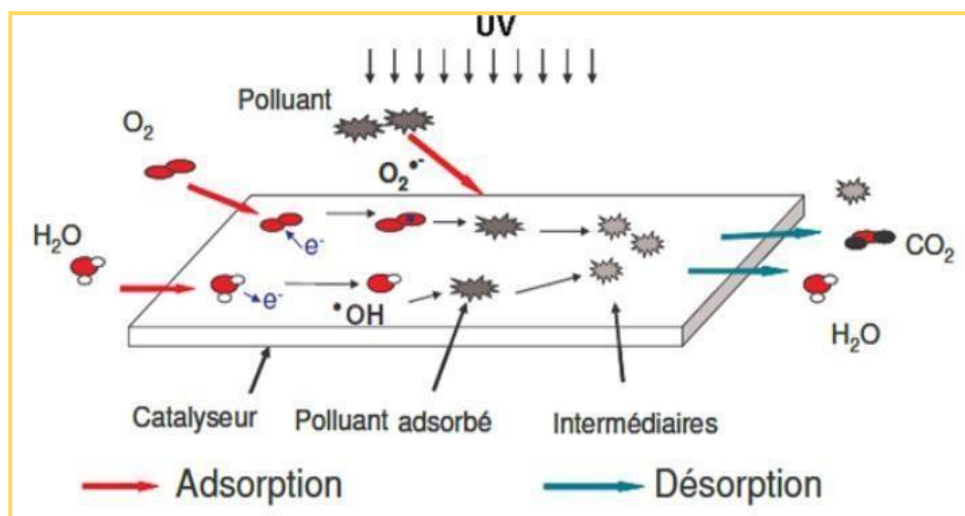


Figure II.7 : Les étapes de dégradation photo catalytique.

III.3. Structures électroniques des solides

III.3.1. Selon les propriétés électriques

On peut classer les matériaux en trois catégories : conductrices, isolantes et semi-conductrices :

- Conducteurs** : sont des matériaux qui permettent le passage du courant électrique (charges) comme les métaux ex : Fe, Cu, Al..., ils ont une résistivité ρ très faible.
- Isolants** : sont des matériaux qui ne permettent pas le passage du courant électrique ex : silice (SiO₂), verre. Ils ont une faible conductivité électrique et une bonne résistivité.
- Semi-conducteur** : sont des matériaux qui ont une conductivité moyenne et une résistivité entre l'isolant et les conducteurs. On peut modifier sa conductivité par l'ajout d'un dopant ou par modification de température.

III.3.2. Selon la valeur de l'énergie de gap E_g

- Isolant** : il y a un grand vide entre la BV et BC (vide), E_g est élevé (~ 10 eV) donc il n'y a pas de conduction possible, pas de transfert d'électron.
- Conducteur** : La BC et BV se superposent, l'écart d'énergie E_g tend vers zéro. La bande de conduction est partiellement occupée.
- Semi-conducteur** : La BC est vide, E_g (de 1 à 3 eV), avec l'augmentation de température il permet la conduction électrique (transfert d'é).

III.3.3. Rappels sur les semi-conducteurs [14].

Un semi-conducteur est un matériau cristallin dont les caractéristiques de conductivité électrique influencent deux bandes d'énergie spécifiques.

- **La bande de valence** : c'est l'énergie électronique désigne les électrons qui sont fortement liée aux noyaux atomiques.
- **La bande de conduction** : Il inclut les électrons dans un état excité qui sont capables de se déplacer à travers le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par **un gap, une bande interdite (E_g)**. La "bande interdite" désigne la zone d'énergie entre la BV et la BC dans un matériau semi-conducteur ou isolant (Figure II.8).

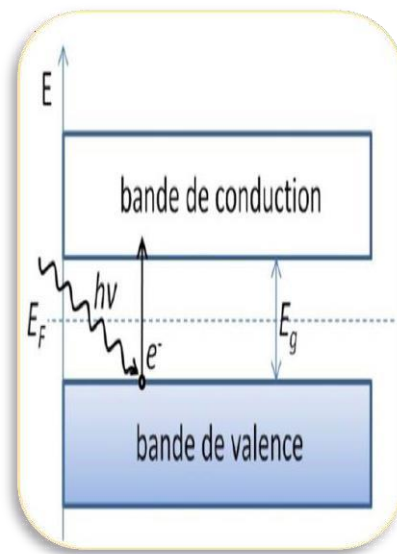


Figure II.8: Absorption de photon par un semi-conducteur (SC).

a) Différents types de semi-conducteurs:

Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque ou extrinsèque:

- **semi-conducteur intrinsèque** : Dans un semi-conducteur intrinsèque, également appelé pur, aucun dopant étranger n'est présent. Ainsi, tous les électrons situés dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. $n=p=n_i$ (n_i est la concentration intrinsèque).
- **semi-conducteur extrinsèque** : Il s'agit d'un semi-conducteur intrinsèque modifié par l'ajout d'impuretés spécifiques qui lui confèrent des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques.

Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

- **Les semi-conducteurs de type n** : Un semi-conducteur est qualifié de type n lorsque la concentration d'électrons excède celle des trous. Ces matériaux sont obtenus par dopage avec des atomes possédant un excès d'électrons de valence par rapport au nombre nécessaire pour former des liaisons atomiques dans la matrice.
- **Les semi-conducteurs de type p** : Quand il y a un excès de trous par rapport aux électrons libres dans un semi-conducteur, on le qualifie de type p. En général, ce dopage est réalisé en introduisant dans la matrice du semi-conducteur des atomes appelés accepteurs, qui ont un nombre d'électrons de valence inférieur à celui nécessaire pour former les liaisons atomiques.

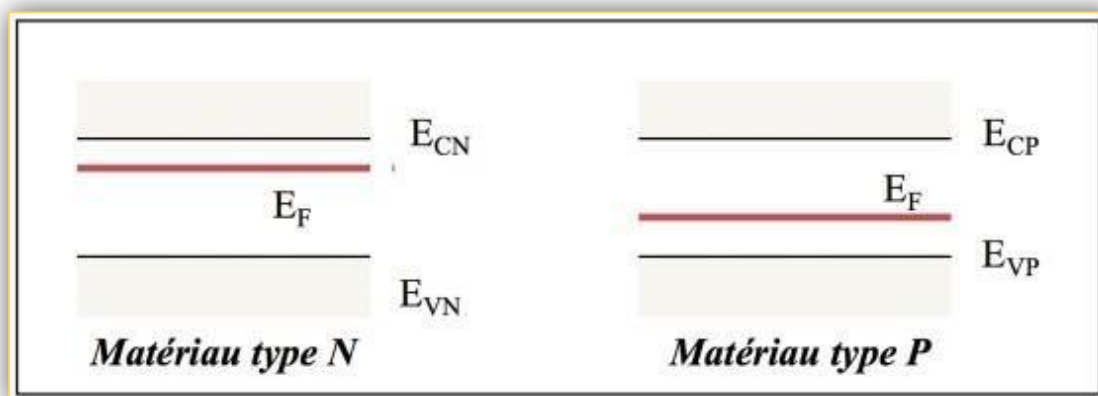


Figure II.9 : Diagramme énergétique d'un SC (a) type n, (b) type p.

- **Jonction p-n** : La jonction P-N désigne la région de contact entre deux semi-conducteurs ayant subi des dopages différents : l'un de type P, dopé positivement, et l'autre de type N, dopé négativement. L'ensemble forme une diode, un composant électronique qui permet le passage du courant dans un seul sens.

