

**République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master
Filière : Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement

Thème

**Utilisation de photocatalyseurs de type pérovskite LaFeO_3 pour la
dégradation photocatalytique des résidus pharmaceutiques.
Application pour la dégradation de l'ibuprofène**

Présenté par :

HEBBACHE AMIR

HADDOUR SIHEM

Devant le jury :

Mr I. YAHIAOUI

Mr F. BOUDRAHEM

Mme K. IKKOUR

Mr A. SOUALAH

Président

Examineur

Encadreur

Co-encadreur

2019/2020

Remerciements

Nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

*Nous tenons à remercier notre promotrice **Mme K. IKKOUR**, enseignante à l'Université A.Mira – Béjaia, pour son encadrement prodigués tout au long de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à **Mr A. SOUALAH** pour avoir bien voulu Co-encadrer ce mémoire.*

Dédicaces

C'est avec une immense joie et une grande gratitude que je dédie ce modeste

travail à :

A ceux qui ont veillé pour mon bien être. A ceux que j'aime et je respecte infiniment. A ceux qui m'ont toujours encouragé pour que je réussisse dans mes études et m'ont soutenue durant la période de la réalisation de ce mémoire. A mes très chers parents. Le jour est venu pour leur dire Merci.

A mes très chers frères.

A tous mes camarades de la promotion de Génie des procédés.

Amir

Dédicaces

A la mémoire de mon très cher père ; puisse dieu le tout puissant l'accueillir dans son vaste paradis.

A ma très chère mère qui a sacrifié sa vie, afin de faire de moi ce que je suis, que Dieu la protège.

A mes très chers frères et sœurs qui sont tout le temps là pour moi.

A mon très cher mari qui ma toujours soutenu dans le bien et dans le mal.

A ma très chère tante Souad SAADI pour son aide précieuse, ses conseils judicieux et ses encouragements permanents.

A tous ceux qui me sont chers.

Siham

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques.....	2

CHAPITE I

Pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques

I. Introduction.....	3
I.1. Pollution des eaux définition, causes et danger.....	3
I.2. Différentes formes de la pollution.....	4
I.3. Voies d'entrée des polluants dans l'environnement.....	5
I.4. Impact de la pollution d'eau sur l'environnement.....	5
I.5. Les polluants organiques et inorganiques.....	6
I.5.1. polluants inorganiques.....	6
I.5.2. Polluant organique.....	7
I.5.3. Traitement des polluants organique.....	9
I.6. Les produite pharmaceutiques.....	10
I.6.1. Définition d'un produit pharmaceutique.....	10
I.6.2. Présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	10
I.6.3. Devenir des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration.....	11
I.6.4. Toxicités et impact sur les êtres vivants dans l'environnement.....	11
I.7. Ibuprofène.....	13
I.7.1. Définition.....	13
I.7.2. Propriétés physico-chimiques de l'ibuprofène.....	14
I.7.3. Présence de l'ibuprofène dans l'environnement et sa toxicité.....	14
I.7.4. Traitement et élimination des produits pharmaceutiques presents dans l'environnement.....	14
Références bibliographiques.....	16

CHAPITE II

Procédés d'oxydation avancée

II. Introduction.....	20
II.1. La photocatalyse hétérogène.....	21
II.1.1. Définition.....	21
II.1.2. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	22
II.2. Aspect cinétique de la photocatalyse.....	24
II.3. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse.....	25
II.3.1. Effet de la température.....	25
II.3.2. Effet de la masse de catalyseur.....	25
II.3.3. Effet de la concentration initiale des réactifs.....	25
II.3.4. Effet de l'intensité de flux lumineux.....	26
II.3.5. Effet du pH de la solution.....	26
II.4. Avantages de la photocatalyse et ses applications.....	26
II.5. Matériaux à propriétés photocatalytique.....	27
II.5.1. Généralité sur les oxydes ZnO et TiO ₂	28
II.5.1.1. L'oxyde ZnO.....	28
II.5.1.2. L'oxyde TiO ₂	29
II.5.2. Aperçu sur les pérovskites ABO ₃	30
Références bibliographiques.....	32

CHAPITE III

Propriétés et structure cristalline des oxydes mixtes types pérovskites

III. Introduction.....	34
III.2. généralités sur les pérovskites.....	35
III.2.1. Valence des cations A et B.....	36
III.2.2. Stabilité de la phase pérovskite.....	37
III.3. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes.....	38
III.3.1. Synthèse par réaction à l'état solide.....	38
III.3.2. Synthèse par réaction à l'état liquide.....	39
III.3.2.1. Méthode de Co-précipitation d'hydroxydes.....	39

III.3.3. Synthèse par voie hydrothermale.....	40
III.3.4. Synthèse par voie sol-gel.....	40
III.3.5. Explosion – Combustion.....	41
III.3.6. Travaux antérieurs utilisant les différentes voies de synthèse des oxydes mixte types perovskites ABO_3 utilisé pour la dégradation photocatalytiques.....	41
III.3.6.1. Réaction à l'état solide.....	41
III.3.6.2. Méthode Sol-Gel et auto-combustion.....	43
III.3.6.3. Méthode hydrothermale.....	44
III.4. Propriétés des perovskites.....	48
III.5. Problème limitant les performances photocatalytiques des oxudes mixtes types ABO_3	49
III.6. Synthèse des travaux sur l'application des pérovskites pour l'élimination des produits énergétiques (exemples : les polluants).....	51
Références bibliographiques.....	55

CHAPITE IV

Application des oxydes mixtes ABO_3 pour l'élimination des produits organiques :

Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

IV. Introduction.....	61
IV.1. Exemple : Dégradation photocatalytique de l'ibuprofène en présence de photocatalyseur de type pérovskite : $LaFeO_3$ et $Cu/LaFeO_3$	62
IV.1.1. Partie expérimentale.....	62
IV.1.2. Résultats et discussion.....	64
IV.1.2.1. Tests de dégradation photocatalytique avec le $LaFeO_3$ dopé au Cu : $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0, 0.05$ et 0.10).....	64
IV.1.2.2. Dégradation de l'IBP dans les matrices aqueuses contenant du chlorure.....	67
IV.3. Conclusion sur l'activité photocatalytique de la ferrite de lanthane.....	69
Références bibliographiques.....	70
Conclusion Générale.....	71

Liste des Abreviations

LISTE DES ABREVIATIONS

PCB : Polychlorobiphényles

POP : Polluants organiques persistants

HAP : Hydrocarbures aromatiques

SPD : Sous produit de coloration

AOP : Processus d'oxydation avancée

CO : Composé organique

EC₅₀ : Effective Concentration 50

SC : semi-conducteur

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

E_g : Bande de interdite

$h\nu$: Energie des photons

Liste des Figures

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure chimique de l'ibuprofène.....	13
Figure II.1 : Absorption de photon par un semi-conducteur (SC).....	22
Figure II.2 : Interaction entre lumière et semi-conducteur (SC).....	23
Figure II.3 : Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur (SC).....	23
Figure II.4 : Domaines d'application de la photocatalyse.....	27
Figure II.5 : représentation des structures cristallines en ZnO : (a) du cubic rocksalt (B1) , (b) du zincblende cubique (B3) et (c) de la wurtzite hexagonale (B4) 49.....	28
Figure II.6 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite).....	29
Figure II.7 : Transition de phase de l'oxyde de titane.....	30
Figure II.8 : Structures cristallographiques de TiO ₂ (Ti en vert, O en rouge) (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile.....	30
Figure III.1 : Propriétés des pérovskites ABO ₃ en fonction des substitutions des cations A et B.....	34
Figure III. 2a : Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO ₃ , avec B au centre de la maille.....	36
Figure III. 2b : Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO ₃ , avec A au centre de la maille et X est l'oxygène (O).....	36
Figure III.3 : Représentation des différentes étapes de formation de particules pérovskite à partir de la méthode hydrothermale et l'imprégnation de la surface perovskite par une solution de Ag.....	47
Figure III.4 : Mécanisme de dégradation du RhB sous irradiation solaire à l'aide du photocatalyseur à hétérojonction g-C ₃ N ₄ -CaTiO ₃	52
Figure IV.1 : Spectres UV-Vis de solutions aqueuses en présence de LaFeO ₃ et de H ₂ O ₂	65
Figure IV.2 : Valeurs de concentration de l'IBP (C _t ^{IBP} , figure A) et de 4-IBAP (C _t ^{4-IBAP} , figure B).....	66
Figure IV.3 : Valeurs de concentration de l'IBP (C _t ^{IBP} , figure A) et de 4-IBAP (C _t ^{4-IBAP} , figure B) divisées par la concentration initiale de l'IBP (C ₀ ^{IBP}) dans des solutions irradiées à la lumière visible pendant 5 et 24 h.....	68

Liste des Tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Classification des toxiques selon la directive 93/67/EEC.....	12
Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.....	14
Tableau III.1 : propriétés de quelques Pérovskites.....	35
Tableau III.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de t.....	38
Tableau III.3 : quelques matériaux pérovskites utilisés pour la dégradation de certains polluants.....	53
Tableau IV.1 : Principales caractéristiques des PhC étudiés.....	63

Introduction Générale

Introduction Générale

L'industrialisation et les activités humaines sont parmi les premières causes de la pollution de l'environnement et de l'eau. Les déchets industriels non traités sont responsables de l'état lamentable des réservoirs d'eau. Actuellement, un grand défi est lancé pour atteindre une durabilité environnementale pour la survie de l'humanité.

L'énergie solaire est l'une des solutions intéressantes pour résoudre ces problèmes, en particulier et en raison de sa pureté, de sa facilité d'accès et de son accessibilité. La lumière naturelle du soleil se compose de trois parties principales, à savoir les rayonnements ultraviolet, visible et proche infrarouge, qui peuvent être utilisés pour des applications spécifiques. La photocatalyse nous permet l'exploitation et l'utilisation d'une partie de cette énergie solaire, pour traiter les problèmes liés à la pollution de l'environnement [1]. Selon les propriétés optiques de différents matériaux, des rayonnements énergétiques spécifiques (IR, UV, visible) peuvent être utilisés pour les applications photocatalytiques, comme le fractionnement de l'eau pour la production d'hydrogène, les dégradations des polluants, transformations organiques, etc. En outre, le développement de matériaux photocatalytiques efficaces, et qui ont une plus grande sensibilité dans le spectre solaire, est d'une grande importance pour la photocatalyse. Ces matériaux photocatalytiques efficaces peuvent être utiles en luttant contre la pollution de l'environnement et des eaux en particulier pour limiter son impact sur le changement climatique.

Les matériaux à propriétés photocatalytiques sont des semi-conducteurs leur capacité à absorber les irradiations lumineuse en milieu aqueux permet la séparation des charges et entraîne la formation de la paire (électrons/trous) [2], ces deux derniers sont responsables de la minéralisation des polluants organiques en plus petites particules, comme le dioxyde de carbone et de l'eau. Durant ces dernières années le développement des semi-conducteurs de types pérovskites ABO_3 comme photocatalyseurs a fait l'objet de différents travaux [3].

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à ce type de matériaux et leurs utilisations pour l'élimination des produits organiques et en particulier les produits pharmaceutiques. Pour cela nous avons fait une petite synthèse bibliographique sur les différents travaux réalisés sur l'utilisation des matériaux pérovskites pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Une publication sur l'application des pérovskites est analysée à la fin de ce travail pour mieux comprendre le comportement de ces matériaux vis-à-vis de la dégradation photocatalytique [4].

Références Bibliographiques

- [1] B. Torck, Tech. L'ingénieur J **1200**, (1992).
- [2] Herrmann.J.M. "Heterogeneous photo catalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". Catalysis today 53 (1999) 115-129.
- [3] C. Michel and B. Raveau, Rev. Chim. Miner.**21**, 407 (1984).
- [4] Renato Pelosato, Veronica carrara , isabella Natali Sora, Rev chemical engineering,73, (181-168) 2019.

I. Introduction

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

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

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

Bien que plusieurs de ces produits puissent être d'origine naturelle (le calcium, le sodium, le fer, le manganèse, etc.), leurs concentrations vont déterminer s'ils constituent des éléments naturels ou s'ils deviennent des polluants [1]. Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à dégrader.

D'autres parviennent à se dégrader partiellement avec production des composés intermédiaires très stables et qui peuvent avoir un effet plus toxique que le polluant de départ [2]. C'est pour cela que le développement des technologies plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles est nécessaire.

I.1. Pollution des eaux définition, causes et danger

Un des problèmes majeurs auquel l'humanité doit faire face ces dernières années est la détérioration de la qualité des ressources en eaux. Les filières de traitements pour la production d'eau potable sont de plus en plus confrontées à des contaminations.

On définit donc la pollution de l'eau comme une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines.

I.2. Différentes formes de la pollution

Comme on vient de le voir une eau est dite polluée lorsqu'on note la présence d'agents (physiques, chimiques, biologiques ... etc.) issues des activités humaines. Ces agents appelés polluants rendent l'eau impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques [3-4]. En plus les polluants peuvent être des substances mais aussi toute modification d'origine anthropogène affectant le taux ou/et les critères de répartition dans la biosphère d'une substance naturelle propre à tel ou tel milieu [5].

- **Biologique** : issue du milieu lui-même par le surdéveloppement de micro-organismes (bactéries, virus et autres champignons). Cette pollution biologique est cause de nombreuses maladies, dites « hydriques », dues aux bactéries et aux virus pathogènes.
- **Organiques** : la pollution organique est un type de pollution chimique provoquée par des composés carbonés, comme la matière organique (lisier, boues d'épuration...etc), les organochlorés (DDT) ou encore les polychlorobiphényles (PCB).
- **Radioactive** : cette pollution provient soit des Rejets de déchets radioactifs, soit des Fuites ou infiltrations, ou bien des accidents nucléaires. Cette pollution a des effets dangereux sur la santé de l'homme (différentes modifications de l'ADN → maladies (cancers, leucémies...), malformations...) et également sur les écosystèmes (perturbation des milieux aquatiques - Poissons et plantes radioactifs ...).
- **Thermique** : c'est une forme de pollution physique qui peut paraître anodine au regard des pollutions chimiques, pourtant, cette pollution thermique diffuse peut avoir des effets locaux importants, en particulier sur les écosystèmes aquatiques. La pollution thermique est une modification de la température du milieu, le plus souvent à la hausse. Elle est causée généralement par les mécanismes de refroidissement des industries et centrales énergétiques qui se traduisent par des rejets d'eau chaude dans l'environnement. Toutefois, les rejets d'eau usée urbaine et les drainages agricoles peuvent aussi être responsables d'une élévation de la température des eaux.
- **Chimique** : provient généralement des rejets d'eaux usées contenant des produits tels que (fertilisants, pesticides, métaux, détergents...). Certaines usines, par exemple, utilisent de grands volumes de produits chimiques dans

leurs processus de fabrication. Malgré les réglementations imposant le traitement de leurs eaux usées, certaines substances restent difficiles à éliminer et se retrouvent dans l'environnement et donc dans l'eau. Un autre exemple engendrant la pollution chimique est l'utilisation massive d'engrais d'origine naturelle, tel que le fumier. Ces substances, par le biais du cycle de l'eau, s'infiltrent ou ruissellent polluant les milieux aquatiques. Ces polluants chimiques peuvent se diviser en 2 groupes : polluants organiques et polluants inorganiques.

I.3. Voies d'entrée des polluants dans l'environnement

Les polluants entrent dans l'eau par deux grandes voies qui sont les sources ponctuelles et les sources diffuses :

- **Sources ponctuelles :** sont des points d'entrée fixes des polluants, elles se caractérisent par des déversements très localisés dans le temps et dans l'espace d'un nombre limité de produits à concentration élevée elles sont donc plus faciles à maîtriser. Les sources ponctuelles peuvent être : des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux usées domestiques.
- **Sources diffuses :** impliquant des polluants à faible concentration sur des grandes surfaces. Elles ne constituent pas des points fixes d'entrée des polluants, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les voies d'entrées dites sources diffuses sont par exemple, les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines. Les effluents des stations d'épuration ont été identifiés comme une des voies majeures d'entrée des polluants émergents [3-6]. En effet, les analyses sur les effluents de stations d'épuration de différents pays comme, les États-Unis [7], le Japon [8], le Royaume-Uni [9], le Canada [10], la France [9], la Chine [11] et l'Espagne [4], ont révélé la présence de résidus de substances pharmaceutiques à des concentrations de quelques ng/L à quelques µg/L dans les stations d'épuration des eaux usées.

I.4. Impact de la pollution d'eau sur l'environnement

- **La santé humaine :** la qualité de l'eau a un impact sur l'homme sa santé et ses activités. La pollution d'eau peut être à l'origine de plusieurs maladies. Les maladies hydriques peuvent être classées selon six catégories différentes : Maladies transmises par l'eau (parasites, bactéries, virus) ; Infections de la peau et des yeux, dues au manque d'eau ; Maladies causées par un organisme aquatique invertébré ; Maladies

causées par un insecte fourmillant à proximité de l'eau. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année 4 milliards de cas de diarrhée, en plus des millions d'autres cas de maladies, sont liés à un manque d'accès à l'eau propre pour la consommation humaine. La santé humaine est gravement touchée par les maladies liées à l'eau, de même que par la pollution due à des rejets de produits chimiques dans l'eau issue des différentes activités humaines. D'après l'UNICEF 60% de la mortalité infantile dans le monde est due à des maladies infectieuses ou parasitaires, majoritairement liées à la pollution de l'eau [12].

- **Milieu aquatique :** La qualité de l'eau a un impact direct sur l'état des milieux aquatiques. L'équilibre de ces derniers étant très fragile, le bon fonctionnement des écosystèmes dépend de la qualité de l'eau dans laquelle ils se trouvent.

Il est très important de noter que la pollution peut avoir de lourdes conséquences sur les activités économiques. La vente de certains fruits de mer tels que les huîtres est réglementée et leur contamination par des eaux polluées peut, par exemple, entraîner une interdiction ponctuelle de leur commercialisation. La qualité des eaux littorales est primordiale pour les stations balnéaires. Toute fermeture de plage pour cause de pollution entraîne une baisse de fréquentation des plages et donc un impact économique important.

I.5. Les polluants organiques et inorganiques

Les substances polluantes peuvent être de type organique ou inorganique.

I.5.1. polluants inorganiques

Les polluants inorganiques sont des composés minéraux toxiques pour les organismes et les hommes à faibles concentrations. Les substances minérales formées à partir de l'ensemble des éléments chimiques (une centaine environ) ne forment, malgré leur diversité, qu'un nombre beaucoup plus restreint de composés et dont les masses moléculaires restent limitées. Ces composés peuvent se classer en deux catégories en fonction de leur polarité :

- ✓ les anions de polarité négative et qui sont représentés principalement par : les chlorures, les phosphates, les nitrates, les nitrites, les cyanures, et les sulfates. Ces composés sont largement hydrosolubles et se retrouvent donc rapidement dans les nappes phréatiques.
- ✓ les cations de polarité positive et que l'on assimile fréquemment aujourd'hui à la famille des métaux lourds. En effet, la pollution de notre environnement par les métaux serait plus importante que celles cumule des déchets organiques et radioactifs. Cependant, il reste également plus difficile à appréhender. Que ce soit dans les

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

I .5.2. Polluant organique

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

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

Polluants organiques persistants POP

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

Ils sont **persistants**: ils mettent quelques années à des siècles pour se dégrader et disparaître de l'environnement.

Ils sont **bioaccumulables**: ils s'accumulent au fil du temps dans les êtres vivants, notamment dans leurs graisses et dans la chaîne alimentaire, ces substances sont susceptibles de provoquer des effets nocifs.

Ils sont **mobiles** : sont mobiles sur de grandes distances. On en mesure, ainsi, des concentrations élevées loin des points de rejet, dans les lits des rivières où ils ont été rejetés mais aussi, là où on n'en a jamais utilisé, dans les mers.

Ils sont **toxiques** : ils sont particulièrement toxiques et peuvent donc avoir des conséquences à long terme.

Ces polluants Parmi ces **POP** on trouve :

- **Les dioxines** : les dioxines sont des substances libérées lorsque les déchets ménagers sont brûlés sans précaution ni contrôle. Ces dioxines sont reconnues comme très toxiques pour tous les organismes vivants (y compris l'Homme).
- **Les hydrocarbures aromatiques (HAP)** : ils ont formés par la fusion de plusieurs noyaux benzéniques. Les incendies des forêts et la combustion de carburants des véhicules ou de chauffage constituent les principales sources des HAP. les HAP sont considérés comme cancérogènes certains pour les poumons.
- **Les polychlorobiphényles (PCB)** : ils ont été utilisés dans les encres d'imprimerie et dans la peinture ainsi que comme isolant dans les transformateurs électriques fluides en raison de leur stabilité thermique élevée. ils sont classés cancérogènes probable pour les cancers digestif et les hémopathies malignes. Malgré l'interdiction de rejet des PCB dans les sols et les eaux, l'élimination des anciens résidus demeure un problème non entièrement résolu.
- **Les pesticides** : se sont des substances le plus souvent chimiques destinées à lutter contre des organismes jugés nuisibles. Les plus répandus sont les herbicides, les insecticides et les fongicides. Les pesticides étaient, à l'origine, censés aider les Hommes, notamment en facilitant les récoltes. Il s'avère cependant que les pesticides finissent par se retrouver dans toute la chaîne alimentaire. Les pesticides constituent également une menace pour la pollution des eaux du fait de la facilité qu'ils ont à infiltrer les eaux souterraines. Cette contamination se répercutera sur la qualité des eaux.

L'épidémiologie montre que les personnes exposées fréquemment aux pesticides de risque de développer certaines maladies comme le cancer, des malformations congénitales, des problèmes de stérilité, des problèmes neurologiques ou l'affaiblissement du système immunitaire. Même si le recours à certains d'entre eux est désormais interdit, il n'est pas impossible de les retrouver encore dans nos eaux.

- **Les colorants** : les colorants sont largement utilisés dans l'industrie et constituent aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement.

Ils sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et,

comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.).

Les colorants sont des composés colorés, naturels ou synthétiques, en général ils sont organiques. Dans certaines conditions, ils possèdent la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible. Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique [13].

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

I .5.3. Traitement des polluants organique

On vient de voir que l'eau peut être rendue impropre pour certaines utilisations (eau potable, eau agricole, eau industrielle). Les substances polluantes dissoutes dans l'eau peuvent être peu sensibles et comporter un risque pour la santé. Fort heureusement les analyses de contrôle sur les exploitations d'eau potable sont, le plus souvent, suffisamment nombreuses et fréquentes pour que ce risque soit diminué. Les procédés de décontamination des nappes polluées font appel à des voies physiques, biologiques et chimiques:

a. Voies physiques

Les voies physiques comprennent le pompage de l'eau, l'écémage du polluant surnageant, la ventilation par bullage dans la nappe, la filtration par membrane, et l'adsorption. Cette dernière est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'absorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite une génération [14].

b. Voies biologiques

Ces voies utilisent l'action des microorganismes du sol pour la décomposition des polluants organiques dans l'eau. Dans ce cas on trouve deux types de traitement ; aérobie qui nécessite la présence d'oxygène et anaérobie qui s'effectue à l'absence d'oxygène.

c. Voies chimique

Les voies chimiques font appel aux réactions d'oxydation pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques à de fortes concentrations.

Les processus d'oxydation avancés (AOPs), basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que les radicaux hydroxyles [15], apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent.

I.6. Les produits pharmaceutiques

Les médicaments sont développés pour avoir des effets sur l'être vivant et ils sont sensés être rejetés en faible quantité dans l'environnement. En effet ils sont nécessairement absorbables, hydrosolubles ou liposolubles et plus ou moins persistants dans l'organisme afin de produire un effet [16]. Ils peuvent être éliminés via les urines à plus de 80% sans transformation des médicaments [17]. Ainsi plusieurs questions se posent en ce qui concerne l'impact environnemental sur la faune et la flore.

I.6.1. Définition d'un produit pharmaceutique

Les substances pharmaceutiques sont des molécules actives, utilisées pour traiter les maladies et possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Chaque année des centaines de nouvelles molécules synthétisées remplacent les composés obsolètes [18].

Les produits pharmaceutiques sont classés selon l'effet pour lequel ils sont conçus (Antibiotiques, Analgésiques...), leur structure chimique (parmi les Antibiotiques : Quinolones, Céphalosporine...), leur mode d'action (anti- métabolites ou agents alkylants).

I.6.2. Présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement

Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains [19-20].

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux États-Unis dans les années 70. Une attention scientifique a été particulièrement dédiée à la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement [21]. Ceci a abouti à un nombre croissant de détections de produits pharmaceutiques dans une variété d'échantillons de l'environnement, les eaux des surfaces et les eaux souterraines [22], l'eau potable et l'eau de mer [23].

Les produits pharmaceutiques sont souvent classés dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du microgramme par litre. En effet plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/l}$ dans diverses matrices environnementales [24] incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, les anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc. [25].

Les eaux usées municipales sont la route principale qui amène les produits pharmaceutiques après leur utilisation et l'élimination des médicaments non utilisés dans l'environnement. Ces produits se retrouvent alors dans le réseau d'eaux usées et sont traités à des degrés différents dans les stations d'épuration. Il existe une autre voie de contamination du milieu naturel : les médicaments jetés avec les déchets ménagers peuvent polluer les sols et les eaux souterraines en cas d'enfouissement en décharge.

I.6.3. Devenir des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration

Le rendement d'élimination des molécules pharmaceutiques dans les stations d'épuration est en fonction des caractéristiques des stations, mais également des propriétés physico-chimiques des molécules en question et celles de leurs métabolites [26]. Le devenir ces molécules pharmaceutiques selon leurs propriétés peut se résumer ainsi :

- Les composés biodégradables comme l'aspirine sont minéralisés en CO_2 et en eau,
- Les composés comme le bézafibrate vont s'adsorber dans les boues,
- Les composés comme l'Ibuprofène et le paracétamol se retrouveront directement dans les effluents puis dans les eaux de surface.

Il ne faut pas oublier que la transformation des produits pharmaceutiques ne signifie pas leur destruction complète: ils peuvent être dégradés en produits également actifs et aussi il faut remarquer que les métabolites sont en général plus polaires que les composés parents et se trouvent donc préférentiellement dans l'environnement aquatique [26].

I.6.4. Toxicités et impact sur les êtres vivants dans l'environnement

La toxicité est généralement exprimée à l'aide d'Effective Concentration 50 (EC_{50}) (Tableau I.1). La concentration obtenue permet de comparer les substances entre elles. En fonction de la valeur d' EC_{50} , les composés peuvent être séparés en cinq.

Tableau I.1 : Classification des toxiques selon la directive 93/67/EEC [26].

EC ₅₀ (mg/L)	Classification
<0,1	Extrêmement toxique
0,1 à 1	Très toxique
1 à 10	Toxique
10 à 100	Nuisible
>100	Non toxique

En règle générale les produits pharmaceutiques peuvent montrer des effets néfastes de leur introduction en continue dans l'environnement agissent comme pseudo-persistants.

Certains composés pharmaceutiques de faibles concentrations peuvent avoir un effet perturbateur endocrinien. Les médicaments hormonaux tout d'abord mais également d'autres substances pourraient réagir différemment, à plus faibles doses sur des organismes. Un exemple mettant en évidence la présence de perturbateurs endocriniens dans l'environnement est la production de vitellogénine (VTG) par les poissons mâles exposés aux effluents des stations d'épuration [27]. Ces derniers ont mesuré la concentration envitellogénine (protéine naturellement produite chez les poissons femelles sous le contrôle d'œstrogènes) après trois semaines d'exposition des truites arc en ciel aux effluents d'une station d'épuration d'Angleterre. Les résultats obtenus ont montré une forte augmentation de la vitellogénine chez les mâles ; elle était de 33 µg/ml après une semaine d'exposition et de 373 µg/ml après trois semaines d'exposition.

Les effets des contaminants sur les Hommes sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact des polluants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimer en fonction des tests sur les animaux et les cellules. Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrinienne qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains [28]. Les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la 17β-œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, du cancer des testicules et de la prostate [29-30].

I.7. Ibuprofène

I.7.1. Définition

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974 [31-32]. Il est très utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille [31].

L'ibuprofène C'est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propénoïque [33]. De formule chimique $C_{13}H_{18}O_2$ et de nom chimique acide 2-(4-isobutylphényl) propanoïque. La figure suivante représente la structure chimique de l'ibuprofène :

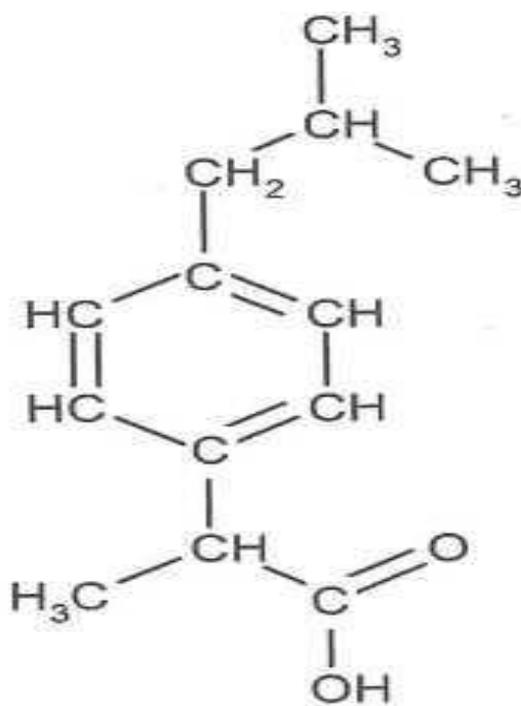


Figure I.1 : Structure chimique de l'ibuprofène [33]

I.7.2. Propriétés physico-chimiques de l'ibuprofène

Le **tableau I.2** regroupe les propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

Masse molaire (g /mol)	206.281
Température de fusion (°C)	75 à 77.5
Solubilité (mg/l) à (25 °C)/H ₂ O	21 [34]
K _d (l /kg)	453.79
Pka (eau 25°C)	4.52 [35]
Pka (acetonitrile -eau 25°C)	4,31(±0,04) [36]
Pka (méthanol-eau, 25°C)	4,45(±0,04) [36]

I.7.3. Présence de l'ibuprofène dans l'environnement et sa toxicité

La présence de l'ibuprofène dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles. En plus des conditions d'écoulement et de la persistance, la sorption constitue l'un des facteurs clés contrôlant l'entrée, le transport et la transformation de cette substance dans l'environnement aquatique et dans le sous-sol [37].

Le comportement de l'ibuprofène dans les milieux aqueux n'est pas bien connu, mais peut être estimé à partir des caractéristiques physico-chimiques (**Tableau I.2**) et des conditions du milieu. A titre d'exemple l'ibuprofène a été trouvé en une concentration de 3,59 µg/L dans des influents de la rivière Høje en Suède [38] et une concentration moyenne de 7,1µg/L a été trouvée dans les effluents d'une usine de traitement des eaux usées située dans le sud de l'Espagne [39].

Concernant la toxicité de l'ibuprofène une étude d'évaluation des risques a mesuré des valeurs d'écotoxicité de certains produits pharmaceutiques dont l'ibuprofène en utilisant trois tests biologiques différents, à savoir, les poissons, les daphnies et les algues. Cette étude a montré que certains composés, tels que l'ibuprofène, diclofénac et les fibrates (clofibrique, gemfibrozil), ont une influence dans les trois tests biologiques [40]. Aucune mesure de toxicité chez des organismes terrestres n'a été trouvée dans la littérature consultée.

I.7.4. Traitement et élimination des produits pharmaceutiques présents dans l'environnement

Différentes méthodes de traitement ont été utilisées pour détruire les produits

pharmaceutiques notamment l'ibuprofène en milieu aquatique. Entre autres on trouve :

- **L'ozonation [41-42]**

L'ozone a été découvert en 1939 par *C. F. Schönbein*, c'est un oxydant très puissant et instable, qui est utilisé depuis plus d'un siècle en traitement de l'eau permettant de détruire un large spectre de micropolluants. Sa structure moléculaire est un triangle isocèle avec un angle de 127° , une base large de 0,224 nm et des côtés de même longueur $0,126 \pm 0,002$ nm avec un potentiel redox étant de 2,07 V/ESH (à 25 °C).

L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [43] :

- Une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute).
- Une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire extrêmement rapides, de l'ordre de quelques microsecondes et non sélectives.

La décomposition de l'ozone dans l'eau pour former des radicaux hydroxyles produit par le mécanisme suivant où les ions hydroxydes initialisent les réactions :



- **l'oxydation chimique [44-45] et Processus d'oxydation avancée (POAs) [46-47] :** qui sont l'objectif de notre recherche bibliographique.

Références Bibliographiques

- [1] Vaidya. A. A and Datye.K. V , Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres. *Colourage* 14 (1982), 3-10.
- [2] R.F. Dantas, S. Contreras, C. Sans, S. Esplugas, « Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation », *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 790–794.
- [3] C. Teodosiu, A.-F. Gilca, G. Barjoveanu, S. Fiore, Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, *Journal of Cleaner Production*, 197 (2018) 1210-1221.
- [4] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundwater for Sustainable Development*, 6 (2018) 169-180.
- [5] N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y.-H. Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review, *Water Research*, 133 (2018) 182-207.
- [6] Z. Tousova, P. Oswald, J. Slobodnik, L. Blaha, M. Muz, M. Hu, W. Brack, M. Krauss, C. Di Paolo, Z. Tarcai, T.-B. Seiler, H. Hollert, S. Koprivica, M. Ahel, J.E. Schollée, J. Hollender, M.J.F. Suter, A.O. Hidasi, K. Schirmer, M. Sonavane, S. Ait-Aissa, N. Creusot, F. Brion, J. Froment, A.C. Almeida, K. Thomas, K.E. Tollefsen, S. Tufi, X. Ouyang, P. Leonards, M. Lamoree, V.O. Torrens, A. Kolkman, M. Schriks, P. Spirhanzlova, A. Tindall, T. Schulze, European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters, *Science of The Total Environment*, 601-602 (2017) 1849-1868.
- [7] K. Noguera-Oviedo, D.S.J.J.o.h.m. Aga, Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment, 316 (2016) 242-251.
- [8] B. Li, X. Hu, R. Liu, P. Zeng, Y.J.E.E.S. Song, Occurrence and distribution of phthalic acid esters and phenols in Hun River Watersheds, 73 (2015) 5095-5106.
- [9] D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, K. Manamsa, J. Talbot, Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France, *Environmental Pollution*, 203 (2015) 214-225.
- [10] Z. Xing, L. Chow, A. Cook, G. Benoy, H. Rees, B. Ernst, F. Meng, S. Li, T. Zha, C.J.A.o.e.c. Murphy, toxicology, Pesticide application and detection in variable agricultural intensity watersheds and their river systems in the maritime region of Canada, 63 (2012) 471-483.
- [11] W. Li, L. Gao, Y. Shi, J. Liu, Y.J.E.S.P. Cai, Impacts, Occurrence, distribution and risks of antibiotics in urban surface water in Beijing, China, 17 (2015) 1611-1619.

Références Bibliographiques

- [12] Rouamba J, Nikiema E, Rouamba S, et al. Accès à l'eau potable et risques sanitaires en zone périphérique de Ouagadougou, Burkina Faso. *Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique*. 2016;64:S211.(Some YSC, Soro TD, Ouedraogo S. Étude de la prévalence des maladies liées à l'eau).
- [13] Flandrin-Bletty M., «Technologie et chimie des textiles». 2ème Editions CEPADUES,Toulouse, 1991, 185).
- [14] N. Barka, A. Assabbane, A. Nouna, A. Albourine, Y. AIT-Ichou, Dégradation Photocatalytique de deux Colorants Separes et en Melange Binaire par TiO₂ -Supporte, *Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B*, Juin. (2008), pp. 09-16
- [15] Y. Ammari, K. Elatmani, S. Qourzal, I. Bakas, E. Ejakouk, Y. Ait-Ichou ; Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO₂), en suspension aqueuse. *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2) (2016) 671-678
- [16] B. Halling-sorensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft, S.E. Jorgensen. Occurrence fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. *Chemosphere* 36 (1998) 357-393
- [17] P. Dorosz Guide pratique des médicaments (2008), Ed. Maloine.
- [18] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Fanelli, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005) 205-209.
- [19] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35 (2009) 402-417.
- [20] K.Fent Weston A. A., Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122-159.
- [21] O.A.H Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester, a review Human pharmaceuticals in the aquatic environmen. *Environmental Science and Technology* 22 (2001)1383-1394.
- [22] C. Tixier, H. Singer, S. Oellers, S. Muller, Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ Sci Technol* 37 (2003) 1061– 1068.
- [23] K. Reddersen, Heberer, T., Dunnbier, Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes, *Chemosphere* 49 (2002) 539-544.
- [24] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data , *Toxicology Letters*, 131 (2002) 5-17.
- [25] M. Gros, T.-M. Pizzolato, M. Petrović, M.J.L. de Alda, D. Barcelo, Determination of Triazines and Their Metabolites in Environmental Samples Using

Références Bibliographiques

Molecularly Imprinted Polymer Extraction, Pressurized Liquid Extraction and LC–Tandem Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1189 (2008) 374-384.