Tableau II.2 : Les semi-conducteurs utilisés en Photocatalyse [23].

Semi-conducteur	Energie de gap (eV)	Bande gap longueur d'onde (nm)
TiO ₂	3,2	387
ZnO	3,2	387
WO ₃	2,8	443

III.4. Paramètres influençant la photocatalyse [14,24 ,25].

La vitesse de la réaction photo-catalytique dépend :

1. Des paramètres réactionnels :

- Masse du photocatalyseur.
- Influence de la longueur d'onde λ .
- Intensité de la lumière (influence de flux lumineux).
- Influence du pH de la solution.
- Concentration initiale du composé organique (polluant).
- La température.

2. Des paramètres liés aux caractéristiques du photo-catalyseur :

- La surface spécifique.
- Gap.
- Taille des cristallites du catalyseur.

III.5. Domaines d'application de la Photocatalyse [26-28]

- Purification de l'air :
 - Élimination des odeurs.
 - Élimination des microorganismes.
- La dépollution des eaux vise à purifier l'eau afin qu'elle soit propre à la consommation humaine, garantissant ainsi sa qualité potable.
- Nettoyage des surfaces.
- Dégradation des déchets organiques.
- Élimination des micro-organismes tels que les bactéries, les virus et les champignons.
- Application dans le revêtement auto-nettoyant de surfaces comme le verre, les métaux, les bétons...
- Applications médicales comme le traitement des infections bactériennes.

Les avantages et les inconvénients de photocatalyse

La photocatalyse	
Avantages :	Inconvénients :
<ul style="list-style-type: none"> - Sa praticité d'utilisation et la capacité à réutiliser le catalyseur présent dans le milieu traité. - Une décomposition efficace des polluants peut conduire à une minéralisation complète dans certains cas, produisant comme résidus de l'eau et du dioxyde de carbone. - Elle se déroule à température ambiante et sous pression atmosphérique. - Le catalyseur utilisé est généralement non toxique, actif et économiquement abordable. - La photocatalyse est efficace même pour des faibles concentrations de polluants. - Faible consommation d'énergie car elle utilise la lumière solaire qui est naturelle ou d'autres sources peu coûteuses, ce qui en fait une méthode économe en énergie. 	<ul style="list-style-type: none"> - La limitation réside dans le transfert de masse. - Il est nécessaire de récupérer le photocatalyseur après la réaction. - L'efficacité et la durée de vie de la lampe sont limitées. - Les eaux usées troubles posent des problèmes pour la dégradation photocatalytique en entraînant la formation d'agrégats, ce qui entraîne un déficit de traitement. - Sensibilité de la lumière à cause de météorologique.

Références bibliographiques

- [1] Boudia Rabia, (2020/2021). Étude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active. Thèse de doctorat. Université de Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes.
- [2] CaponMady, Courilleau-Haverlant Véronique, Valette Cécile. (1993). Chimie des couleurs et des odeurs. Éditeur Nantes, Culture et technique.
- [3] Chetioui Souheyla, (2010). Structures et propriétés physico-chimiques de substances Colorantes de synthèse. Mémoire de magister .Université MentouriConstantine.
- [4] Nivati Bhattacharyya, (2010). Natural Dyes for Textiles and Their Eco-friendly Applications. Website IAFL Publications. New Delhi.
- [5] <http://spcfa.spip.ac-rouen.fr>
- [6] <https://www.encre-et-imprimante.fr/pigments-origineanimale>.
- [7] <https://www.colorey.com/fr/colorantspigmentsindustriels/pigments/pigmentsmineraux.html>
- [8] Hunguer, K. (2003). Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications.. Industrial Dyes: Chemistry.
- [9] Donze, J.J., 1988. Colorants Textiles, Techniques de l'ingénieur, vol. K2, n°K350, Paris.
- [10] Djebar Raouf,(2019). Etude de la décoloration du (BM) en milieu hétérogène et homogène, Mémoire de master. Université Badji Mokhtar-Annaba, Faculté des Sciences de l'Ingéniorat .
- [11] Alinker, R., Clarke, E.A. (1980). —The Ecology and Toxicology of Synthetic Organic Pigments.Pergamon Press Ltd.vol:9,p: 595–609.
- [12] Ben Messaoud Nour El Houda.(2019). Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation. Mémoire de master. Université Mohamed khider –Biskra Faculté des Sciences et de la Technologie.
- [13] Helttunen, K., et al.,(2009) Interaction of aminomethylated resorcinarenes with Rhodamine B. New Journal of Chemistry.vol 33,n°:5,p1148.
- [14] Wahyuningsih S., Purnawan C., Kartikasari P. A., Praistia N.(2014). Visible light photoelectrocatalytic degradation of Rhodamine B using a dye-sensitised TiO₂ électrode, Materials Science, Chemistry, Chemical Papers.

- [15] Guettaia D.(2010). Elimination du bisphénol-a par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister .Université Abou Bekr Belkaid -Telemcen.
- [16] Guettaia D, Mokhtaria M, Hihnc J-Y., Stortzc Y., Franchic M., Euvrard M. (2017). Sonochemical and photochemical elimination of ibuprofen in aqueous solution,JMES.vol:8,n°: 9 ,p3151-3161.
- [17] Mahfoudi Saida,Bouali Khedidja.(2022-2023).Dégradation de la Rhodamine B par des procédés d'oxydation avancée.Mémoire de master. Université Ahmed Draia Adrar.
- [18] Choumane Ahmed,Mahsar Wahiba.(2013-2014).Etude de l'élimination de la rhodamine b par adsorption sur la bentonite brute et traitée. Mémoire de master. Université Dr. Moulay Tahar-SAIDA.
- [19] Aidaoui Dounia,Kouadri Abla.(2018). Dégradation d'un colorant le gentiane violet par la technique de l'électrocoagulation.Mémoire de master. Université A.M. Oulhadj –Bouira.
- [20] Haroun Bayou, Yasser Kerroud.(2021).Elaboration et caractérisation de quelques oxydes mixtes de type pérovskite à base de titane: application à la dégradation photocatalytique d'un colorant cationique. Mémoire de master .Universite Mohammed Seddik Ben Yahia –Jijel.
- [21] <https://latentforensics.com/fr>
- [22] <https://www.humeau.com/>
- [23] Babouche Samia,Boughabri Zakia.(2017-2018).Dégradation électrochimique d'un colorant industriel en utilisant de feutre de carbone.
- [24] Traduction de :N.serpone,v.Emeline.(2002).International photoenergy,vol 4.
- [25] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren,(2013). —Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, Nano Energy, vol. 2, no. 5, p. 1031–1045.
- [26] J. Herrmann.(1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today, vol. 53,n°: 1,p 115–129.
- [27] Mohamed El Mehdi Zekri.(2012). Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau. Thèse de doctorat. Université Paris de Sud.
- [28] Fedailaine Maamar.La photocatalyse des eaux usées par électrochimie.Division Bioénergie et Environnement.

- [29] Zidani L.(2011) Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés, Mémoire de magister.Université Hadj Lakhder Batna-1.
- [30] Bosc. F, (2004).Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase.thèse de doctorat.Université Montpellier II-Sciences et Techniques du anguedoc .
- [31] Alex Manuel Jimenez Romero .(2013).Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse. Thèse de doctorat. Université PARIS-SUD.
- [32] <https://fr.wikipedia.org/>
- [33] Sihem Helali.(2012).Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). L'université Claude Bernard Lyon 1.
- [34] Schindler. K, Kunst. M.(1990). Charge-carrier dynamics in titania powders. The Journal of Physical Chemistry. Vol:94 n°(21), 8222-8226.
- [35] Nicole I.(1990). Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organatialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique et modélisation. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.