[26] T. Dagnac, S. Bistreau, C. Coton, C. Leroy, N. Fleury, R. Jeannot, Etude réalisée dans le cadre de la convention Région Centre et BRGM, 17 (2005) 20- 28.

[27] Purdom C.E., Hardiman P.A., Bye V.J., Eno N.C., Tyler C.R., Sumpter J.P. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works, *Journal of Chemical Ecology* 8 (1994) 275-285.

[28] R.M. Vigueras-Villaseñor., N.A. Moreno-Mendoza., G.Reyes-Torres, D. Molina-Ortiz León The effect of estrogen on testicular gonocyte maturation, *Reprod Toxicol* 22 (2006) 513-520.

[29] M.C. Rojas-Castañeda, J.C., The effect of estrogen on testicular 628 gonocytes maturation, *Reproductive Toxicology* 22 (2006)513-520.

[30] I.N. Damgaard, K.M.Main, J. Toppari, N.E. Skakkebaek, Difference in the prevalence of congenital cryptorchidism in infants between two Nordic countries Best, *clinical endocrinology* 16 (2002) 289-309.

[31] J. Auger, J.M. Kunstmann, F. Czyglik, P. Jouannet, Decline in Semen Quality among Fertile Men in Paris during the Past 20 Years, *the New England Journal of Medicine* 332 (1995) 281-285.

[32] C. De Palma, R. Di Paola, C. Perrotta, E. Mazzon, D. Cattaneo, E. Trabucchi, S. Cuzzocrea, E. Clementi, Ibuprofen-arginine generates nitric oxide and has enhanced anti-inflammatory effect, *Pharmacological Research* 60 (2009) 221-228.

[33] J.V. Aranda, R. Thomas, Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns *Seminars in Perinatology* 30 (2006) 114-120.

[34] N. Lindqvista, T. Tuhkanenb, L. Kronberg, Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters, *Water Research* 39 (2005) 2219–2228.

[35] A. Avdeef, K.J. Box, J.E.A. Comer, M. Gilges, M. Madley, C. Hibbert, W. Patterson, K.Y. Tam, PH-metric log P 11. pKa determination of water-insoluble drugs in organic solvent–water mixtures, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 20 (1999) 631-641.

[36] C. Ràfols, M. Rosés & E. Bosch, Dissociation constants of several non-steroidal anti-inflammatory drugs in isopropyl alcohol/water mixtures, *Analytica Chimica Acta* 350(1997) 249-255.

[37] Ambuludi. S.L. « Etude des propriétés physiques et du comportement mécanique des

Références Bibliographiques

Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique ». Other. University Paris-Est, 2012. French.

[38] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.

[39] M.J. Gómez, M.J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, *Chemosphere* 66 (2007) 993-1002.

[40] A. Ginebreda, I. Muñoz, M. Lopez de Alda, R. Brix, J. Lopez-Doval, D.Barcelo13, Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain), *Environment international* 36 (2010) 153-162.

[41] S. Esplugas, D.M. Bila, L. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 631–642.

[42] M-O.Bufflea, J. Schumacherb, E. Salhia, M. Jekelb, U. Von Guntena, Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation, *Water Research* 40 (2006)1884 – 1894.

[43] J.M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F. J. Rodríguez, T. W. Chapman,M.I. Maldonado, L. A. Godínez, *Water Research* 40 (2006) 1754-1762.

[44] Y. Lee, U. Von, Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radica, *Water research* 44 (2010) 555-566.

[45] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, B. Gaetano, Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative andthermal treatments, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30 (2002) 499-509.

[46] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, A. Özcan, M. A. Oturan, Electrochemical Treatment of the Antibiotic Sulfachloropyridazine: Kinetics, Reaction Pathways, and Toxicity Evolution Environmental, *Science & Technology* 46 (2012) 4074- 4082.

[47] I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka, Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H O treatments, *Chemosphere* 77 (2009)518-525.

II. Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont beaucoup progressé durant ces vingt dernières années. Ils sont présentés comme la technique "verte" par excellence, car ils utilisent, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. Un des enjeux de ce millénaire est la gestion de l'eau et de l'air d'où l'intérêt s'est porté sur leur utilisation pour la destruction des polluants.

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements [1]. Ces POA sont des techniques plus efficaces que les techniques habituelles car elles permettent la destruction des polluants et non pas la séparation ou le changement de phase. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale (obtention de CO_2 , H_2O et composés inorganiques) elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Cependant ils sont réservés pour polluants non biodégradables à cause du coût opérationnel plus élevé que les traitements biologiques. En effet l'inconvénient de ces techniques reste la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés [2].

Les procédés d'oxydation avancée sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant : le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$). Ces radicaux oxydants peu sélectifs sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les radicaux $\text{OH}\cdot$ sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c.-à-d. que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [3]. Cette caractéristique confère aux radicaux $\text{OH}\cdot$ un caractère fortement polaire ce qui les rend très réactifs vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens.

Parmi les POA, peuvent être identifiés les procédés d'oxydation chimiques en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), les procédés photocatalytiques en phase homogène ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimiques. Dans le présent travail, la photocatalyse hétérogène comme méthode d'élimination des polluants organiques est abordée.

II.1. La photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 concernant le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques [4]. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Les applications dans le domaine de la dépollution par photocatalyse sont aujourd'hui nombreuses, de nombreuses études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles de composés organiques très différentes telles que les phénols, les colorants, les pesticides et les hydrocarbures saturés ou insaturés.

On sait bien qu'il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur. La catalyse homogène où les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide, en général) et la catalyse hétérogène où le catalyseur est souvent sous forme solide et les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. La réaction chimique a, par conséquent, lieu à la surface du catalyseur, ce qui signifie que les réactifs doivent être préalablement adsorbés à sa surface.

La photocatalyse est un type particulier de la catalyse hétérogène dans lequel la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, n'est autre que la lumière.

II.1.1. Définition

La Photocatalyse hétérogène est défini comme une modification (accélération) de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur. Le photocatalyseur se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs, car celui-ci n'est pas consommé par la réaction et doit rester inchangé à la fin de cette dernière [5]. Le photocatalyseur est un semi-conducteur de type oxyde ou sulfure, capable d'absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ($h\nu \geq E_g$). Plusieurs oxydes métalliques peuvent être utilisés comme catalyseurs, ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , par exemple :

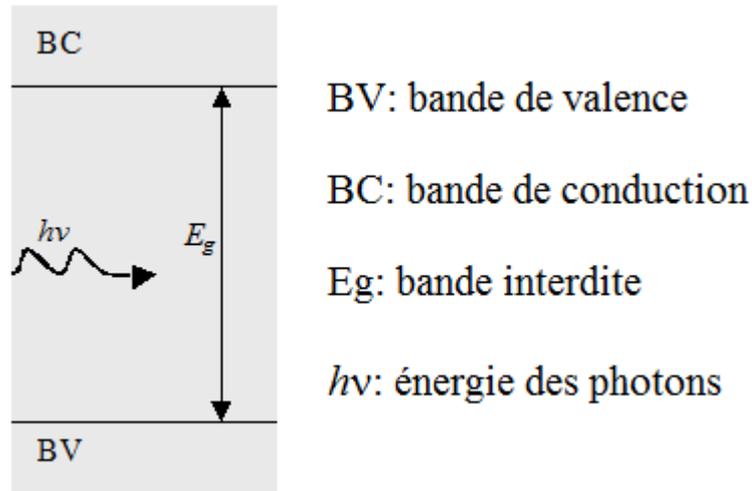


Figure II.1 : Absorption de photon par un semi-conducteur (SC) [5]

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se dérouler en cinq étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [6].

- a- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- b- Adsorption sur le catalyseur.
- c- Réactions d'oxydo-réductions en surface.
- d- Désorption du produit de la réaction.
- e- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène) [7].

II.1.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. Ceci se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, laissant une lacune électronique appelée un trou dans la bande de valence et donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou (**figure II.2**). Ces deux porteurs de charge (électron et trou) peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur.

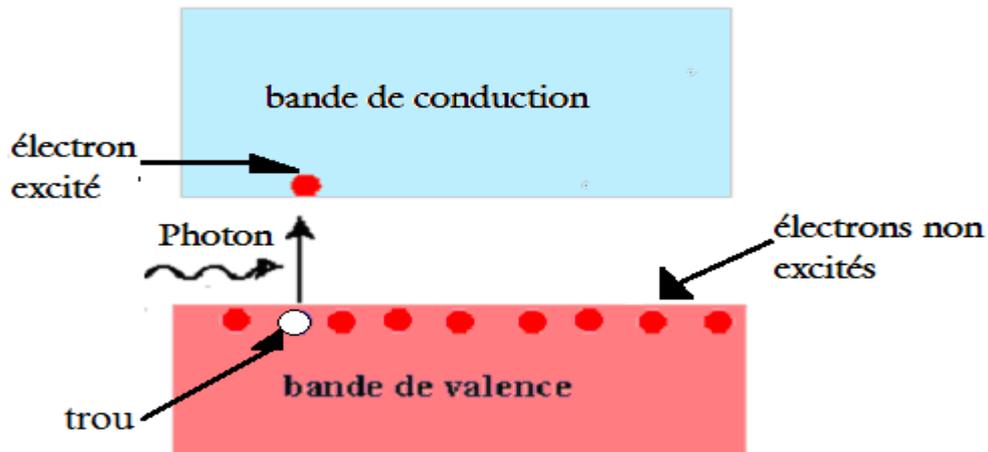


Figure II.2 : Interaction entre lumière et semi-conducteur (SC) [6]

En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, pour former une suspension colloïdale. Après séparation des paires (électron-trou), les électrons et les trous vont migrer vers la surface du photocatalyseur permettant ainsi l'activation des réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées. En effet, Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\cdot et R^\cdot . Les électrons réagissent avec les accepteurs tels que le O_2 pour former les radicaux super oxydes $O_2^{\cdot-}$ et par la suite H_2O_2 .

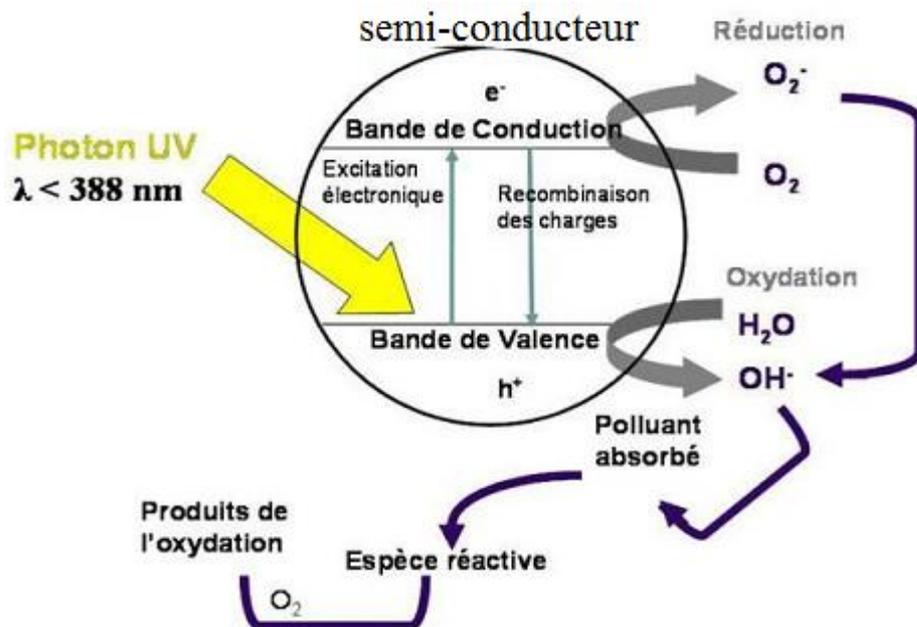
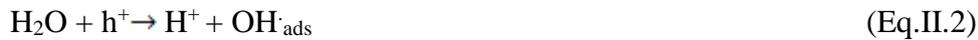


Figure II.3 : Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur (SC) [7].

Le principe de la photocatalyse peut s'illustrer également par les équations suivantes :



En résumé la photodégradation de la molécule organique R ou du radical correspondant R_{ads} peut s'effectuer selon cette succession de réaction.



Toutefois, une seule partie de ces couples (électrons/trous) sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants par la formation des radicaux libres. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une majeure partie de ces espèces se recombinent, en libérant leurs énergies sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons) selon cette réaction :



La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode.

II.2. Aspect cinétique de la photocatalyse

Un photocatalyseur permet globalement d'accélérer une réaction qui est possible thermodynamiquement. En photocatalyse hétérogène, il existe cinq étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques :

- 1- Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
- 2- Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
- 3- Réaction dans la phase adsorbée.
- 4- Désorption des produits de réaction.
- 5- Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

Le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans la cinétique de la photocatalyse. La réaction photochimique n'est cependant qu'une étape dans le processus global de la photocatalyse hétérogène, le transport des réactifs et des produits le complète.

II.3. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse

En plus des paramètres liés aux caractéristiques du photocatalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...), Plusieurs paramètres influent sur la vitesse de la réaction photocatalytique :

II.3.1. Effet de la température

Une augmentation de la température augmente le mécanisme de recombinaison (trou/électron) ; ainsi, la désorption des réactifs entraîne une diminution de l'activité photocatalytique [8]. En réalité, le processus photocatalytique n'est pas activé thermiquement (par une source de température) mais c'est l'énergie lumineuse qui induit à cette augmentation, ce qui permet de travailler à température ambiante.

II.3.2. Effet de la masse de catalyseur

Dans tous les cas d'études (catalyseur en suspension ou catalyseur fixé), la vitesse de la réaction photocatalytique dépend fortement de la masse de catalyseur. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur, la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur. Une valeur limite correspondant à l'adsorption complète des photons [8-9]. La masse optimale du catalyseur est en fonction de la géométrie du photoréacteur utilisé et les conditions expérimentales. Par suite, la surface et la taille de catalyseur joueront un rôle très important dans le système photocatalytique. En plus et à une certaine masse du photocatalyseur utilisé, toute la surface est illuminée par un rayonnement UV, au-delà de cette quantité, un effet d'écran généré par les particules voisines peut masquer et empêcher une partie de la surface photosensible [10].

II.3.3. Effet de la concentration initiale des réactifs

Le processus photocatalyse dépend également de la concentration initiale des composés. Si la concentration initiale est trop importante, le catalyseur peut être saturé, ce qui est un facteur d'inhibition de formation des radicaux hydroxyle. Parmi les modèles utilisés pour la modélisation du phénomène d'adsorption des différents réactifs sur le catalyseur, on trouve le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [11]. En appliquant ce modèle, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs. Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs conduit à une saturation de la surface du photocatalyseur.

II.3.4. Effet de l'intensité de flux lumineux

La vitesse des réactions photocatalytiques dépend nécessairement de l'intensité de la source. Malato et al ont montré qu'il y a une proportionnalité entre la vitesse de la réaction et le flux lumineux [12]. Pour des intensités lumineuses faibles, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique qui traverse le photoréacteur (réaction de 1^{er} ordre). Au-delà d'une certaine valeur, la vitesse s'évolue en fonction de la vitesse carrée du flux Φ . Une augmentation du flux photonique va favoriser la recombinaison des paires-électrons/trous [13-14], sans influe la vitesse de la réaction. Cette conclusion a été confirmée par plusieurs travaux [15–16]. Pour ce qui concerne l'énergie solaire, il y a environ 5 % de cette énergie qui peut exciter le catalyseur pour des réactions de photocatalyse [17], le reste de l'énergie solaire contribue seulement à augmenter la température de la solution.

II.3.5. Effet du pH de la solution

Le pH est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, parce qu'il influe, d'une part, sur la charge de catalyseur et, d'autre part, sur les espèces présentes des composés à oxyder. le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Charge Nulle (PCN). A titre d'exemple le PCN pour le TiO₂ Commercial (P25 DEGUSSA) est situé autour de 6-7 (en unités de pH).

Si l'on envisage par exemple la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

II.4. Avantages de la photocatalyse et ses applications

La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air. Elle peut être réalisée à la température ambiante, elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel dans certaines conditions.

En ce qui concerne l'application de la photocatalyse Il existe de nombreux exemples d'applications environnementales. L'utilisation de la photocatalyse pour le traitement de l'eau et de l'air est une technique très prometteuse qui fait l'objet de nombreuses recherches. Cette technique semble aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures.

- La purification de l'air.
- L'élimination des odeurs.

- La protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles. D'autres secteurs préfigurent déjà les marchés de constituent les promesses de l'immense potentiel technologique du procédé photo-catalytique :
- La limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.
- La potabilisation de l'eau.
- La purification de l'eau.
- La détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel.
- La décoloration d'effluents aqueux colorés des industrie textiles.

La figure suivante regroupe les différentes applications en utilisant l'oxyde TiO_2 comme photocatalyseur.

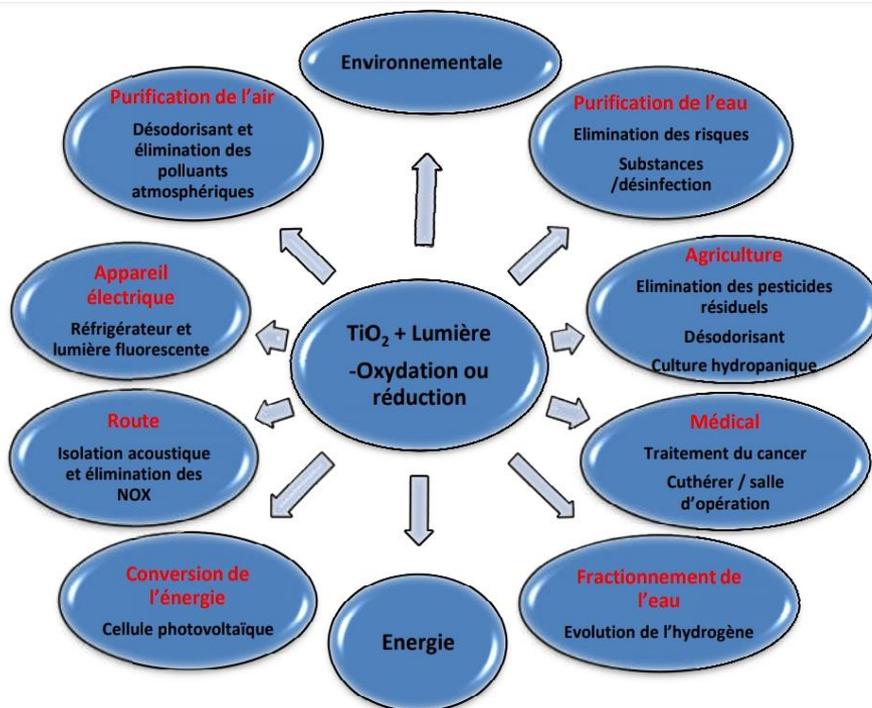


Figure II.4 : Domaines d'application de la photocatalyse [17]

II.5. Matériaux à propriétés photocatalytique

Les catalyseurs utilisés dans le domaine de photocatalysesont souvent des oxydes et sulfures métalliques (de type semi-conducteur comme TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , Delafossites ABO_2 , perovskites ABO_3 , Spinelles AB_2O_4 ...).

II.5.1. Généralité sur les oxydes ZnO et TiO₂

II.5.1.1. L'oxyde ZnO

a- Propriétés générale

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule «ZnO». Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée «zinc blanc» ou «blanc de zinc» non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telles que la fabrication de verres, de céramiques, dans la composition d'aliments et des crèmes solaires. Il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait.

b- Propriétés cristalline

L'oxyde de Zinc cristallise dans trois phases cristallographiques différentes : La phase B4 (wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (rocksalt).

La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement la plus stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) peut être déposée sur certains substrats de symétrie cubique, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsque la structure Wurtzite est sous pression hydrostatique (10-15 GPa). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

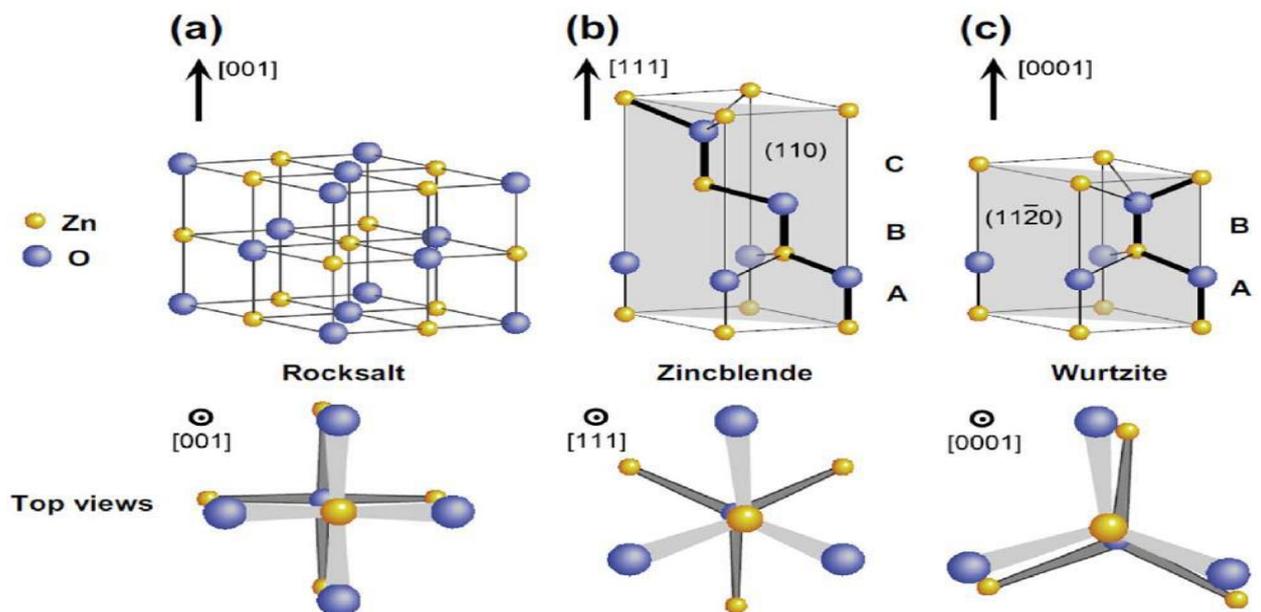


Figure II.5 : représentation des structures cristallines en ZnO : (a) du cubique rocksalt (B1) , (b) du zincblende cubique (B3) et (c) de la wurtzite hexagonale (B4) 49. [18]

Dans structure wurtzite, les atomes de zinc et d'oxygène occupent 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de $0,95\text{\AA}$ de rayon pour un dopage éventuelle. Dans certain conditions, des atomes de Zinc en excès peuvent se loger dans ces espaces en position interstitielle. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide. La figure II.6 représente la structure de ZnO de type Würtzite.

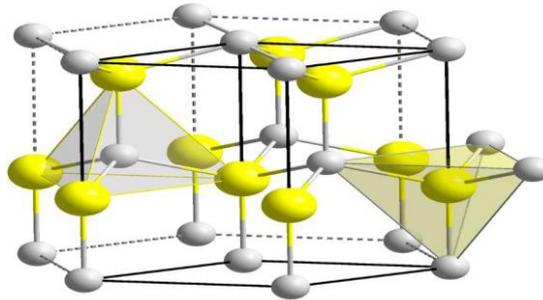


Figure II.6 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [19].

Les paramètres de maille dépendent de différents facteurs, à savoir la concentration en électrons libres, la présence de défauts, d'impuretés et la présence de contraintes. Ces paramètres dépendent aussi de la méthode de synthèse, de la température, du type de dopage et de la concentration de dopant [20-21].

II.5.1.2. L'oxyde TiO_2

a- Propriétés générale

L'oxyde titane TiO_2 est le semi-conducteur plus largement étudiée pour les applications environnementales. Jusqu'à présent, il semble représenter le solide photo-actif qui adonné les meilleurs résultats lors de la photo dégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Sa stabilité dans différentes conditions expérimentales, sa résistance à la corrosion chimique, son prix peu élevé et la possibilité de travailler à température et à pression ambiante sont les atouts de ce matériau. Cependant il présente l'inconvénient majeur tel que la courte vie des paire électron-trou et la pauvre capacité d'adsorption des composants organiques. Toutefois, une utilisation technologique répandue du photocatalyseur TiO_2 est entravée par son gap (3.2 eV pour TiO_2 anatase) d'où la nécessité d'une radiation aux ultraviolet ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$) pour son activation photocatalytique. Le soleil est une source abondante de photons, mais la fraction en UV dans la lumière est très légère (~5%) comparée à la région visible (45%). Un processus efficace qui déplace la réponse optique

active du TiO_2 de la région spectrale UV à celle du visible peut rendre ce matériau d'une plus grande efficacité photocatalytique et solaire [3]. En effet, plusieurs efforts ont été faits dans ce sens en dopant le TiO_2 par différents métaux nobles ou de transition.

b- Propriétés cristalline

Le TiO_2 peut être cristallisé en trois polymorphes différentes : anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et brookite (orthorhombique). L'anatase a été montrée comme étant la forme de TiO_2 la plus active [22]. C'est un polymorphe stable dans le domaine de basse température mais il se reconverti en rutile à des températures supérieures à 500-600°C. La taille des noyaux critiques pour la formation du rutile est estimée dans la plage 40-50nm [23].



Figure II.7 : Transition de phase de l'oxyde de titane [24].

Les différentes structures cristallographiques du matériau de TiO_2 sont représentées dans **Figure II.8**. Seules les phases anatase et rutile sont d'un intérêt technologique. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane.

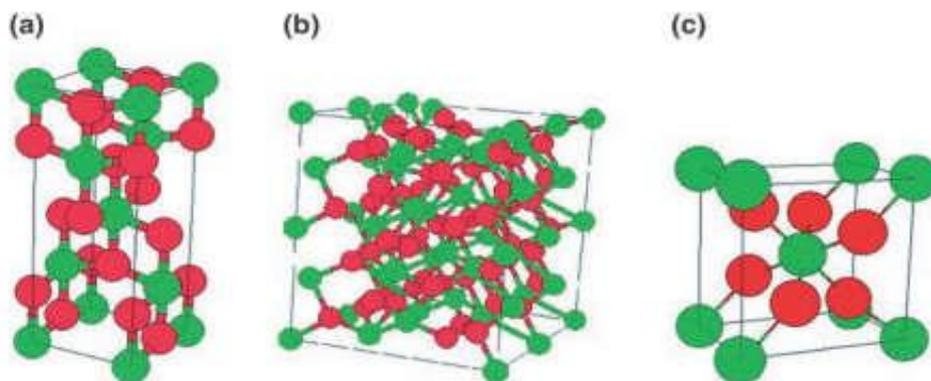


Figure II.8 : Structures cristallographiques de TiO_2 (Ti en vert, O en rouge) (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile [24].

II.5.2. Aperçu sur les pérovskites ABO_3

Les composés pérovskite inorganique ont été découverts en 1839 et nommé d'après le minéralogiste russe L.A. Perovskit. Leur structure est apparentée à celle du minéral naturel CaTiO_3 [25]. Elles ont pour formulation ABO_3 où A représente un cation de grand

rayon $r_A > 0.090 \text{ nm}$, A un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un cation métallique de rayon plus faible $r_B > 0.051 \text{ nm}$.

L'ensemble des applications industrielles basées sur ces matériaux démontre la richesse de cette famille. En effet, il existe plusieurs combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations. La charge globale des cations A et B doit être égale à +VI. On peut avoir des combinaisons I-V (KNbO_3), II-IV (SrCoO_3), ou bien III- III comme dans LaCoO_3 .

Les processus photocatalytiques sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des polluants. Récemment les oxydes de type perovskites ABO_3 ont montré des activités photocatalytiques importantes vis-à-vis de la dégradation des colorants. Ce type de matériaux est intéressante en raison de ses propriétés magnétiques, électriques, non toxicité, facilité de synthèse, stabilité à très hautes températures, haute résistance à la dissolution dans les solvants aqueux ou les milieux acide et basique. De nombreux travaux ont été publiés concernant la minéralisation des polluants sur des oxydes mixtes types perovskites en solutions aqueuses sous éclaircissement UV-vis [26].

Références Bibliographiques

- [1] Jaffrezic- Renault.N ; Pichat. N ;Foissy. P. A; Mercier.R. “Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption”. *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738.
- [2] R.Andreozzi, V.Caprio, A. Insolaet R. Marotta, « Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery», *Catal. Today* 53 (1999), 51-59.
- [3] Ashton. D; Hilton.M; Thomas. K. V (2004). “Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom”. *Science of The Total Environment*, vol. 333, no 1-3, p. 167-184.
- [4] Fujishima, A.; Konda, K. *Nature* **1972**, 37, 238
- [5] B. Torck, *Tech. L'ingénieur J* **1200**, (1992).
- [6] Herrmann.J.M. “Heterogeneous photo catalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”. *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [7] Yarik.S ; Moussous.L. « Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite /TiO₂ ». Université A. MIRA – Bejaia. Algérie.
- [8] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* **9**, 1 (2008).
- [9] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, *Catal. Today* **147**, 1 (2009).
- [10] M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, *Water Res.* **44**, 2997 (2010).
- [11] P. F. Schwarz, N. J. Turro, S. H. Bossmann, A. M. Braun, A.-M. A. A. Wahab, and H. Duerr, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7127 (1997)
- [12] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, and O. Zahraa, *Lavoisier Paris* (1996).
- [13] M. I. Litter, *Appl. Catal. B Environ.* **23**, 89 (1999).
- [14] A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, and J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol.Chem.* **193**, 193 (2008).
- [15] G. C. Glatzmaier, R. G. Nix, and M. S. Mehos, *J. Environ. Sci. Health Part A* **25**, 571 (1990).
- [16] R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, and S. Guittonneau, *Rev. Sci. EauJournal Water Sci.* **20**, 163 (2007).
- [17] WILKE K., BREUER H.D. (1999) – The influence of transition metal doping on the physicaland photocatalyticpropeties of titania – *Journal of Photochemistry and Potobiology A:Chemistry*, 121, 49-53.
- [18] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO, *Physical Review B*, 50 (1994) 10715-10721.

Références Bibliographiques

- [19] H. Morkoç and U. Ozgur, Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [20] Baojun Liu, Xinyong Li, Qidong Zhao, Jun Ke , Moses Tadé , Shaomin Liu, Preparation of AgInS₂/TiO₂ composites for enhanced photocatalytic degradation of gaseous o dichlorobenzene under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 185 (2016) 1–10
- [21] Q Chen, S Wu, Y Xin , Synthesis of Au–CuS–TiO₂ nanobeltsphotocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline. *Chemical Engineering Journal* 302 (2016) 377–387
- [22] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661.
- [23] Calza, P., Pelizzetti, E., Mogyorósi, K., Kun, R., Dékány, I., Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Applied Catalysis B:Environmental* 72 (2007), 314-321.
- [24] AnouarHajjaji et al, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology Manufacturing and Surface Engineering, Series editor Joao Paulo Davim, Aveiro, Portugal, 2015
- [25] A. J. Smith, A. J. E. Welch, *Acta Crystallogr.*, 13, (1960), 653.
- [26] Guilhermina Ferreira Teixeira 1, Euripedes Silva Junior 2, Ramon Vilela 1, Maria Aparecida Zaghete 2 and Flávio Colmati 1 ; *Catalysts* 2019, 9, 721.

III. Introduction

Les Pérovskites prennent leur nom du minéral, qui a été découverte dans les Oural montagnes de la Russie par Gustav Rose en 1839 et porte le nom russe minéralogiste LA Perovski (1792-1856).

Les pérovskites sont des composés mixtes qui présentent la structure idéale cubique du groupe spatial $Pm3m$ de la pérovskite $CaTiO_3$. Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques ayant un arrangement ABX_3 où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion (généralement soit un oxygène soit un halogène). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. Selon le choix des éléments A et B on retrouve ainsi différentes propriétés (**figure III.1** et **tableau III.1**) telles que : la ferroélectricité ($BaTiO_3$), ferroélasticité (par exemple $SrTiO_3$), l'antiferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$), le ferromagnétisme ($YTiO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$), etc. [1-2]. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'application potentiellement plus large que celui des semi-conducteurs classiques.

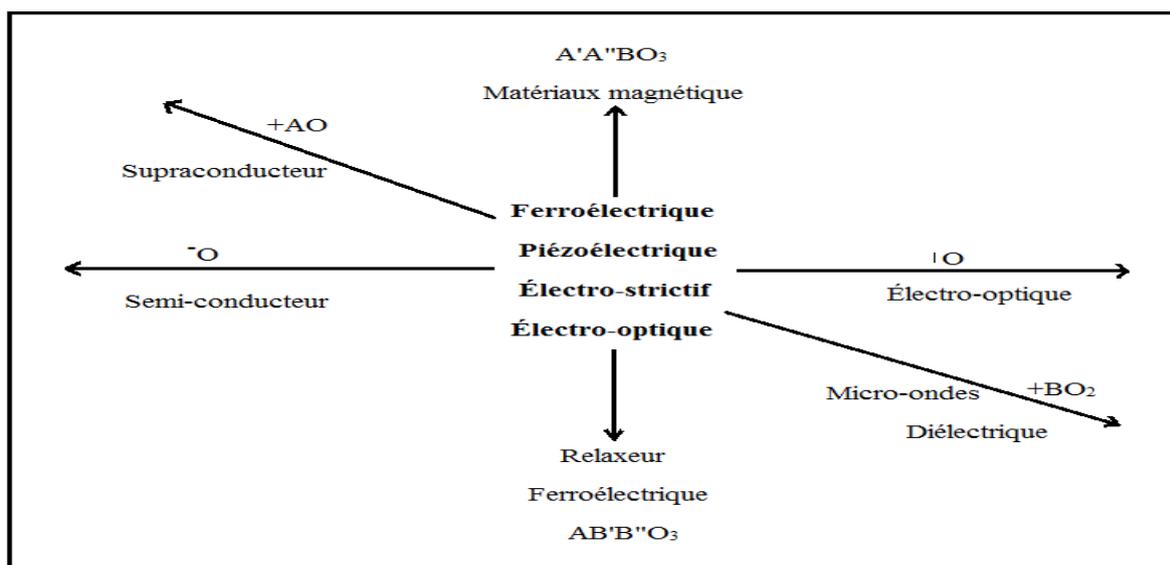


Figure III.1 : Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B [2].

Chapitre III Propriétés et structure cristalline des oxydes mixtes types pérovskites

Le tableau suivant regroupe quelques exemples de propriétés pour certaines pérovskites [3-4].

Tableau III.1 : propriétés de quelques Pérovskites [3-4] :

pérovskite	Propriété
BaTiO ₃	Ferroélectricité
PbZrO ₃	Antiferroélectricité
LaMnO ₃ , La _{2/3} Sr _{1/3} MnO ₃	Magnétisme
YTiO ₃	Ferromagnétisme
LaTiO ₃	Antiferromagnétisme
SrTiO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Supraconductivité

III.2. généralités sur les pérovskites

La famille des pérovskites regroupe des oxydes mixtes de formule ABO₃. Dans cette structure, le rayon ionique du cation A est supérieur à celui du cation B. Le cation A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédriques, alors que le cation B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure. La **figure III.2.a** présente la structure cubique idéale de la pérovskite où le cation A (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) se trouve au centre d'un cube formé par les cations B (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). Ainsi chaque cation B est placé au centre d'un octaèdre. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO₃, depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure.