CHAPITRE III

RESULTAT ET

DISCUSSION

I. Introduction




Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie décrit en détail le protocole expérimental utilisé pour la synthèse du matériau $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$ par la méthode de synthèse céramique par voie solide. Cette première partie inclut également l'utilisation d'une méthode de purification, la photocatalyse, pour traiter les eaux contaminées par un colorant cationique, le cristal violet.

La deuxième, concerne les analyse et l'interprétations des résultats obtenus par la caractérisation de matériau par IR, UV-VISBLE et photocatalyse.

II. La synthèse de poudre $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$

II.1. Les produits de départ

Tableau III.1 : Les caractéristiques des produits de départ :

Produits commercialisés	Formule chimique	Masse molaire	Degré de pureté %	Fournisseur	Logo
Carbonate de baryum	$BaCO_3$	197,34	99,0	BIOCHEM	
Dioxyde de Titane	TiO_2	79,87	99,0	BIOCHEM	
Oxyde de tungstène	WO_3	231,85	99,8	Alfa Aesar	

a) Carbonate de baryum $BaCO_3$

Le carbonate de baryum, parfois appelé whitérite, est un composé chimique sous forme cristaux blanc employé dans divers secteurs industriels. Il possède une densité de $4,3 \text{ g.cm}^{-3}$, avec un point de fusion mesuré à 811 °C et un point d'ébullition à 1450 °C [1,2].

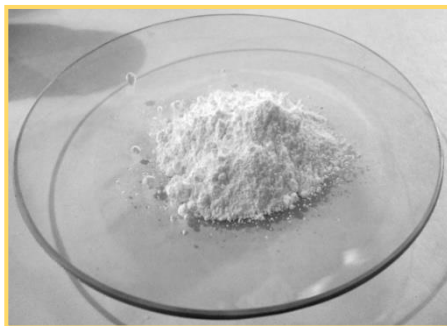


Figure III.1: Carbonate de baryum.

b) Oxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane est une substance solide inorganique de couleur blanche, fréquemment employée dans diverses industries. Il se présente sous différents formes cristallines, telles que l'anatase et le rutile, et est couramment intégré dans la production de céramiques. Il possède une température de fusion 1855 C° et un point d'ébullition à $2500\text{-}3000\text{ C}^\circ$ [3].



Figure III.2: Oxyde de titane.

c) Oxyde de tungstène

L'oxyde de tungstène est un composé chimique inorganique contenant de l'oxygène et le métal de transition tungstène, Il est généralement obtenu dans le cadre du processus de récupération du tungstène à partir de ses minéraux, agissant comme un stade intermédiaire dans cette procédure. Il possède une température de fusion $1473\text{ }^\circ\text{C}$ et un point d'ébullition 1700C° [1].



Figure III.3:Oxyde de tungstène.

II.2. Préparation de poudre

- a) **Les matières premières** :Elles sont constituées les oxydes et les carbonates sous forme poudre.



Figure III.4 :Les poudres de départ.

- b) **Mélange et broyage** : Les poudres des de la matière première sont pesées selon les quantités stochiométriques dans l'équation bilan. Le mélange est bien broyer pandat 5h dans un mortier en verre avec l'acétone puis séché dans l'étuve pendant **1h** à **120C°** afin de dégager l'acétone.

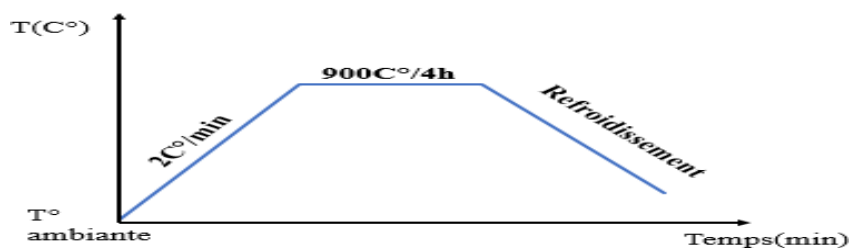


Figure III.5:Le broyage des poudres.



Figure III.6:Etuve.

- c) **Calcination** :La calcination ou traitement thermique est se fait à **900 C°** pendant **4h** dans un creuset en alumine et met dans un four programmable :vitesse de chauffage **2C°/min.**



FigureIII.7: Schéma de cycle thermique de calcination.



Figure III.8: Déplacement dans le four.

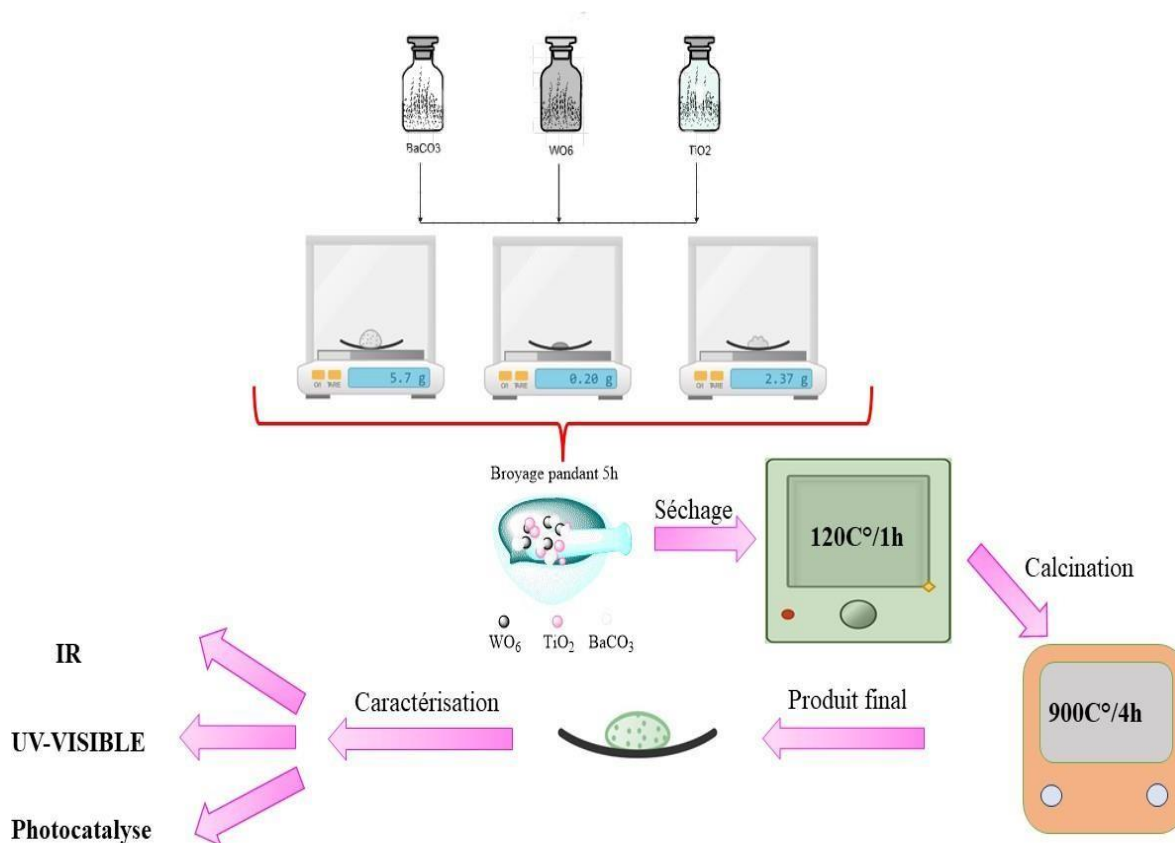


Figure III.9 : Schéma de synthèse de matériau $\text{Ba}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{TiO}_3$.