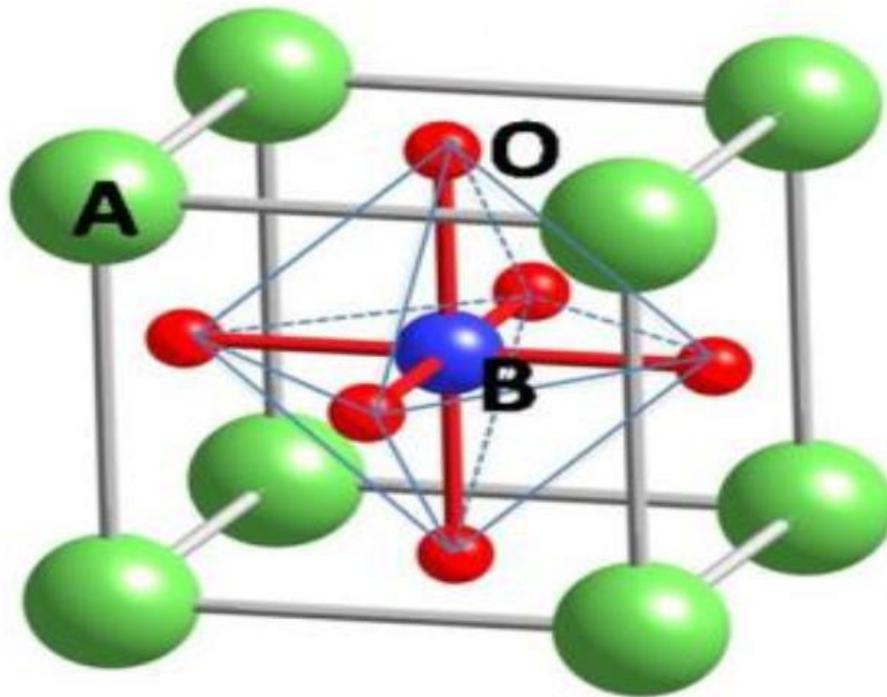


Figure III. 2a : Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , avec B au centre de la maille [5].

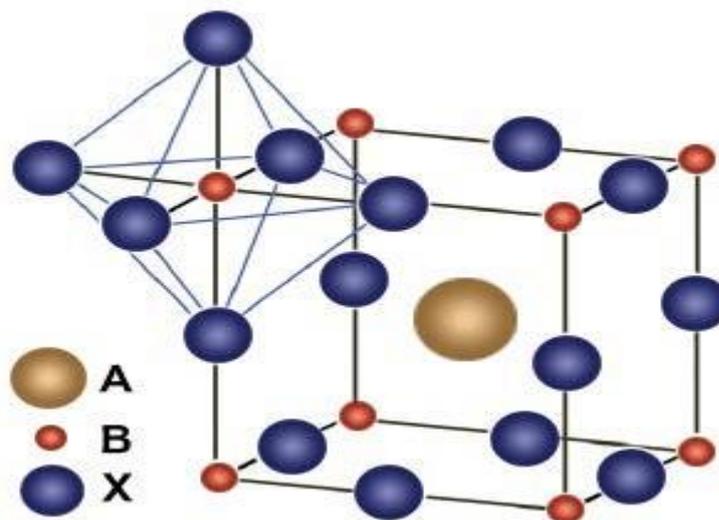


Figure III. 2b : Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , avec A au centre de la maille et X est l'oxygène (O) [5].

III.2.1 Valence des cations A et B

Les cations A et B dans une structure ABO_3 , peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, pour remplir sa couche électronique 2p, mais la charge totale de la structure reste

nulle. Ainsi pour compenser la valence des trois oxygènes (-6), la somme de valence des cations A et B doit être de (+6). Mais l'état de valence des cations A et B pourra changer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^I B^V O_3$, $A^{II} B^{IV} O_3$, $A^{IV} B^{II} O_3$ [5].

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

1- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$, ...

2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes de structure $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ (exemple : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, ...).

III.2.2. Stabilité de la phase pérovskite

Dans une structure idéale cubique où tous les atomes voisins se touchent, la distance B-O est de $a/2$ alors que celle A-O est de $a/\sqrt{2}$ (a représentant le paramètre de maille). De ce fait, la relation suivante entre les rayons ioniques des cations A et B et de l'oxygène permet de décrire la structure: $(r_A + r_O) = \sqrt{2} (r_B + r_O)$. Cependant plusieurs observations ont souligné des déformations de la structure cubique : déformations orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique... C'est pourquoi un facteur de tolérance, t, a été défini par Goldschmidt [6]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \dots\dots\dots \text{(Eq.I.1)}$$

où, r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène. La structure pérovskite peut ainsi être obtenue pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1. La structure cubique idéale correspond à un facteur de tolérance très proche de 1, mais celle-ci n'est obtenue que dans de très rares cas. La plupart du temps, la structure subit des distorsions et présente des déformations de type orthorhombique ou rhomboédrique [7].

Ces déformations de la structure cubique se traduisent par des distorsions simples de la maille élémentaire accompagnées ou non d'un élargissement de cette même maille. Par exemple, les pérovskites $LaCoO_3$, $LaMnO_3$ et $LaNiO_3$ présentent une déformation rhomboédrique [8]. Le tableau .III.2 résume ces structures.

Tableau III.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de t [3].

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ perovskite			$t > 1.6$ hexagonal
	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	

III.3. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

De nombreuses voies de synthèse existent pour la cristallisation de la structure pérovskite. Le choix de la voie de synthèse dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés intrinsèques. En effet, dans le cas d'une utilisation en catalyse hétérogène, les propriétés catalytiques intrinsèques du catalyseur dépendent de sa morphologie et donc de son mode de synthèse [9]. Il est possible de classer les modes de synthèse selon les réactions observées lors de la préparation [10] : réactions solide-solide ou réactions liquide-solide.

Les propriétés catalytiques de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que la température de synthèse. L'augmentation de la surface spécifique étant le but essentiel par effet géométrique, ce qui leurs confère une activité catalytique plus élevée. La voie sol-gel [10], la synthèse hydrothermale [12], la méthode de co-précipitation [13], la synthèse par réaction à l'état solide,...etc sont des méthodes connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du point de vue de catalytique. La pureté de la phase obtenue, les températures et les durées de calcination et les surfaces spécifiques sont les critères retenus.

III.3.1. Synthèse par réaction à l'état solide

C'est le mode de préparation le plus classique dans la synthèse des oxydes mixtes ; il est très utilisé dans l'industrie. Parmi les méthodes de synthèse par réaction à l'état solide on distingue la méthode céramique, méthode de broyage par réactif et méthode par micro-onde.

Le mode de synthèse à l'état solide consiste à faire un mélange de plusieurs solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se produit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente plusieurs inconvénients [14-15]:

- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu.
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Faible vitesse des réactions à l'état solide, elle dépend du cycle thermique utilisé.

III.3.2. Synthèse par réaction à l'état liquide

III.3.2.1. Méthode de Co-précipitation d'hydroxydes

La coprécipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs généralement utilisés avec cette méthode sont des précurseurs minéraux, des carbonates, ou des nitrates des métaux ajoutés à une solution de KOH [16-17]. Les hydroxydes des métaux précipités sont filtrés, séchés à une température de 110°C environ. Une fois séché, l'hydroxyde amorphe est calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite, les températures généralement utilisées étant comprises entre 700°C et 900°C. Les surfaces obtenues ne sont cependant pas très élevées, atteignant au maximum 15 m²/g. Les précipités d'hydroxydes sont, en général, très inhomogènes et ne donnent qu'exceptionnellement à des oxydes mixtes. Une variante de cette méthode consiste à précipiter un complexe, ainsi le précipité obtenu est plus homogène que si les deux précurseurs n'interagissaient pas ensemble. En plus, la substitution partielle d'un métal est difficile, par suite de réactions différentes des métaux étrangers à introduire. Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel...), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [18]. Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stoechiométrie déterminée et exempte d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie de la chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou hydroxydes

des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu. Il est nécessaire de maîtriser les vitesses de quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide, afin de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de taille des particules à l'issue de la co-précipitation, ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également
- Le vieillissement des particules, Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration et température.

III.3.3. Synthèse par voie hydrothermale

Cette voie de synthèse est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans une autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes. La réaction se produit dans un intervalle de température compris entre 100 et 350°C sous une pression à l'intérieur de l'autoclave qui peut atteindre 15 mPa [19].

Il est important de noter que, la pression générée par le système et la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage et des réactifs utilisés. Ainsi le temps de la synthèse, le pH, la température et la nature des réactifs utilisés sont d'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse. Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, le pH du milieu,.... du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques.

III.3.4. Synthèse par voie sol-gel

La voie sol-gel a connu une grande importance ces dernières années. Le mot sol-gel composé de sol, veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Le mot gel, signifie un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou un polymère. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (poudres, films minces, fibres...).

Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [20-21], l'électronique [22], les biomatériaux [23]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [24].

III.3.5. Explosion – Combustion

Cette méthode utilise les propriétés explosives d'un additif mélangé aux précurseurs de la pérovskite [25], comme l'urée, le nitrate d'ammonium ou la glycine. Après séchage et calcination à 500°C, les pérovskites obtenues présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 38 m²/g. Les propriétés physiques des composés ont été comparées à celles de solides de compositions similaires obtenus par d'autres méthodes (céramique, coprécipitation...). Selon le rapport combustible / précurseur, des surfaces spécifiques pouvant atteindre 20 m²/g [26], peuvent être obtenues. L'ajout d'un sel, NaCl, KCl... permet de diminuer aussi bien la taille des agglomérats formés lors de la combustion que la taille moyenne des cristallites obtenues [27]. Les cristaux obtenus présentent généralement des tailles de cristallites comprises entre 10 et 20 nm, et des surfaces spécifiques élevées (>15 m²/g).

III.3.6. Travaux antérieurs utilisant les différentes voies de synthèse des oxydes mixte types perovskites ABO₃ utilisé pour la dégradation photocatalytiques :

III.3.6.1 Réaction à l'état solide

La méthode de réaction à l'état solide est la méthode la plus ancienne pour produire des poudres inorganiques. C'est la méthode la plus simple et la plus utilisée dans la synthèse de composés à structure pérovskite.

En utilisant cette méthode de Iwashina et Kudo ont obtenu des poudres de SrTiO₃ par substitution du Rhodium dans des sites de Titanium (SrTiO₃: Rh) par calcination à 1173 K pendant 1 heure puis à 1373 K pendant 10 heures. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré que la phase unique de SrTiO₃: Rh est obtenu jusqu'à 4 % en Rh. De petites quantités de phase d'impureté sont obtenues pour 7 et 10% de Rh.

Le SrTiO₃ non dopé est un semi-conducteur de type n par contre le dopage de ce dernier le transforme en un semi-conducteur de type p. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que le dopant contribue à l'absorption de lumière visible et à la recombinaison des paires d'électrons et offre au matériau de meilleures propriétés photocatalytique. La

pérovskite SrTiO_3 : Rh (7 % en Rh) avait des bandes d'absorption de la lumière visible contrairement au solide SrTiO_3 non dopé. [28].

Le même mode de synthèse a été adopté pour produire le solide $(\text{Ag}_y\text{Sr}_{1-y})(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_3$ en cherchant à évaluer son efficacité dans l'oxydation photocatalytique par la décomposition du 2-propanol gazeux sous irradiations UV et lumière visible. Les produits présentent une structure cristalline cubique avec une phase cristalline SrTiO_3 homogène au moins jusqu'à $y = 0,1$. La valeur de l'énergie de g_{ep} est de (3,18 eV). L'activité photocatalytique de ces solides a été évaluée dans la décomposition du 2-propanol sous lumière UV et lumière visible. Les solides étudiés ont montré de bonnes performances et une grande stabilité sous irradiation lumineuse. L'efficacité du photocatalyseur pour décomposer les composés organiques se produit si des électrons photoexcités sont consommés dans la réduction de l'oxygène [29].

Saadetnejad et Yildirim ont également utilisé cette méthode de synthèse pour étudier la production d'hydrogène par décomposition photocatalytique de l'eau sur le solide Au / Al- SrTiO_3 . L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a indiqué une bonne cristallinité de la structure SrTiO_3 . Le catalyseur le plus performant a été obtenu en utilisant un matériau avec une composition égale à 1% en Al et 0,25% Au / SrTiO_3 , en présence de méthanol comme agent sacrificiel, tandis que 1% en Al et 0,50% Au était le meilleur pour le milieu isopropyle. [30].

Le solide $\text{AgTaO}_3/\text{AgBr}$ préparé par la méthode solide présente une absorption intense de la lumière visible et, par conséquent, une meilleure performance photocatalytique que celle de l' AgTaO_3 et l' AgBr pris séparément et utilisé pour la dégradation du méthylorange [31].

Konta et ses collègues ont étudié l'application photocatalytique des poudres SrTiO_3 : M(0,5%) (tel que M = ions Mn, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) synthétisé par voie solide pour la production de H_2 à partir d'une solution de méthanol et le d'O_2 à partir d'une solution aqueuse de nitrate sous irradiation à la lumière visible. Les résultats des rayons X montrent une bonne cristallinité de ces matériaux avec la présence d'une phase pure de SrTiO_3 , à l'exception de SrTiO_3 : Pd (0,5%), ce qui est attribué au rayon ionique de Pd^{2+} qui est beaucoup plus grand que celui de Ti^{4+} . Les analyses par spectroscopie à réflectance diffuse

des matériaux ont révélé que tous les échantillons présentaient une absorption de la lumière visible.

III.3.6.2. Méthode Sol-Gel et auto-combustion

La méthode sol-gel représente également une approche largement utilisée pour produire des matériaux de structure pérovskite avec une meilleure dispersion des particules, cette méthode permet également l'obtention de particules nanométriques.

Zhang et ses collègues ont étudié l'effet du dopage de CaTiO_3 par le lanthane et l'argent utilisé pour la réaction de décomposition de l'eau. La méthode sol-gel a été choisie pour la synthèse des matériaux pérovskites. Les spectres DRX ont montré la présence d'une phase orthorhombique pure de CaTiO_3 pour les échantillons dopés et non dopés. L'analyse par spectroscopie à réflectance diffuse a montré que la substitution de Ca^{2+} par Ag^+ par La^{3+} présente un décalage des pics vers des longueurs d'ondes plus élevées. Un tel comportement peut résulter de la transition électronique entre les électrons des orbitales 4d5s de Ag vers l'orbitale hybride 2p + 3d (de O et de Ti respectivement). Une bande dans la région visible a été observée pour le solide CaTiO_3 co-dopé par Ag-La en raison de la transition des électrons 4d5s de Ag vers la bande de conduction [32].

HemalataReddy et ses collègues ont obtenu du ZnTiO_3 par la méthode d'auto-combustion sol-gel. Des nano particules de Au ont été ensuite rajouté par la méthode de co-précipitation pour obtenir Au / ZnTiO_3 et l'appliquer pour la production de H_2 à partir d'une solution de méthanol sous irradiation UV et lumière visible. Le ZnTiO_3 pur a une absorption dans la région UV et l'ajout d'au sur la surface de ZnTiO_3 favorise une absorption supplémentaire dans la région visible en raison de l'absorption de plasmon de surface correspondant aux nanoparticules d'or. De meilleurs résultats ont été obtenus sous irradiation à la lumière visible pour les nanocomposites avec 1% en poids de Au, tandis que les performances du ZnTiO_3 pur étaient pratiquement insignifiantes. En revanche, l'utilisation de l'UV comme source de rayonnement, montre que les performances photocatalytiques augmentent avec une teneur en Au plus élevée jusqu'à 1,5% en poids [33].

Les propriétés physicochimiques et l'activité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène sous la lumière solaire simulée ont été étudiées pour les solides BiFeO_3 et BiFeO_3 dopé par Au ($\text{Au}_x\text{-BFO}$, $x = 0, 0,6, 1,2, 1,8, 2,4\%$ en poids) synthétisé par la méthode sol-gel [32]. L'échantillon $\text{Au}_{1.2}\text{-BFO}$ a démontré la meilleure activité photocatalytique

(85,76%) après 3h d'irritation. Cette activité est beaucoup plus élevée que celle obtenue pour les échantillons BiFeO_3 non dopé (49,49%) dans les mêmes conditions expérimentales [34].

III.3.6.3. Méthode hydrothermale

Une autre voie de synthèse largement utilisée pour faire croître les structures de pérovskite est la méthode hydrothermale.

Des nanoparticules CaTiO_3 orthorhombiques d'une taille d'environ 0,3 à 0,5 μm de largeur et de 0,8 à 1,1 μm de longueur ont été obtenus en utilisant la méthode hydrothermale [35]. Après la synthèse de CaTiO_3 , des nanoparticules d'Or avec une fraction massique de 4,3% ont été déposées à la surface pour obtenir un nanocomposite Or- CaTiO_3 . Les performances photocatalytiques de ces solides ont été effectuées sous lumière solaire simulée, ultraviolette et lumière visible et en utilisant la Rhodamine B comme polluant. Une dégradation de 76,4% de la Rhodamine B a été enregistrée après 120 minutes d'irradiation solaire simulée, en utilisant du CaTiO_3 pur la dégradation atteint les 99,9% pour le photocatalyseur Or- CaTiO_3 . L'efficacité du CaTiO_3 a atteint 95,7% contre 99,9% pour Or - CaTiO_3 sous irradiation UV. Une diminution considérable des performances photocatalytiques des solides CaTiO_3 (15,1%) et Or- CaTiO_3 (46,1%) sous irradiation avec une lumière visible. La présence d'Or sur CaTiO_3 a amélioré l'absorption de la lumière visible. CaTiO_3 est excité sous irradiation UV produisant des électrons dans sa bande de conduction et des trous dans sa bande de valence. D'après ces auteurs les particules Or peuvent agir comme des puits d'électrons pour capturer les électrons photogénérés dans CaTiO_3 malgré que ces particules ne pourraient pas être excitées sous irradiation UV. Le transfert électronique entre la bande de conduction de CaTiO_3 et les nanoparticules Or favorise la séparation du couple électron/trou dans la pérovskite. D'autre part, CaTiO_3 ne peut pas être directement excité pour produire des paires d'électrons/trous sous irradiation à la lumière visible. La présence de particules Or induit à l'absorption de la lumière visible stimulant la génération de paires électron/trou dans CaTiO_3 . C'est pourquoi les nanocomposites Or- CaTiO_3 présentent également une dégradation photocatalytique en lumière visible de la Rhodamine B. Lorsque la lumière solaire simulée est utilisée comme source d'irradiation, les nanoparticules Or agissent comme des puits d'électrons dans les solides Or- CaTiO_3 , améliorant ainsi les performances photocatalytiques du solide sous une irradiation solaire simulée [35].

Malkhasian a étudié les performances photocatalytiques des nanoparticules Pt/AgVO₃ sous irradiation à la lumière visible dans la réaction d'oxydation photocatalytique de l'atrazine. L'auteur a utilisé la méthode hydrothermale pour synthétiser les nanoparticules de β-AgVO₃. Les spectres DRX révèlent que seuls les pics de β-AgVO₃ sont présents dans les échantillons, indiquant que la teneur en Pt était bien dispersée sur la surface de la pérovskite, ce qui a été confirmé par des analyses MET. En revanche, un pourcentage de Pt plus élevé diminue la taille cristallites du β-AgVO₃. L'utilisation d'un pourcentage en poids plus élevé (0,2% à 0,6%) en platine améliore les performances photocatalytiques de ces matériaux. L'oxydation de l'atrazine atteint les 99% après 60 min de réaction pour le solide à 0,6% en poids de Pt/β-AgVO₃. Le temps d'oxydation de l'atrazine diminue par l'augmentation de la quantité du photocatalyseur. Ce comportement a été attribué au nombre plus élevé de sites actifs disponibles pour oxyder l'atrazine avec une concentration de photocatalyseur plus élevée [36].

Des catalyseurs Me-NaNbO₃ (Me = Fe, Ni, Co et Ag) ont été préparés, ces matériaux ont été obtenus par imprégnation de Me au solide NaNbO₃ (préalablement synthétisé par méthode hydrothermale). Les performances photocatalytiques des matériaux synthétisés sont testées pour la production de H₂ par la décomposition de l'eau. Les résultats obtenus par ces auteurs ont montré que les performances photocatalytiques des solides étudiés dépendent fortement de la nature du métal Me. Ces auteurs ont montré que le solide imprégné par Ag (Ag /NaNbO₃) a présenté de meilleures performances photocatalytiques que celle obtenue par le solide NaNbO₃ non imprégné. Ce comportement a été attribué à la différence d'électronégativité entre le Nb et Ag qui est supérieure à la différence avec les autres métaux. De plus, Ag agit comme site actif pour la réduction des protons, ce qui peut expliquer l'activité photocatalytique la plus élevée de Ag/NaNbO₃ [37].

Des particules de ruthénium supportées sur NaNbO₃ préparé par la méthode hydrothermale ont été utilisées pour la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B. La modification de surface de NaNbO₃ avec du ruthénium favorise la dégradation photocatalytique du colorant. L'activité du photocatalyseur s'est améliorée en raison d'un meilleur transfert d'électrons et d'une séparation de charge obtenue par le solide composé. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour NaNbO₃ avec 0,5% en Ru. D'autre part, le photocatalyseur peut être utilisé au moins cinq fois successivement sans perdre son efficacité

photocatalytique. Les analyse des photocatalyseurs après test, ont montré que la structure cristalline et la morphologie de la pérovskite ne changent pas, ce qui peut indiquer la stabilité du photocatalyseur [38].

La méthode hydrothermale a été également utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'Ag déposé sur KNbO_3 utilisé pour la décomposition photocatalytique de la rhodamine B sous irradiation UV et lumière visible. Les performances photocatalytiques de ces matériaux ont été considérablement améliorées par l'ajout de Ag. Le matériau commence à perdre son activité après trois cycles de dégradation du composé organique sous irradiation UV ou lumière visible. Au cours du processus photocatalytique sous irradiation UV, les électrons présents dans la bande de valence de KNbO_3 sont excités vers la bande de conduction avec génération de trous dans la bande de valence. En raison de l'écart énergétique dans le Ag / KNbO_3 , les électrons photoexcités pourraient être transférés de la pérovskite KNbO_3 aux nanoparticules d'Ag, permettant ainsi la séparation entre les électrons photogénérés et les trous dans la perovskite KNbO_3 pour favoriser la réaction photocatalytique. Cependant, l'excès d'Ag à la surface de la pérovskite peut favoriser la recombinaison de la paire d'électrons diminuant ainsi l'activité photocatalytique du matériau. D'autre part l'irradiation par la lumière visible favorise la photoexcitation des électrons de nanoparticules d'Ag. Par conséquent, le processus photocatalytique est entraîné par un transfert d'électrons des nanoparticules d'Ag vers KNbO_3 . En outre, les chercheurs ont révélé que les solides Ag/ KNbO_3 se sont avérés efficaces non seulement pour la décomposition des colorants organiques, mais aussi pour des applications dans d'autres domaines, tel que la décomposition photocatalytique de l'eau [39]. Plus récemment, Xing et al ont étudié l'application des nanocomposites Ag / KNbO_3 synthétisé par la méthode hydrothermale. La présence d'Ag à la surface de KNbO_3 améliore considérablement le comportement photocatalytique de la pérovskite. Ces matériaux composés se sont avérés efficaces pour la génération de H_2 sous un rayonnement solaire simulé et la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B [40].

Des nanocubes d' ATaO_3 associés à Ag (A = K, Na) ont été préparés en utilisant la méthode hydrothermale afin d'évaluer leur activité photocatalytique pour la décomposition de l'eau sous la lumière solaire simulée et pure. Les résultats obtenus par ces auteurs ont révélé que l'ajout de Ag aux solides KTaO_3 et NaTaO_3 présentaient de très grandes performances

photocatalitiques ces dernières étaient deux fois plus élevées que celle obtenues par NaTaO_3 et KTaO_3 dans les mêmes conditions expérimentales. En revanche, les performances photocatalytiques des deux matériaux ATaO_3 modifié par le Ag était plus faible sous un rayonnement purement visible [41].

Comme observé, plusieurs structures pérovskites appliquées en photocatalyse sont obtenues à partir de la synthèse hydrothermale. L'un des avantages les plus intéressants de l'utilisation de ce procédé pour obtenir des matériaux semi-conducteurs est la possibilité de produire le même matériau avec des morphologies différentes. SrTiO_3 de forme sphérique avec une morphologie mésoporeuse de type éponge [42], SrTiO_3 de forme cubique [43-44]. En ce sens, les paramètres de synthèse peuvent être contrôlés afin de produire un matériau de morphologie différente.

Les travaux menés par Kalyani et al. montrent l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés des matériaux pérovskites. Ces auteurs ont développé une étude approfondie sur le mécanisme de croissance de SrTiO_3 en fonction des conditions de synthèse [45]. Après la synthèse, la surface des particules peut être imprégnée par un métal précieux en solution chimique; dans certains cas, le processus de dépôt de métal peut être photo-assisté [35-36]. La **figure III.3** issue des travaux publiés par Kumar et al. illustre l'imprégnation d'une solution chimique des nanoparticules de métaux précieux à la surface de la pérovskite [45].

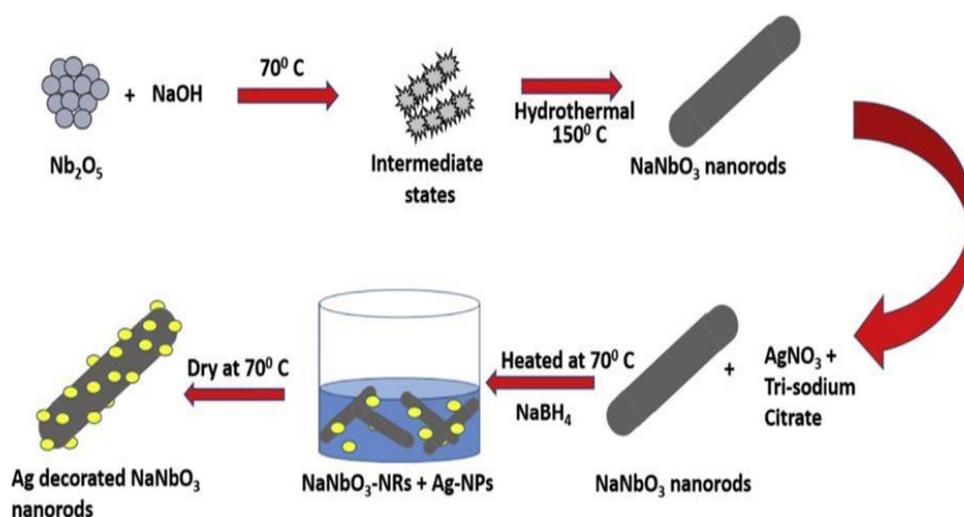


Figure III.3 : Représentation des différentes étapes de formation de particules pérovskite à partir de la méthode hydrothermale et l'imprégnation de la surface pervoskite par une solution de Ag [45].

III.4. Propriétés des perovskites

a. Propriétés catalytiques des perovskites

Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [32], notamment, comme des électrocatalyseurs dans les piles à combustibles [33]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [34–46]. Elles ont révélé un comportement électrocatalytique très important vis-à-vis du dégagement et de réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des perovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes. Récemment, W. S. Kim et al. [35] ont montré que l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène des perovskites LaMnO_3 calcinées à des températures élevées est meilleure que celle des mêmes composés calcinés à des températures basses. Ils ont lié ce comportement, non seulement à la surface spécifique de ces oxydes, mais aussi à leur cristallinité.

b. Propriétés photocatalytiques des perovskites :

Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs avec une bande interdite comprise 1,4 et 3,8 eV [36]. Le type, la structure et la morphologie des photocatalyseurs ainsi qu'un champ électrique efficace induisant la séparation des paires électrons-trous photogénérés à l'interface des semi-conducteurs individuels, sont des propriétés très importantes qui déterminent la dégradation des polluants organiques. Parmi les nombreux matériaux photocatalytiques, les oxydes perovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficaces sous irradiation par lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. Les perovskites fournissent un bon cadre dans lequel il faut ajuster les valeurs de la bande interdite pour permettre l'absorption de la lumière visible et les potentiels au bord de la bande plate pour répondre aux besoins des réactions photocatalytiques spécifiques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés perovskites influence fortement la séparation des porteurs de charge photogénérés. Quelques groupes de perovskites tels que les titanates [37–38], les tantalates [39–40], les perovskites à base de vanadium et de niobium [41–42], et les perovskites ferrites [43–44] ont montré une activité

photocatalytique sous irradiation UV-Vis. Récemment, il y a quelques articles liés à l'utilisation des oxydes perovskites dans divers domaines[45–47]. J. Shi et L. Guo ont examiné un photocatalyseur à base d'une perovskite pour la décomposition de l'eau. Ils ont mis en évidence l'influence de la structure cristalline et de la composition chimique sur l'activité photocatalytique des perovskites[48].

III.5. Problème limitant les performances photocatalytiques des oxides mixtes types ABO₃

Les principaux obstacles qui limitent les performances photocatalytiques d'un matériau sont la faible absorption de la lumière et la recombinaison des paires électron-trou photogénérées. Plusieurs études ont été menées dans ce sens afin de trouver des solutions et améliorer les performances catalytiques.

a- Problèmes liés à la bande Interdites

La plupart des matériaux semi-conducteurs de type pérovskites ont une large bande interdite, et ils ne sont capables de récolter que la région ultraviolette du spectre solaire. Comme la contribution de la région ultraviolette au spectre solaire est minime (environ 5 %), il est donc envisageable de développer des matériaux actifs en lumière visible, car celle-ci constitue la plus grande partie du spectre solaire (environ 42 %). À cet égard, et afin d'améliorer les performances photocatalytiques des pérovskites, les chercheurs se sont intéressés à l'ingénierie de la bande interdite en pensant au dopage de différents éléments surtout que les matériaux pérovskites offrent trois sites d'altération différents (sites A, B et O).

En général, les cations des métaux de transition des deuxième et troisième séries de transition agissent comme des espèces donneuses en raison de leurs orbitales « **d** » riches en électrons. De plus, la haute énergie atomique des orbitales 4d et 5d n'altère pas la bande de conduction minimale des matériaux et maintient la haute mobilité des électrons. D'autre part, le dopage sur le site O par les anions contenant des orbitales 2p ou 3p avec des énergies atomiques plus élevées que celle de l'oxygène entraîne l'augmentation de la bande de valence maximale et diminue donc la bande interdite globale des matériaux.

Lorsque des dopants (par exemple, l'azote) contenant des orbitales atomiques 2p (énergie potentielle supérieure à celle des orbitales atomiques 2p de l'oxygène) sont introduits, la formation de nouvelles bandes d'énergie a lieu au-dessus du maximum de la bande de valence sans affecter le niveau de la bande de conduction et entraîne la diminution

de la bande interdite. Ce processus conduit à la formation d'un photocatalyseur actif en lumière visible, qui peut être utilisé pour des applications d'assainissement de l'environnement [49].

Shi et al [50] ont utilisé la pérovskite NaNbO_3 dopés à l'azote comme photocatalyseur ($\text{NaNbO}_{3-x}\text{N}_x$). Les échantillons ($\text{NaNbO}_{3-x}\text{N}_x$) présentent deux bords d'absorption à 365 nm et 480 nm correspondant à des bandes de NaNbO_3 vierge et des orbitales atomiques 2p de l'azote se trouvant au-dessus de la bande de valence comprenant des bandes 2p de l'oxygène. Cela signifie que le dopage par azote entraîne une absorption accrue dans la région visible de la lumière.

Dans une autre étude, Meng et ses collègues [51] ont rapporté la synthèse de nano feuilles de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopées à l'azote et ont constaté une diminution significative de la bande interdite de 3.28 à 2.51 eV. Ils ont attribué cette diminution de la bande interdite à l'hybridation des orbitales 2p du dopant N avec l'orbitale 2p de l'oxygène de la bande de valence du $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, ce qui entraîne un décalage de la bande de valence maximale vers le haut.

Il est important de noter que la morphologie et la structure des matériaux pérovskites peuvent également modifier leur bande interdite [52-53-54].

b- Problèmes liés à la recombinaison des paires (électron-trous)

L'autre problème sérieux qui limite l'activité photocatalytique d'un photocatalyseur pérovskite est la recombinaison rapide des paires électron-trou, qui sont générées par l'absorption des photons de la lumière incidente. En effet la recombinaison électron-trou conduit à la diminution de la longueur de diffusion par réduction de la taille en préparant les différentes nanostructures [55-56]. À cet égard, différentes stratégies peuvent être utilisées pour supprimer cette recombinaison électron-trou. Le couplage, avec un matériau conducteur comme le graphène [57-58-59] et le couplage avec d'autres matériaux semi-conducteurs avec une position de bande appropriée pour un transfert de charge efficace [60], s'avèrent des solutions prometteuses.

Les matériaux conducteurs comme le graphène fournissent un support pour les particules de catalyseur et agissent comme un accepteur d'électrons à condition que la bande de conduction du photocatalyseur soit plus négative que celle du graphène [61-62].

Yang et al [63] ont préparé des composites d'hydrogel Bi_2WO_6 -RGO ordonnés en trois dimensions et ont signalé leur haute performance photocatalytique pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux usées. Ils ont attribué cette activité accrue à la dégradation par adsorption et au transfert de charge efficace.

Ainsi, les méthodes de synthèse avancées et le couplage des photocatalyseurs avec le graphène et d'autres matériaux semi-conducteurs peuvent contribuer à la suppression du taux de recombinaison des charges photogénérées et aboutir à l'amélioration des performances photocatalytique des photocatalyseurs.

III.6. Synthèse des travaux sur l'application des pérovskites pour l'élimination des produits énergétiques (exemples : les polluants)

Comme nous l'avons vu précédemment, la capacité des matériaux semi-conducteurs à absorber les radiations de la lumière solaire dans le milieu aqueux permet la séparation des charges dans ces matériaux et entraîne la formation des paires électron-trou, qui peuvent être utilisés pour la minéralisation des polluants organiques en fragments plus petits (comme CO_2 et H_2O).

Dans cette section, les récents rapports sur les matériaux à base de pérovskite pour la dégradation photocatalytique de divers polluants organiques tels que différents colorants, médicaments pharmaceutiques, etc. ont été examinés.

Les chercheurs ont utilisé diverses pérovskites, notamment des titanates, des tantalates, des niobates, des ferrites, ...etc. pour la dégradation des polluants organiques.

Le CaTiO_3 est un titanate de métal alcalin qui comprend des éléments non toxiques, abondants sur terre. A cause de sa large bande interdite (3.5 eV) [64] il ne réagit à la lumière ultraviolette. Xian et al. [65] ont rapporté la synthèse d'un composite CaTiO_3 -graphène par un simple mélange suivi d'un séchage thermique. Ces auteurs ont constaté que le composite CaTiO_3 -graphène présente sous irradiation de lumière ultraviolette une activité photocatalytique accrue pour la dégradation du méthyle orange (MO) par rapport au CaTiO_3 seul.

Kumar et al [57] ont également rapporté, les résultats du CaTiO_3 dopé à l'azote (NCT) couplé à du RGO (composites bifonctionnels RGO-NCT). Les composites préparés ont été examinés pour l'élimination photocatalytique du bleu de méthylène (BM) et du thiabendazole (TBZ) sous irradiation de lumière visible. En comparaison avec le CaTiO_3 seul, le NCT

présente une activité significative en lumière visible, qui a encore été améliorée par le couplage du RGO avec celui-ci. Le composite NCTG20 avec une teneur en RGO de 20 % en poids était le plus efficace dans la dégradation photocatalytique du BM et du TBZ. La photoactivité accrue a été attribuée aux propriétés de recombinaison et d'adsorption de la paire électron-trou qui a été supprimée.

Dans un autre travail [66], le CaTiO_3 avec $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ont été utilisés pour former un photocatalyseur à hétérojonction $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CaTiO}_3$. L'hétérojonction a été appliquée pour la dégradation de la rhodamine (RhB) sous irradiation ultraviolette, visible et solaire. Le photocatalyseur à hétérojonction, a montré la plus grande activité photocatalytique sous irradiation solaire et a été également efficace pour la dégradation du polluant non photosensibilisants bisphénol A (BPA).

L'amélioration des performances photocatalytiques de l'hétérojonction $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CaTiO}_3$ a été attribuée aux positions de bande appropriées, au contact interfacial étroit entre les deux homologues et à l'absorption prolongée de la lumière, ce qui entraîne finalement un transfert des charges photogénérées à travers l'hétérojonction et supprime leur recombinaison rapide. Le mécanisme en mis jeu est illustré à la figure III.4.