III. Analyse par spectrométrie Infrarouge FTIR

Les échantillons à analyser sont sous forme de pastilles, préparées en mélangeant 0,2 g de KBr desséché avec 0,001 g de $\text{Ba}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{TiO}_3$, puis en broyant le mélange dans un mortier en agate avant de le comprimer avec une presse hydraulique. L'instrument utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU, qui permet une analyse simultanée dans la plage de nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .



Figure III.10 : Spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU.

IV. Test de photocatalyse

Afin de voir l'efficacité des matériaux synthétisés, le test catalytique qui est la «photo dégradation » a été effectué par le colorant cristal violet sous irradiation solaire.

IV.1. Préparation de colorant

On commence par peser 10 mg de colorant cristal violet. Ce colorant pesé est ensuite transféré dans une fiole jaugée d'un litre. De l'eau est ajoutée progressivement tout en agitant la fiole, jusqu'à ce que le volume atteigne le trait de jauge.

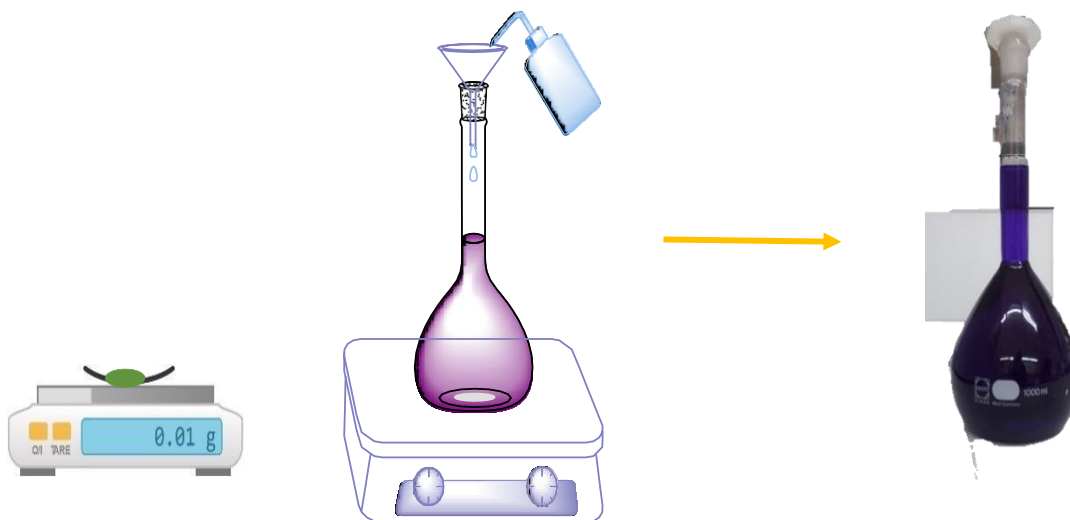


Figure III.11: Préparation de cristal violet.

IV.2. Protocole de photocatalyse

L'étude photocatalytique a été réalisée selon le protocole suivant. Dans un bécher, **100 ml** d'une solution aqueuse de colorant cristal violet, d'une concentration de **10 mg/L**, ont été versés à température ambiante. Ensuite, **100 mg** de catalyseur $\text{Ba}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{TiO}_3$ ont été ajoutés à cette solution. Le mélange a été agité à l'obscurité pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant à la surface du catalyseur. Puis, la solution a été exposée à la lumière solaire. Des prélèvements de **4 ml** ont été réalisés toutes les **30 minutes**. Les échantillons prélevés ont été filtrés et analysés par spectrophotométrie UV-visible.

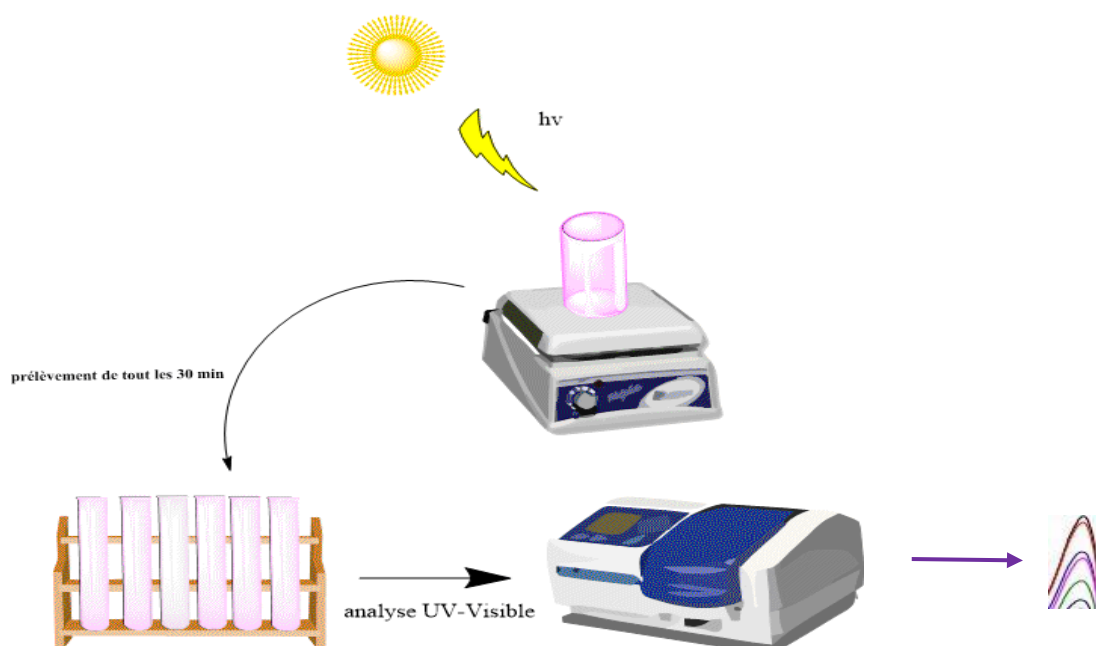


Figure III.12: Schéma de la photocatalyse.

– Courbe d'étalonnage

La solution initiale de Cristal violet, à une concentration de 1 g/l, a été réalisée en dissolvant du sel dans de l'eau distillée. Cette solution a ensuite été analysée par spectroscopie UV-visible, révélant un pic d'absorption à une longueur d'onde de 582 nm figure III.13. Les solutions filles utilisées pour l'analyse ont été diluées multiple fois pour obtenir les concentrations souhaitées. La courbe d'étalonnage, présentée dans la Figure III.14, illustre la relation entre l'absorbance et les concentrations des solutions de Cristal violet, conformément à la loi de Beer-Lambert. Cette courbe présente un coefficient de détermination (R^2) de 0.95367.