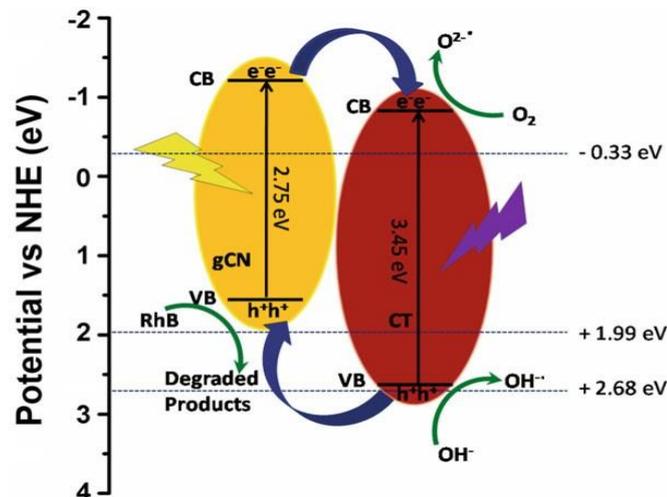


Figure III.4 : Mécanisme de dégradation du RhB sous irradiation solaire à l'aide du photocatalyseur à hétérojonction $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CaTiO}_3$ [66].

Le SrTiO_3 a également été largement exploré pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Xie et al [67] ont synthétisé du SrTiO_3 dopé au Fer et ont examiné la

Chapitre III Propriétés et structure cristalline des oxydes mixtes types pérovskites

dégradation photocatalytique du RhB sous irradiation de lumière visible. L'excitation du transfert de charge métal-métal de la liaison (Ti(IV)-O-Fe(II)), formée dans le SrTiO₃ dopé au Fe, a été le point clé pour l'amélioration des performances photocatalytiques du SrTiO₃ dopé au Fe.

Plusieurs pérovskites ont été utilisées dans ce but. Le **tableau III.3** résume certains travaux de différents matériaux pérovskites pour la dégradation des polluants photocatalytiques.

Tableau III.3 : quelques matériaux pérovskites utilisés pour la dégradation de certains polluants.

Photocatalyseur	Source de lumière	Polluant (concentration)	Temps de réaction (min)	Référence
CaTiO ₃ -g-C ₃ N ₄	Ultraviolets, visible et lumière du soleil	RhB (10 ⁻⁵ M)	120	[66]
		BPA (5.10 ⁻⁵ M)		
N- CaTiO ₃ -RGO	Visible	BM (4.10 ⁻⁵ M)	180	[57]
		TBZ (2.10 ⁻⁵ M)		
g-C ₃ N ₄ -N-SrTiO ₃	Visible	RhB (5 mg/ L)	60	[68]
		4-CP (5 mg/L)	120	
In ₂ S ₃ /NaTaO ₃	Simulation de la lumière solaire	TC (10 mg/ L)	180	[69]
AgTaO ₃ /AgBr	Visible	MO (2.10 ⁻⁵ M)	30	[70]
Ag ₂ O-NaNbO ₃	Visible	RhB (10 mg/ L)	80	[71]
Ag@AgCl/AgNbO ₃	Visible	BM (10 mg/ L)	120	[72]
BiFeO ₃ -N-dopé graphène	Visible	Congo rouge (10 mg/ L)	180	[73]
LaFeO ₃ /TiO ₂	Visible	BM	120	[74]
LnFeO ₃ (Ln=Pr, Y)	Visible	RhB (10 ⁻⁵ mol /L)	120	[75]
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	Lumière du soleil	MO (13 ppm)	25	[76]
Ag-charge Bi ₅ O ₇ I/Sr ₂ TiO ₄	Simulation de la lumière du soleil	MO (10 ⁻⁵ M)	180	[77]

Chapitre III Propriétés et structure cristalline des oxydes mixtes types pérovskites

$g\text{-}3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	Visible	Ibuprofène (500 μM)	60	[78]
CQD/ Bi_2WO_6 7	Visible	RhB (10 mg /L)	120	[79]
		CIP (10 mg/ L)		
		BPA (10 mg /L)		
		TC (10 mg/ L)		
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Ultraviolet	MB (25 mg/ L)	40	[80]

Références Bibliographiques

- [1] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu.Rev.Mater. Sci.* 15(1985) 329.
- [2] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides.* Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [3] S. Singh and P.Chakrabarti, *Superlattices and Microstructures*, 64 (2013) 283–293.
- [4] Husam S. Al-Salman and M.J. Abdullah, *Materials Science and Engineering B*, 178 (2013) 1048– 1056.
- [5] C. Michel and B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.***21**, 407 (1984).
- [6] A. N. Petrov, V. I. Voronin, T. Norby, and P. Kofstad, *J. Solid State Chem.* **143**, 52 (1999).
- [7] (Khattak et Wang) [□C.P. Khattak, F.F.Y. Wang in *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth*, (K.A.Gschneidner, Jr., and Eyring, Eds), North-Holland publ, Amsterdam, (1979) 525.]].
- [8] (Forni et al □□L. Forni, C. Oliva, F. P. Vatti, M. A. Kandala, A. M. Ezerets, A. V. Vishniakov, *AppI Catal. B*, 7 (1996) 269] ; Alifanti et al □□M. Alifanti, I. Kirchnerova, B. Delmon, *AppI. Catal. A*, 245 (2003) 231.]; Cimino et al □S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, *AppI. Catal. B*, 43 (2003) 397.] ; alors que dans le cas de la structure LaFeO₃, une distorsion orthorhombique est observée (Marezio et al □6□□M. Marezio, P.D. Dernier, *Mat. Res. Bull*, 6 (1971) 23.:)].
- [9] R. J Bell, G. J. Millar, J. Drenman, *Sol. St. Ion*, 131 (2000) 211.
- [10] T. Twu, P.K. Gallagher, L.G. Tejuca, J. L. G. Fierro, *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, Marcel Dekker, New York, (1993).
- [11] V. M. Goldschmidt, *Akad Oslo Mat-Nat K1* **8**, 112 (1926).
- [12] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, and A. Rousset, *Solid State Sci.* **4**, 125 (2002).
- [13] C. Li, T. Li, B. Wang, and H. Yan, *J. Cryst. Growth* **295**, 137 (2006).
- [14] R. F. C. Marques, M. Jafellicci, C. O. Paiva-Santos, R. F. Jardim, J. A. Souza, L. C. Varanda, and R. H. M. Godoi, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 2892 (2002).
- [15] L. Smart, E. Moore, and J.-P. Jolivet, *Introduction à la chimie du solide* (Masson, Paris; Milan; Barcelone, 1997).
- [16] C. Li, T. Li, B. Wang, and H. Yan, *J. Cryst. Growth* **295**, 137 (2006).
- [17] A. Hammouche, *Contribution à l'étude de La_(1-x)Sr_(x)MnO₃ Comme Matériau d'électrode à Oxygène à Haute Température*, Grenoble INPG, 1989.

Références Bibliographiques

- [18] R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, J. P. Remeika, and P. K. Gallagher, *Science* **195**, 827 (1977).
- [19] A. Avdeef, & O. Tsinman, PAMPA—A drugabsorption in vitromodel 13.
- [20] Y. Zhang, S. Andersson, and M. Muhammed, *Appl. Catal. B Environ.* **6**, 325 (1995).
- [21] W. Maalej, *Synthèse, Caractérisations Physicochimiques et Structurales, Propriétés et Structures Magnétiques de Sélénates et Molybdates Basiques de Métaux de Transition*, PhDThesis, Strasbourg, 2011.
- [22] J. P. Boilot and F. Chaput, *Images Phys.* **44**, (1998).
- [23] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, and M. Blanchard-Desce, *Opt. Mater.* **9**, 265 (1998).
- [24] D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabiny, and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2222 (2002).
- [25] L. Wachowski, *Surf. Coat. Technol.* **29** (1986) 303.
- [26] D. A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadaes, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 1243.
- [27] W. Chen, J. Hong, Y. Li, *J. All. Comp.* **484** (2009) 846.
- [28] Jayabal, P .; Sasirekha, V .; Mayandi, J .; Jeganathan, K.; Ramakrishnan, V. Une synthèse hydrothermale facile de SrTiO₃ pour l'application de cellules solaires à colorant. *J. Alloy. Compd.* 2014, **586**, 456–461. [CrossRef].
- [29] Gao, H .; Yang, H .; Wang, S. Synthèse hydrothermale, mécanisme de croissance, propriétés optiques et activité photocatalytique de particules cubiques de SrTiO₃ pour la dégradation des colorants cationiques et anioniques. *Optik* 2018, **175**, 237–249.[CrossRef]
- [30] Zhang, Q .; Huang, Y .; Xu, L.; Cao, J .; Comment.; Lee, S.C. Nanocomposites plasmoniques Ag-SrTiO₃ pour la dégradation du NO dans l'air avec une sélectivité élevée. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, **8**, 4165–4178. [CrossRef]
- [31] Kalyani, V .; Vasile, B.S .; Ianculescu, A .; Testino, A .; Carino, A .; Buscaglia, M.T .; Buscaglia, V .; Nanni, P. Synthèse hydrothermale de SrTiO₃: rôle des interfaces. *Cryst. Croissance Des.* 2015, **15**, 5712–5725. [CrossRef].
- [32] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, and J. M. Tascón, *Adv. Catal.* **36**, 237 (1989).
- [33] S. Müller, K. Striebel, and O. Haas, *Electrochimica Acta* **39**, 1661 (1994).
- [34] Y. Matsumoto and E. Sato, *Electrochimica Acta* **24**, 421 (1979).
- [35] W. S. Kim', G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, *J. Catal.* **344**, 578 (2016).
- [36] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, *Adv. Nat. Appl. Sci.* **6**, 1030 (2012).

- [37] T. K. Townsend, N. D. Browning, and F. E. Osterloh, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9543 (2012).
- [38] Y. Qu, W. Zhou, Z. Ren, S. Du, X. Meng, G. Tian, K. Pan, G. Wang, and H. Fu, *J. Mater. Chem.* **22**, 16471 (2012).
- [39] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, *Chem. Commun.* **49**, 10094 (2013).
- [40] X. Liu, J. Lv, S. Wan²g, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, *J. Alloys Compd.* **622**, 894 (2015).
- [41] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 2269 (2007).
- [42] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5061 (2014).
- [43] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 12161 (2010).
- [44] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin, *Ferromagnetic and Photocatalytic Behaviors Observed in Ca-Doped BiFeO₃ Nanofibres* (AIP, 2013).
- [45] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, *Catal. Commun.* **6**, 253 (2005).
- [46] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, *J. Power Sources* **241**, 225 (2013).
- [47] M. Misono, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Elsevier, 2013), pp. 97–155.
- [48] J. Shi and L. Guo, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **22**, 592 (2012).
- [49] Wang W, Tadé MO, Shao Z (2015b) Research progress of perovskite materials in photocatalysis and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chem Soc Rev* **44**:5371–5408
- [50] Shi H, Li X, Iwai H, Zou Z, Ye J (2009) 2-propanol photodegradation over nitrogen-doped NaNbO₃ powders under visible-light irradiation. *J Phys Chem Solids* **70**:931–935
- [51] Meng F, Hong Z, Arndt J, Li M, Zhi M, Yang F, Wu N (2012) Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped La₂Ti₂O₇ nanosheets originating from band gap narrowing. *Nano Res* **5**:213–221
- [52] Li P, Ouyang S, Xi G, Kako T, Ye J (2012) The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H₂ evolution and CO₂ reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO₃. *J Phys Chem C* **116**:7621–7628
- [53] Lin J, Lin J, Zhu Y (2007) Controlled synthesis of the ZnWO₄ nanostructure and effects on the photocatalytic performance. *Inorg Chem* **46**:8372–8378
- [54] Zhang L, Xu T, Zhao X, Zhu Y (2010) Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. *Appl Catal B Environ* **98**:138–146

- [55] Kato H, Asakura K, Kudo A (2003) Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *J Am Chem Soc* 125:3082–3089
- [56] Thirumalairajan S, Girija K, Hebalkar NY, Mangalaraj D, Viswanathan C, Ponpandian N (2013) Shape evolution of perovskite LaFeO₃ nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. *RSC Adv* 3:7549–7561
- [57] Kumar A, Kumar S, Bahuguna A, Kumar A, Sharma V, Krishnan V (2017c) Recyclable, bifunctional composites of perovskite type N-CaTiO₃ and reduced graphene oxide as an efficient adsorptive photocatalyst for environmental remediation. *Mater Chem Front* 1:2391–2404
- [58] Hu J, Ma J, Wang L, Huang H (2014a) Synthesis and photocatalytic properties of LaMnO₃-graphene nanocomposites. *J Alloys Compd* 583:539–545
- [59] Hu J, Ma J, Wang L, Huang H (2014b) Preparation of La_{1-x}Sr_xMnO₃/graphene thin films and their photocatalytic activity. *Mater Sci Eng B* 180:46–53
- [60] Huang J-R, Tan X, Yu T, Zhao L, Hu W-L (2014) Enhanced photoelectrocatalytic and photoelectrochemical properties by high-reactive TiO₂/SrTiO₃ hetero-structured nanotubes with dominant {001} facet of anatase TiO₂. *Electrochim Acta* 146:278–287
- [61] Jie H, Jie M, Jiahua M, HUANG H (2014) Preparation of LaMnO₃/graphene thin films and their photocatalytic activity. *J Rare Earths* 32:1126–1134
- [62] Wang H, Liang Y, Liu L, Hu J, Cui W (2017a) Reduced graphene oxide wrapped Bi₂WO₆ hybrid with ultrafast charge separation and improved photoelectrocatalytic performance. *Appl Surf Sci* 392:51–60
- [63] Yang J, Chen D, Zhu Y, Zhang Y, Zhu Y (2017) 3D-3D porous Bi₂WO₆/graphene hydrogel composite with excellent synergistic effect of adsorption-enrichment and photocatalytic degradation. *Appl Catal B Environ* 205:228–237.
- [64] Huang S, Guo S, Wang Q, Zhu N, Lou Z, Li L, Shan A, Yuan H (2015) CaF₂-based near-infrared photocatalyst using the multifunctional CaTiO₃ precursors as the calcium source. *ACS Appl Mater Interfaces* 7:20170–20178
- [65] Xian T, Yang H, Huo Y (2014) Enhanced photocatalytic activity of CaTiO₃-graphene nanocomposites for dye degradation. *Phys Scr* 89:115801
- [66] Kumar A, Schuerings C, Kumar S, Kumar A, Krishnan V (2018) Perovskite-structured CaTiO₃ coupled with g-C₃N₄ as a heterojunction photocatalyst for organic pollutant degradation. *Beilstein J Nanotechnol* 9:671

- [67] Xie T-H, Sun X, Lin J (2008) Enhanced photocatalytic degradation of RhB driven by visible light-induced MMCT of Ti (IV) O Fe (II) formed in Fe-doped SrTiO₃. *J Phys Chem C* 112:9753–9759
- [68] Kumar S, Tonda S, Baruah A, Kumar B, Shanker V (2014) Synthesis of novel and stable g-C₃N₄/N-doped SrTiO₃ hybrid nanocomposites with improved photocurrent and photocatalytic activity under visible light irradiation. *Dalton Trans* 43:16105–16114
- [69] Xu J, Luo B, Gu W, Jian Y, Wu F, Tang Y, Shen H (2018) Fabrication of In₂S₃/NaTaO₃ composites for enhancing the photocatalytic activity toward the degradation of tetracycline. *New J Chem* 42:5052–5058
- [70] Wang F, Wang T, Lang J, Su Y, Wang X (2017b) Improved photocatalytic activity and durability of AgTaO₃/AgBr heterojunction: the relevance of phase and electronic structure. *J Mol Catal A Chem* 426:52–59
- [71] Zhang B, Zhang D, Xi Z, Wang P, Pu X, Shao X, Yao S (2017) Synthesis of Ag₂O/NaNbO₃ pn junction photocatalysts with improved visible light photocatalytic activities. *Sep Purif Technol* 178:130–137
- [72] Yang L, Liu J, Chang H, Tang S (2015) Enhancing the visible-light-induced photocatalytic activity of AgNbO₃ by loading Ag@ AgCl nanoparticles. *RSC Adv* 5:59970–59975
- [73] Li P, Li L, Xu M, Chen Q, He Y (2017) Enhanced photocatalytic property of BiFeO₃/N-doped graphene composites and mechanism insight. *Appl Surf Sci* 396:879–887
- [74] Xiang S, Zhang Z, Gong C, Wu Z, Sun L, Ye C, Lin C (2017) LaFeO₃ nanoparticle-coupled TiO₂ nanotube array composite with enhanced visible light photocatalytic activity. *Mater Lett* 216:1–4
- [75] Li L, Zhang M, Tian P, Gu W, Wang X (2014) Synergistic photocatalytic activity of LnFeO₃ (Ln^{1/4} Pr, Y) perovskites under visible-light illumination. *Ceram Int* 40:13813–13817
- [76] Ghiasi M, Malekzadeh A (2014) Solar photocatalytic degradation of methyl orange over La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nano-perovskite. *Sep Purif Technol* 134:12–19
- [77] Hu C, Chen T-S, Huang H-X (2017) Heterojunction of n-type Sr₂TiO₄ with p-type Bi₅O₇I with enhanced photocatalytic activity under irradiation of simulated sunlight. *Appl Surf Sci* 426:536–544
- [78] Wang J, Tang L, Zeng G, Deng Y, Liu Y, Wang L, Zhou Y, Guo Z, Wang J, Zhang C (2017c) Atomic scale g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation. *Appl Catal B Environ* 209:285–294

Références Bibliographiques

- [79] Di J, Xia J, Ge Y, Li H, Ji H, Xu H, Zhang Q, Li H, Li M (2015) Novel visible-light-driven CQDs/ Bi_2WO_6 hybrid materials with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutants degradation and mechanism insight. *Appl Catal B Environ* 168:51–61.
- [80] Rahimi-Nasrabadi M, Mahdavi S, Adib K (2017) Photocatalytically active $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanostructures, synthesis and characterization. *J Mater Sci Mater Electron* 28:12564–12571.

CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

IV. Introduction

Dans ce chapitre une attention particulière est accordée à l'étude de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène sur des solides à base de pérovskites par une analyse des travaux réalisés par Renato Pelosato et al intitulé : « **Dégradation photocatalytique de l'ibuprofène en présence de photocatalyseur de type pérovskite : LaFeO_3 et Cu/LaFeO_3** » [1].

La photocatalyse présente un grand intérêt ces dernières années pour l'élimination des polluants organiques tels que les produits pharmaceutiques (PhC). Ces derniers ont été détectés en de faibles concentrations (de ng/L à $\mu\text{g/L}$) dans les masses d'eau de surface de différentes régions dans le monde. La photodégradation des PhC en utilisant TiO_2 comme photocatalyseur et de la lumière UV comme source de rayonnement a donné des résultats prometteurs. Cependant, dans les stations d'épuration des eaux usées, l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) en utilisant TiO_2 est peu fréquente, limitée par une certaine faible efficacité photonique de la technologie et par consommation de l'énergie par l'utilisation de lampes ultraviolettes (UV-A) comme source de rayonnement. Pour obtenir une application plus large de la photocatalyse, il convient d'utiliser un catalyseur non toxique et efficace, activé par la lumière visible.