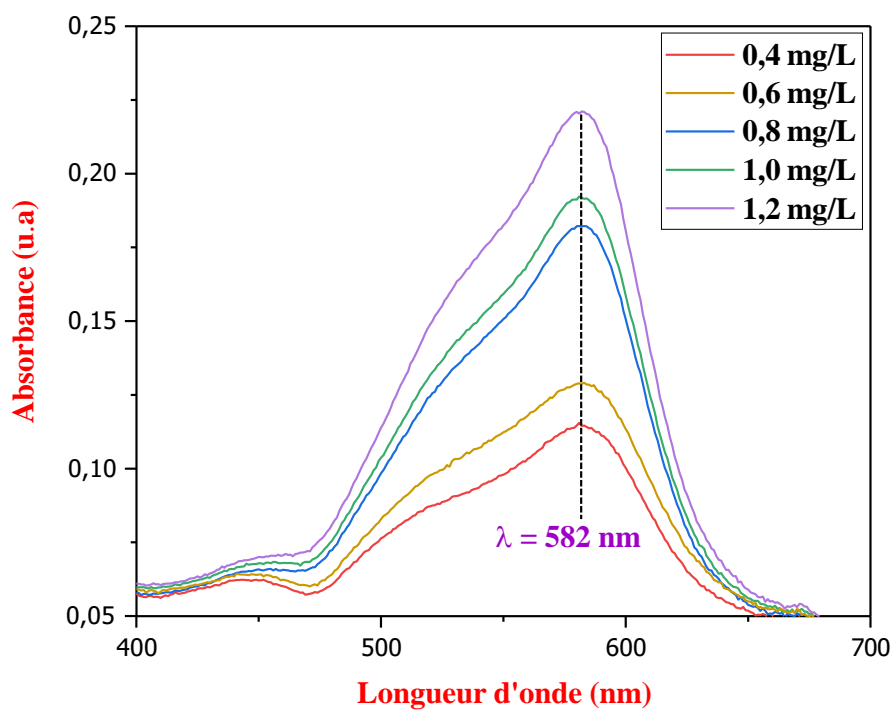


Figure III.13: Spectre d'absorption du Cristal violet.

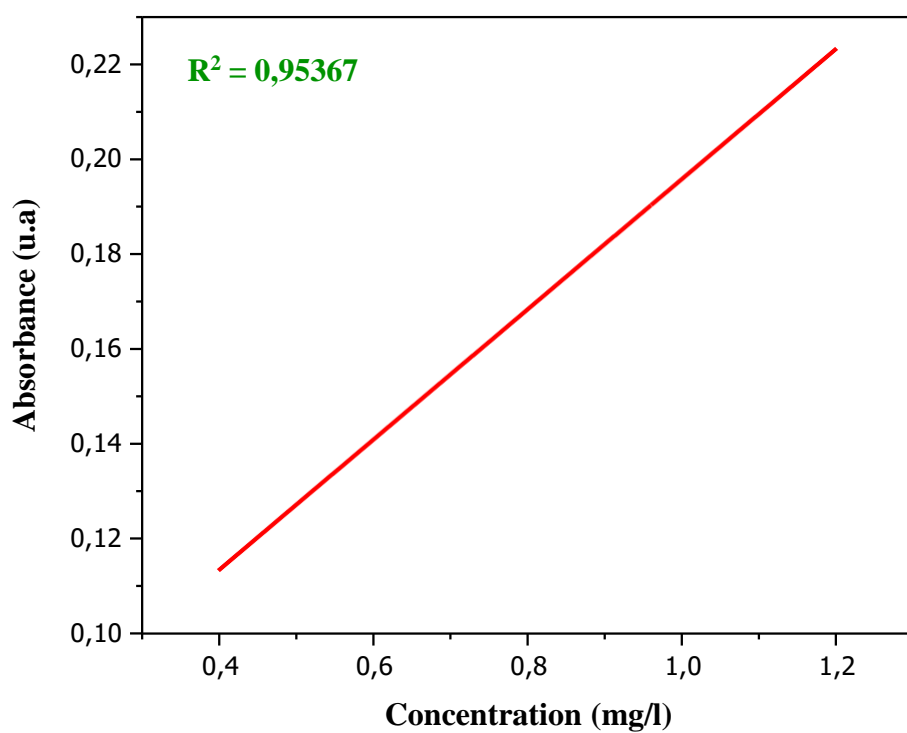


Figure III.14: Courbe d'étalonnage du Cristal violet.

La courbe est droite passe par l'origine, cette fonction est linéaire : $A=k.c$, l'absorbance est proportionnelle à la concentration du solution. Donc la loi du beer -Lambert est vérifiée.

On a :

À $t=0$, on a : $A_0= \epsilon l C_0$

À un temps t , on a : $A= \epsilon l C$

On faisant le rapport on obtient $A/A_0= C/C_0$

V. Caractérisation du photo-catalyseur BWT

V.1. Analyse infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre IRTF du composé **BWT** élaboré par voie solide présenté dans **la figure** (15).

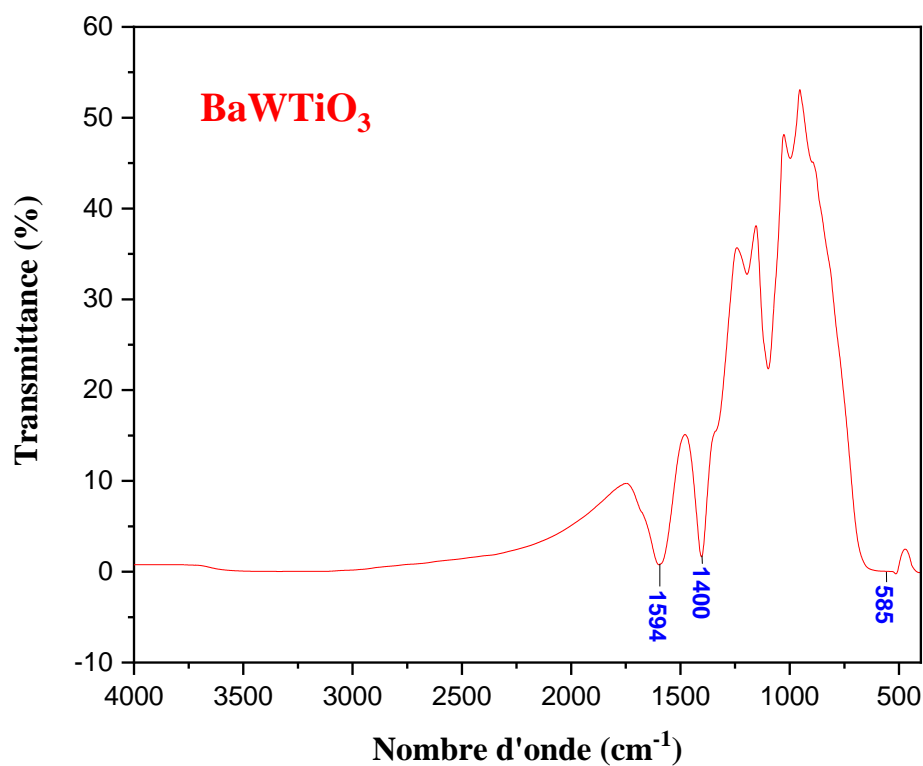


Figure III.15 : Spectre infrarouge de BWT élaboré par voie solide.

Le spectre montre une série de bandes de vibrations situées à :

- 1594 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation de liaison H-O-H de l'eau coordonnée.
- La bande située autour de 1400 cm^{-1} correspond à la vibration ν C-O du CO_2 .
- Une bande vers 557 cm^{-1} correspond à la vibration ν Ti-O du BTO [4].

Ces observations permettent d'affiner notre interprétation des composants et des liaisons présentes dans notre échantillon.

V.2. Analyse par UV-Visible

V.2.1. Absorbance optique

La mesure d'absorption optique a été effectuée à l'aide d'un spectromètre UV-visible-NIR de type Perkin Elmer Lambda 35 dans la gamme spectrale (200-1200 nm) à température ambiante. Le spectre d'absorption UV-Visible de composé BWT est illustré dans la figure III.16.

On observe sur la figure III.6 que le composé BWT présente une bande d'absorption dans la région UV autour de 284 nm qui correspond au transfert de charge de la bande de valence par les orbitales 2p des anions O^{-2} vers la bande de conduction par les orbitales 6s des Ba^{+2} ainsi que l'apparition des bandes dans la région visible et proche infrarouge. Ce résultat révèle une étonnante capacité de la composition BWT d'absorber dans le domaine du visible et du proche infrarouge lors de la photo-réduction des ions W^{6+} en ions W^{5+} sous irradiation UV.

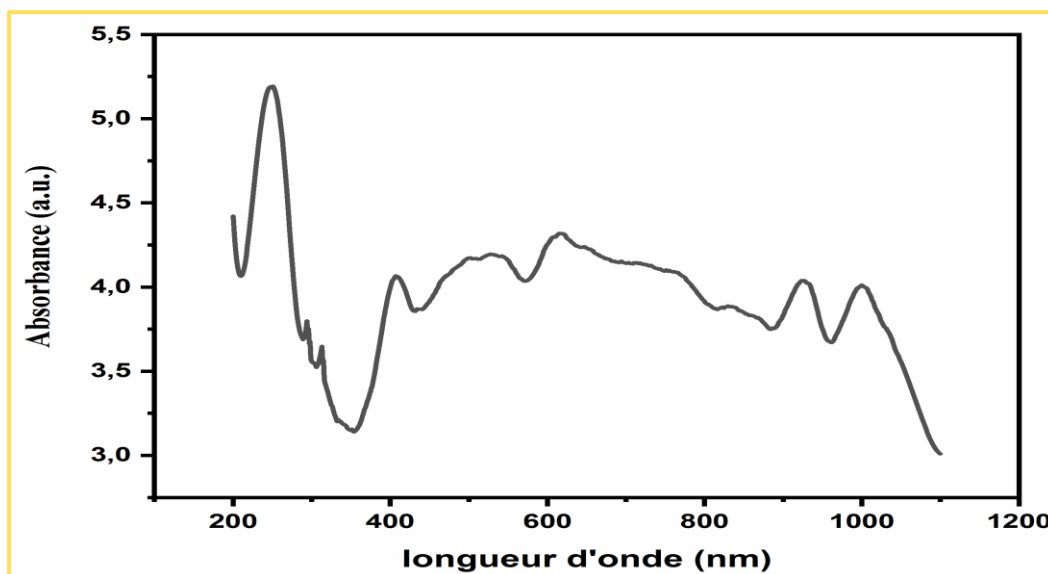


Figure III.16: Spectre d'absorption UV-Visible de la composition BWT.

V.2.2. Energie de Gap (E_g)

L'évaluation du gap optique du composé BWT a été calculée en appliquant la relation de Tauc [5].

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$$

α : coefficient d'absorption optique.

$h\nu$: énergie de photon en (eV).

A : constante.

E_g : energie de gap (eV).

La valeur calculée de E_g est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de sur l'axe des abscisses $h\nu$ comme le montre la figure III.17.

La valeur mesurée de la bande interdite E_g de la composition BWT est 2.81 eV, (voir figure III.17). On constate que la valeur E_g du BWT a été diminuée comparativement au composé pure $BaTiO_3$ d'après la littérature [6].

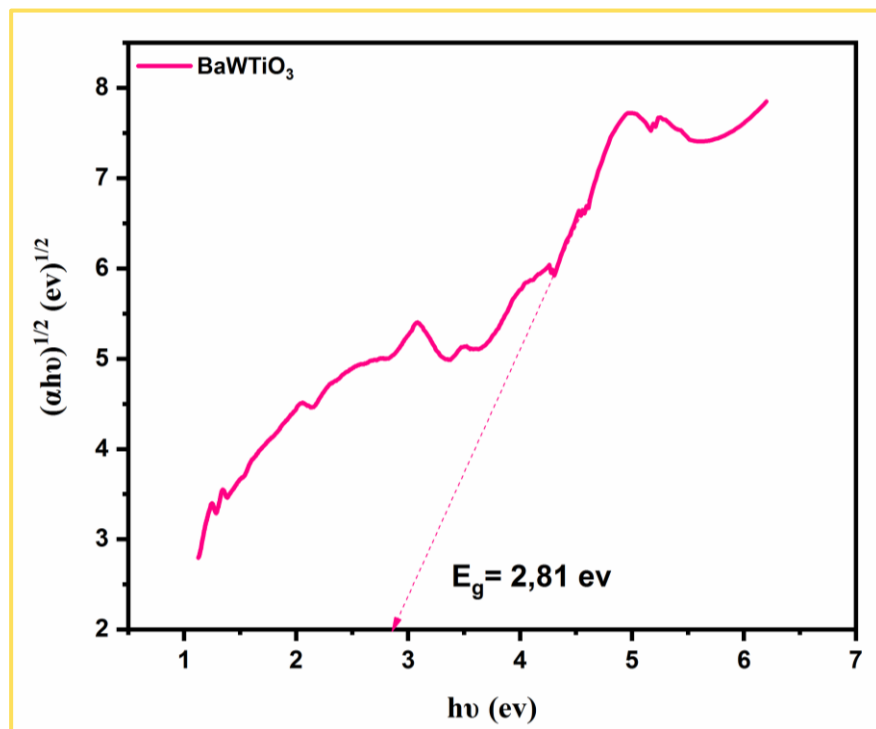


Figure III.17: Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ de la composition BWT.

V.3. Analyse photocatalytique

V.3.1. Evaluation de l'activité photocatalytique de $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$

Cette partie présente les résultats relatifs au processus d'élimination du colorant cristal violet (CV) par photocatalyse hétérogène en utilisant le matériau $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$ comme photocatalyseur. Le choix du cristal violet comme polluant modèle a été motivé par sa forte toxicité. De nombreuses études antérieures ont en effet été menées sur la décoloration et la photodégradation du cristal violet en utilisant divers matériaux photocatalytiques. Il est important de noter que le matériau $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$, avec cette composition spécifique, n'a jamais été précédemment employé dans le processus de photocatalyse.

Une suspension contenant (colorant et BWT) a été mise d'abord, en contact et ensuite, exposées à la lumière solaire.

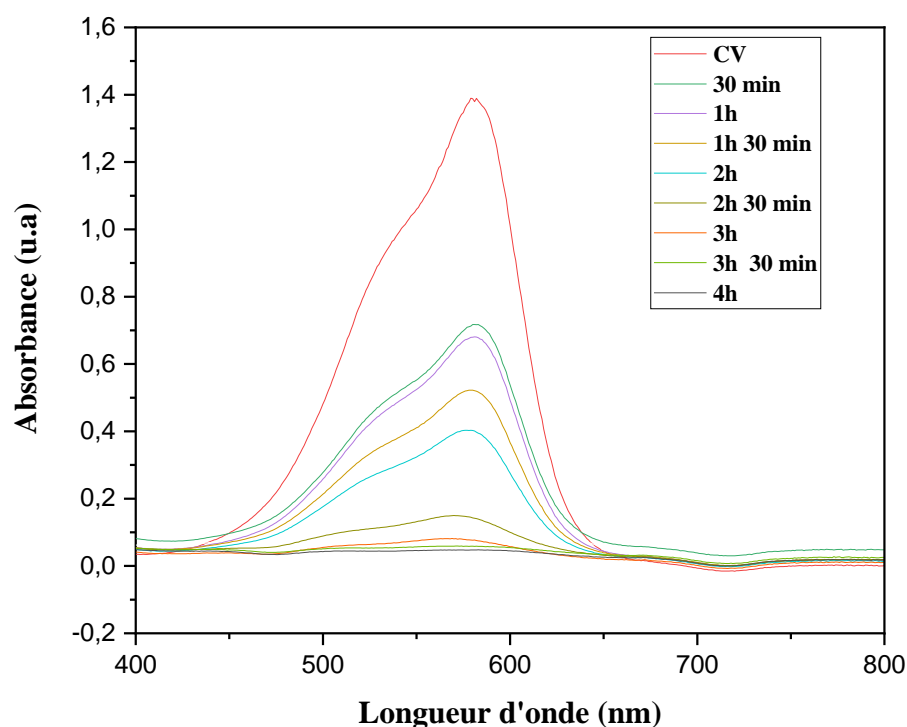


Figure III.18: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du CV.



Figure III.19: La dégradation du couleur violet.

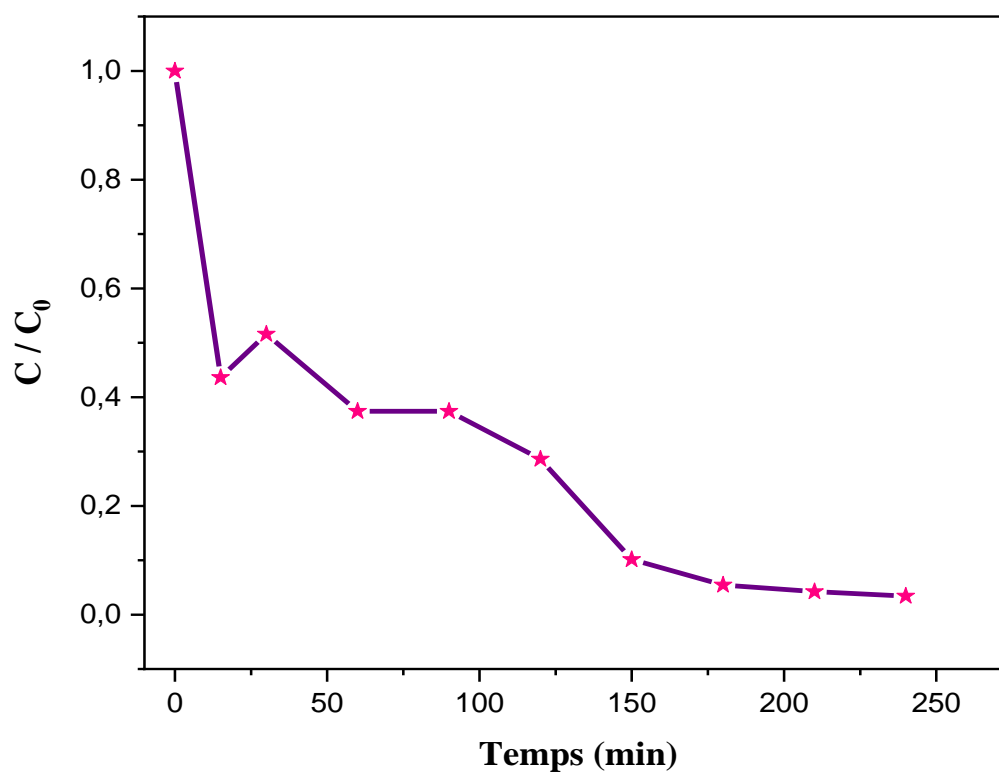
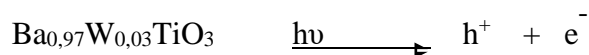


Figure III. 20 : Cinétique de dégradation de CV par photocatalyse.

L'ajout du photocatalyseur BWT ($\text{Ba}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{TiO}_3$) au système CV/lumière solaire a permis une nette amélioration du taux de décoloration du cristal violet (CV). En effet, après 250 minutes d'exposition à la lumière solaire, environ 96 % de la concentration initiale du CV en solution aqueuse a été éliminée, ce qui se traduit par une décoloration totale. Ces résultats confirment le caractère photocatalytique de la réaction.

Cette activité photocatalytique élevée est attribuée aux propriétés des particules de BWT. Sous l'irradiation solaire, ces particules vont absorber les radiations et générer des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation du colorant en solution (Figures 18 et 20).

La capacité du semi-conducteur BWT à agir en tant qu'élément photosensible provient de sa structure électronique, caractérisée par une bande de valence remplie et une bande de conduction vide. Sous illumination par une lumière d'énergie supérieure à son gap (2,81 eV), des électrons et des trous sont photogénérés au sein du matériau :



Plusieurs travaux ont montré que l'utilisation de colorants en photocatalyse peut permettre d'augmenter l'activité des semi-conducteurs et d'élargir leur réponse spectrale jusqu'au domaine du visible. L'excitation de la molécule de colorant sous lumière visible conduit à un transfert d'électron de la molécule vers la bande de conduction du semi-conducteur, formant ainsi un radical cation (colorant réduit) qui sera par la suite oxydé par l'anion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ et les radicaux hydroxyle. Ainsi, le colorant joue à la fois le rôle de photosensibilisateur et de substrat à dégrader [7-8].

V.3.2. Interprétation cinétique de la décoloration du CV

– Validation du modèle cinétique de Langmuir – Hinshelwood

La cinétique de dégradation photocatalytique de nombreux composés organiques a souvent été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle décrit une cinétique de

$$v = -\frac{dC_t}{dt} = k C_t$$

premier ordre sous la forme différentielle suivante :

V : est la vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l. min).

K : est la constante cinétique de réaction (min^{-1}).

C : est la constante de soluté (mg/l) au temps t.

t : est le temp de réaction (min).

Donne l'équation suivante :

$$\ln (C_t / C_0) = -K.t$$

L'application de ce modèle cinétique aux résultats expérimentaux de cette étude est présentée dans la figure correspondante.

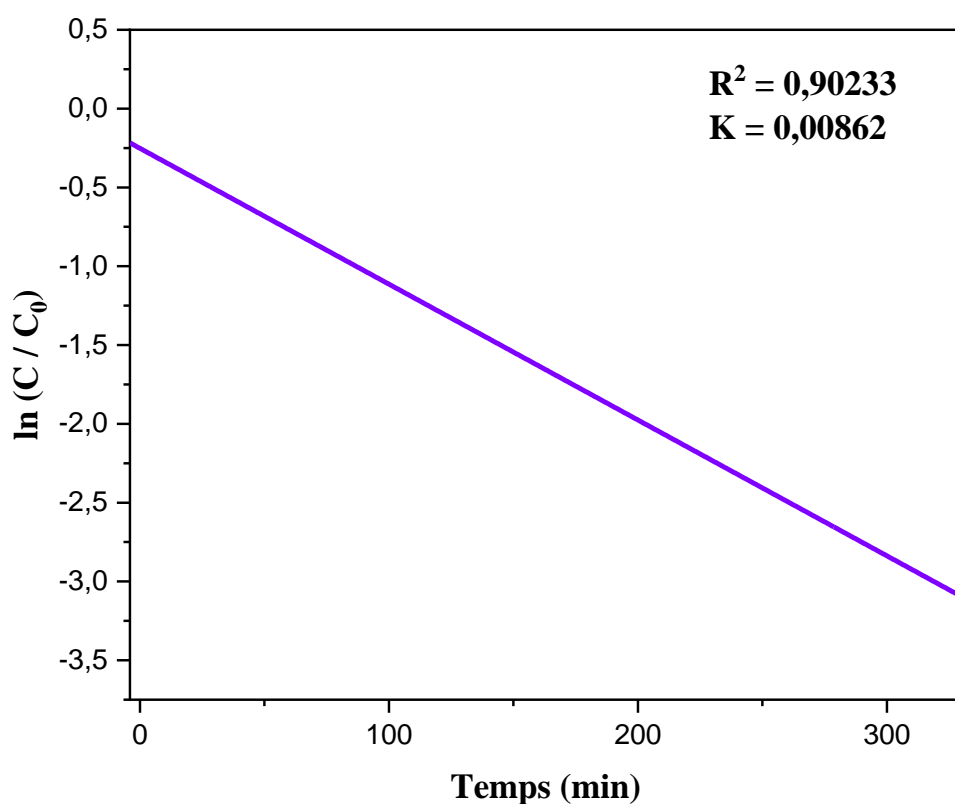


Figure.21 : Variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps.

Comme dans le cas de nombreux polluants, la photodégradation du CV suit une cinétique d'ordre 1. Si C et C_0 représentent respectivement la concentration restante et la concentration initiale du composé étudié, la courbe $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps est linéaire (Figure 21) et permet de calculer la constante de vitesse apparente, $k_{app} = 0,00862 \text{ min}^{-1}$. Après 30 minutes d'irradiation, l'apparition des intermédiaires de réaction ayant des concentrations non négligeables, ralentit la cinétique de dégradation du composé de départ [9,10].

Références bibliographiques

- [1] <https://fr.funcmater.com/>
- [2] <https://fr.webqc.org/>
- [3] <https://www.techniques-ingenieur.fr/>
- [4] Petdaw Karoh. (2014). Degradation of dye using compounds having barium titanium constituents. Mémoire de master, Université de Prince of Songkla
- [5] Tauc, J.(1970).Optical Properties of Solids; North-Holland: Amsterdam.
- [6] Koriche Fatima,Ouaret Dyhia.(2021).Étude optique et photocatalytique de la solution solide BaTiO₃-Nd mémoire master. Université A. MIRA – Béjaïa.
- [7] Han, F., et al. (2009) Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in waste water treatment: a review. Vol:359, n°:(1-2), p:25-40.
- [8] Damardji,B, et al.(2009). Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II: Photocatalytic degradation of a textile azo dye.vol: 45, n° (1-2), p: 98-104.
- [9] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, J.(2013). Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂). Mater,Environ. Sci. vol : 4,n° :2 ,p : 239.
- [10] Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O. and Bouchy, M.(2001).Decolourization of Textile Industry Wastewater by the Photocatalytic Degradation Process. Dyes and Pigments.vol: 49,p:117-125.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les performances photocatalytiques d'un matériau sont entravées principalement par sa capacité limitée à absorber la lumière visible et par la tendance à la recombinaison des paires électron-trou générées lors du processus.

L'objectif de cette étude est de synthétiser une poudre de titanate de baryum dopée au tungstène par voie solide et d'évaluer son efficacité dans la dégradation du cristal violet.

La poudre ainsi obtenue a été caractérisée et analysée par diverses techniques, notamment la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie UV-visible, ainsi que par des tests photocatalytiques.

On remarque deux bandes caractéristiques dans l'infrarouge à 557 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des liaisons métal oxygène de l'octaèdre TiO_6 .

L'absorption UV-Visible montre une absorption significative, avec une énergie de gap E_g mesurée à 2,81 eV. Cette réduction peut être attribuée à l'apparition de niveaux d'énergie supplémentaires induits par le dopage.

Il est évident que le taux de décoloration et de photodégradation augmente avec la durée d'irradiation. La vitesse de réaction décroît avec le temps d'irradiation, suivant une cinétique apparente de premier ordre. Le modèle de Hinshelwood décrit de manière satisfaisante ce phénomène.

L'évaluation de l'efficacité du catalyseur BWT dans la photodégradation du cristal violet (CV) a démontré ses performances exceptionnelles. Il a atteint une efficacité remarquable de 96 % de dégradation en seulement 4 heures d'irradiation solaire.

En particulier, l'analyse du processus de dégradation du cristal violet a mis en évidence l'efficacité notable du catalyseur dans les solutions aqueuses. Cette accumulation de données met en lumière le potentiel inhérent de la structure BWT en tant que catalyseur efficace pour réduire la présence de polluants organiques, notamment dans le contexte du traitement des eaux usées industrielles.

Résumé :

Il y a quelques années, les efforts de recherche visant à faire progresser la photocatalyse utilisant des semi-conducteurs pour la purification de l'eau et de l'air se sont considérablement accrus. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de matériaux de type pérovskite par la méthode du solide, avec des ajustements de la composition. Plus précisément, nous avons entrepris un remplacement partiel sur le site A de la pérovskite BaTiO₃, aboutissant au développement de composés Ba_{1-x}W_xTiO₃, où x est égal à 0,03. Diverses techniques, dont la spectroscopie IR et UV-Visible, ont été utilisées pour analyser la structure de ces matériaux. De plus, l'énergie de la bande interdite du produit synthétisé a été déterminée. Pour évaluer l'activité photocatalytique, nous avons utilisé une solution de colorant cristal violet (CV) comme polluant organique modèle et évalué sa dégradation sous irradiation solaire. La constante de vitesse calculée, kapp, s'est avérée être de 0,00862 min⁻¹, ce qui indique un niveau élevé d'efficacité photocatalytique. Le catalyseur a atteint un taux de dégradation impressionnant de 96 %.

Mots clés : Perovskit - Irradiation solaire -Violet cristallin (CV) -Photocatalyseur – Polluants organiques.

المخلص

في السنوات القليلة الماضية، تم توجيه اهتمام كبير نحو تطوير التحفيز الضوئي باستخدام أشباه الموصلات لتنقية المياه والهواء. يتضمن ذلك استراتيجيتين رئيسيتين: تصنيع هذه المواد بطريقة سهلة وفعالة من حيث التكلفة، وتعزيز نشاطها الضوئي بشكل أساسي. في هذه الدراسة، قمنا بتصنيع مواد من نوع البيروفسكيت باستخدام الطريقة الصلبة، مع تعديلات في التركيب. لقد أجرينا استبدالاً جزئياً، وتحديدًا في الموقع A للبيروفسكيت (BaTiO₃). استخدمت تقنيات مختلفة مثل الطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية لفحص بنيتها. كما تم تحديد طاقة النطاق المحظورة للمركب. استخدمت الدراسة محلول صبغة البنفسج البلوري (CV) كملوث عضوي نموذجي لتقييم تأثير التلوث على نشاط التحفيز الضوئي تحت الإشعاع الشمسي. كما قمنا بحساب ثابت السرعة $k_{app}=0,00862 \text{ min}^{-1}$ و قد حصلنا على مردود تفاعل للتحلل الضوئي باستخدام المحفز يصل الى 96%.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكيت، الإشعاع الشمسي، الكريستال البنفسجي، التحفيز الضوئي، الملوثات العضوية.



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): خديجة حليمة

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء تخصص: كيمياء المواد

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 240557649 الصادرة بتاريخ: 2024/05/12

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة قسم: علوم المادة المادة: كيمياء
والمكلف بانجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Synthèse et étude de l'activité photocatalytique

de titanate de Baryum dopé

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2024/05/30

إمضاء المعني بالأمر