Les matériaux à base de pérovskite LaFeO_3 ont des applications dans des composants essentiels tels que les électrodes, les capteurs chimiques et les catalyseurs. Le LaFeO_3 de type pérovskite ABO_3 est un semi-conducteur non toxique, stable et présente une énergie de bande interdite étroite entre 2.1 eV (pour les échantillons polycristallins denses) et 2.6 eV (pour les échantillons nanopoudrés). Le LaFeO_3 a été proposé comme photocatalyseur sous la lumière visible depuis 2007, bien que la plupart de ces études de photodégradation ont porté sur des colorants organiques en solution aqueuse, souvent associés à une réaction de type Fenton.

Récemment, on a signalé la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène (IBP, un anti-inflammatoire non stéroïdien largement utilisé) en présence d'un photocatalyseur de LaFeO_3 et de H_2O_2 aqueux par irradiation sous la lumière visible. Après une irradiation de 24 heures, environ 80 % de la concentration initiale de l'IBP en solution aqueuse (10.0 mg/L) a été éliminée; cependant, il a été constaté que les produits de photodégradation de l'IBP induisent des effets toxiques sur les organismes aquatiques (*D. magna* et *P. subcapitata*) et les

CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

bactéries (*V. fisheri*). Ces résultats suggèrent qu'une détoxification incomplète de la solution de départ a été obtenue, et que la toxicité des photoproduits était plus élevée que celle de l'IBP lui-même. La toxicité plus élevée était due à la présence de 4-isobutylacétophénone (4-IBAP), qui se forme à partir de l'IBP lorsqu'il est chauffé dans des conditions d'oxydation. Dans ce contexte Renato Pelosato et al ont étudié la photodégradation de l'ibuprofène sous lumière visible et en présence de H_2O_2 par $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Ces auteurs ont étudié l'effet de la substitution partielle de Fe par Cu pour limiter la formation de 4-isobutylacétophénone à partir de l'ibuprofène.

IV.1. Exemple : Dégradation photocatalytique de l'ibuprofène en présence de photocatalyseur de type pérovskite : LaFeO_3 et Cu/LaFeO_3

Ces auteurs ont étudiés l'efficacité des nanopoudres LaFeO_3 et LaFeO_3 dopées au cuivre dans la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène (IBP).

IV.1.1 Partie expérimentale

a- Produits chimiques utilisés

Les nanopoudres de ferrite de lanthane $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ et 0.10) ont été préparées par auto-combustion obtenu à partir d'une solution des nitrates versée dans une solution d'acide citrique. Une quantité spécifique de La_2O_3 préalablement séché a été dissoute dans une solution d'acide nitrique pour préparer $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les poudres substituées au Cu étaient de couleur vert-noirâtre.

Les produits de départ utilisés sont les suivants :

- La_2O_3 de qualité analytique
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
- L'acide citrique
- L'acide nitrique
- NH_3 en solution aqueuse.
- Les solutions de l'IBP ont été préparées dans de l'eau distillée ($\text{pH} = 5.9$) et dans des matrices d'eau synthétique (de l'eau distillée en présence de chlorure de potassium (177 mg/L de chlorures)). Des solutions de référence de 4-IBAP ont été préparées dans de l'eau distillée.

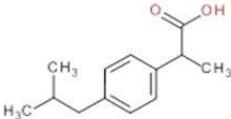
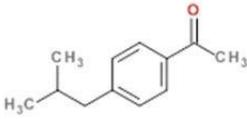
CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

Les produits de départ utilisés sont les suivants :

- L'ibuprofène (IBP, degré de pureté 98 %)
- 4-isobutylacétophénone (4-IBAP, degré de pureté 97 %)
- H_2O_2 (3 % en poids)

Le tableau IV.2 présente les structures chimiques et les principales caractéristiques de l'IBP et du 4-IBAP.

Tableau IV.1 : Principales caractéristiques des PhC étudiés.

	Ibuprofène	4-isobutylacétophène
Structure		
Formule	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$
CAS-No	15687-27-1	38861-78-8
Poids moléculaire (g/mol)	206.28	176.25
Solubilité dans l'eau	Légèrement soluble	Soluble

b- Expériences d'oxydation photocatalytique

Les expériences de dégradation photocatalytique ont été réalisées sur des suspensions aqueuses contenant 5.10^{-5} M d'IBP, 3.10^{-3} M de H_2O_2 , et 0.13 g/ L (5.10^{-4} M) de catalyseur.

Les réactions ont été réalisées à l'aide d'un réacteur Rayonet équipé de 8 lampes (8 W, éclairage GE 10055-F8T5/D) émettant dans le domaine visible (irradiance 50 W m^{-2}). L'irradiation a été effectuée dans des tubes en verre Pyrex agités magnétiquement à une température constante de 30 ± 1 °C. La concentration molaire de 4-IBAP dans les solutions est de 10^{-5} M, ce qui correspond à 8.8 mg/ L. La concentration de H_2O_2 correspondait à une quantité molaire qui dépassait largement la quantité molaire de l'IBP, mais était environ 1/30 de celle utilisée dans les études typiques sur le processus hétérogène de type Fenton.

Il convient de noter que dans cette étude, que la concentration initiale de l'IBP utilisée est beaucoup plus élevée que celle trouvée dans les effluents des stations d'épuration des eaux

CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

usées (143 - 4 ng/ L), de manière à obtenir un signal spectrophotométrique significatif. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons aqueux prélevés à intervalles réguliers d'irradiation et centrifugés pendant 10 min pour séparer la fraction solide.

Les spectres d'absorption ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV-Vis) (Jasco V-650), avec un trajet lumineux de 10 mm. Les spectres complets ont été pris dans la gamme 200-800 nm.

La chromatographie liquide de haute performance HPLC (Agilent Technologies 1200 Series) avec détecteur à longueur d'onde variable, pompe isocratique et une colonne Chrompack C8 (3.0 x 100 mm) a également été utilisée. La phase mobile consistait en une méthode isocratique d'eau ultra-pure (30 %) et d'acétonitrile (70 %).

Le pic d'absorbance de l'IBP a atteint son maximum à 220 nm, le pic d'absorbance du 4-IBAP a atteint son maximum à 258 nm, comme déterminé par le spectre d'absorption UV-Vis respectif. Le débit de solvant était de 1 ml/min. La concentration normalisée C_t/C_0 de l'IBP a été calculée, où C_0 et C_t sont les concentrations totales de la solution polluante avant irradiation, et après un temps d'irradiation t , respectivement. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois.

IV.1.2 Résultats et discussion

IV.1.2.1. Tests de dégradation photocatalytique avec le LaFeO_3 dopé au Cu : $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ et 0.10)

L'énergie de gap E_g pour la pérovskite LaFeO_3 (LF) dopée au Cu se situe dans la gamme 2.5 - 2.6 eV. La substitution de Fe^{3+} par Cu^{2+} dans $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ a provoqué d'une part l'élimination des atomes d'oxygène, et d'autre part la variation du rapport atomique ($\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}_{\text{total}}$), qui a été mesurée par titrage redox à 0.13, 0.12 et 0.16 % en moles pour le LaFeO_3 , le $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et le $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ respectivement.

Les rapports molaires Fe/Cu mesurés par les analyses EDX à la surface étaient beaucoup plus faibles que les rapports théorique (dans la totalité du solide) (à : 5.8 contre 19 pour le $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et 5 contre 9 pour le $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$). La surface spécifique était d'environ 13 m^2/g pour tous les échantillons .

Dans un premier temps, ces auteurs ont étudié la dégradation photocatalytique de l'IBP par spectrométrie UV-Vis. La figure IV.2 montre les spectres d'absorption UV-Vis de

CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

solutions aqueuses de référence de l'IBP et de 4-IBAP, en présence de LaFeO_3 et de H_2O_2 , après centrifugation.

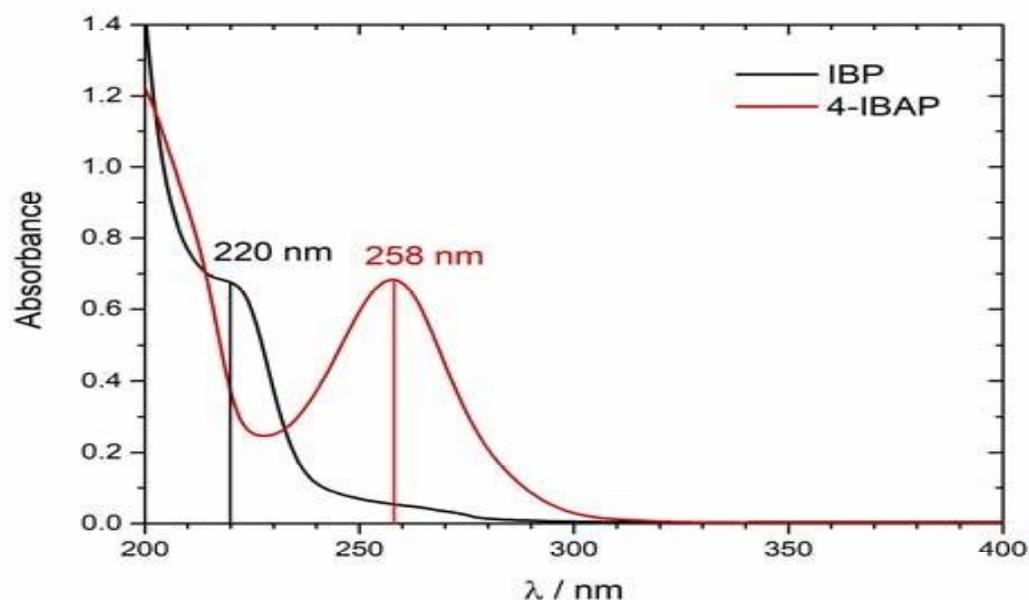


Figure IV.1 : Spectres UV-Vis de solutions aqueuses en présence de LaFeO_3 et de H_2O_2

Les principaux pics d'absorption ont été détectés à 220 nm pour l'IBP et à 258 nm pour 4-IBAP. Une faible absorption dans la région 250-270 nm a également été détectée dans les spectres de l'IBP, ces auteurs ont attribué ce résultat à la présence de certaines impuretés ou de produits de décomposition de l'IBP dans la solution vierge (par exemple, 4-IBAP et autres). Lors de l'irradiation, une augmentation du signal à 258 nm a été observée dans le spectre des solutions de l'IBP qui atteignait une intensité maximale après 5 h et diminuait ensuite à des durées d'irradiation plus longues.

Des mesures HPLC ont également été effectuées. Les chromatogrammes de l'IBP, en présence de H_2O_2 et les différents catalyseurs après 5 h d'irradiation à la lumière visible, ont confirmé la dégradation de l'IBP révélée par la spectrométrie UV-Vis. Les analyses HPLC quantitatives ont montré l'ordre suivant de la dégradation l'IBP présence de catalyseurs : $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3 \gg \text{LaFeO}_3$.

CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

Comme déjà signalé par Natali Sora et Fumagalli, la photolyse directe de l'IBP après 5 heures d'irradiation à la lumière visible est négligeable dans ces conditions expérimentales ; il en va de même pour les solutions contenant de l'IBP et du H_2O_2 . La figure 3A montre les résultats obtenus par Renato Pelosato et al. Cette figure montre l'évolution de concentration d'ibuprofène par rapport à la concentration initiale d'ibuprofène ($C_t^{\text{IBP}}/C_0^{\text{IBP}}$) en fonction du temps d'irradiation à la lumière visible.

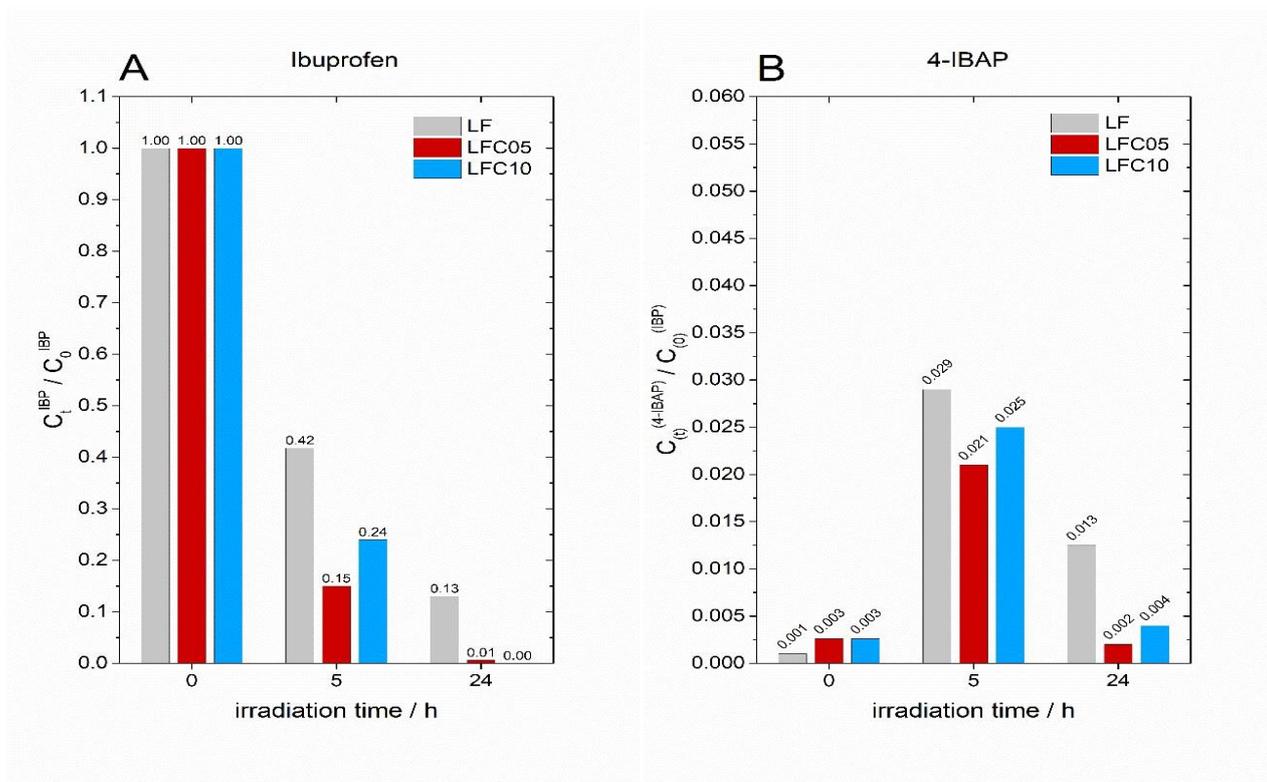


Figure IV.2 : Valeurs de concentration de l'IBP (C_t^{IBP} , figure A) et de 4-IBAP ($C_t^{4\text{-IBAP}}$, figure B).

Après 5 h d'irradiation, le catalyseur $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ a atteint un tau de dégradation de l'IBP le plus importante, à savoir 85 % ($C_t^{\text{IBP}}/C_0^{\text{IBP}} = 0.15$), tandis que le $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ a dégradé 76 % de l'IBP initiale et le LaFeO_3 à 58 %. Ces auteurs ont considéré ces résultats comme excellents, comparé aux résultats obtenus après 5 heures d'exposition à la lumière visible de l'IBP en présence de H_2O_2 qui était inférieure à 4 %. Le $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et le $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ sont des catalyseurs bien plus efficaces que le LaFeO_3 . Même après 24

CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

heures d'exposition à la lumière visible tous les deux ont complètement transformé l'IBP, tandis que le LaFeO_3 a dégradé 87 % de l'IBP initiale.

Les rendements de formation de 4-IBAP à partir de l'IBP ont également été évalués par Renato Pelosato et al à l'aide de la technique HPLC. Les résultats obtenus par ces auteurs sont présentés à la figure 3B. Cette figure présente le rapport de concentration de 4-IBAP sur la concentration initiale de l'IBP 5.10^{-5} M (10^3 mg/L) ($C_t^{4\text{-IBAP}}/C_0^{\text{IBP}}$) en fonction du temps d'irradiation. Une faible concentration de 4-IBAP a été détectée dans la solution de départ des trois échantillons. Ces auteurs ont rapporté qu'une concentration plus élevée a été trouvée dans la solution de $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et de $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ par rapport à la solution de LaFeO_3 . Après 5 heures d'irradiation, la quantité de 4-IBAP dépassait 2 % de l'IBP initiale dans les trois solutions. La valeur de concentration maximale de 4-IBAP a été trouvée en utilisant LaFeO_3 et H_2O_2 (~ 3 % of C_0^{IBP}). Cette valeur correspond à $1,5.10^{-6}$ M ce qui est une concentration qui serait préoccupante pour l'environnement. Par ailleurs, le 4-IBAP lui-même a été décomposé par la suite dans le mélange réactionnel, et sa quantité a fortement diminué après 24 heures d'irradiation. Les concentrations finales de 4-IBAP ont suivi l'ordre : LaFeO_3 (~ 1 % of C_0^{IBP}) > $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ (< 1 % C_0^{IBP}) > $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ ($\ll 1$ % C_0^{IBP}).

Les résultats de la dégradation de 4-IBAP confirment l'activité plus élevée des catalyseurs $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ par rapport au LaFeO_3 .

En conclusion Renato Pelosato et al montre que la substitution partielle du Fe par le Cu a clairement influencé l'activité photocatalytique de la LaFeO_3 . L'activité photocatalytique accrue des catalyseurs $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ a attribuée à la présence de lacunes en Cu(II) et en oxygène, qui par le piégeage des électrons de la bande de conduction, pourraient ralentir la recombinaison des porteurs de charge.

IV.1.2.2 Dégradation de l'IBP dans les matrices aqueuses contenant du chlorure

Renato Pelosato et al en a également évalué l'effet des anions de chlorure sur la transformation de l'IBP et la formation de 4-IBAP en présence de LaFeO_3 et H_2O_2 avec la même concentration initiale de contaminant, de catalyseur et de H_2O_2 que celle utilisée ci-dessus. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que les chlorures ont diminué la cinétique de dégradation de l'IBP comme le montre la figure IV4.A.

CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

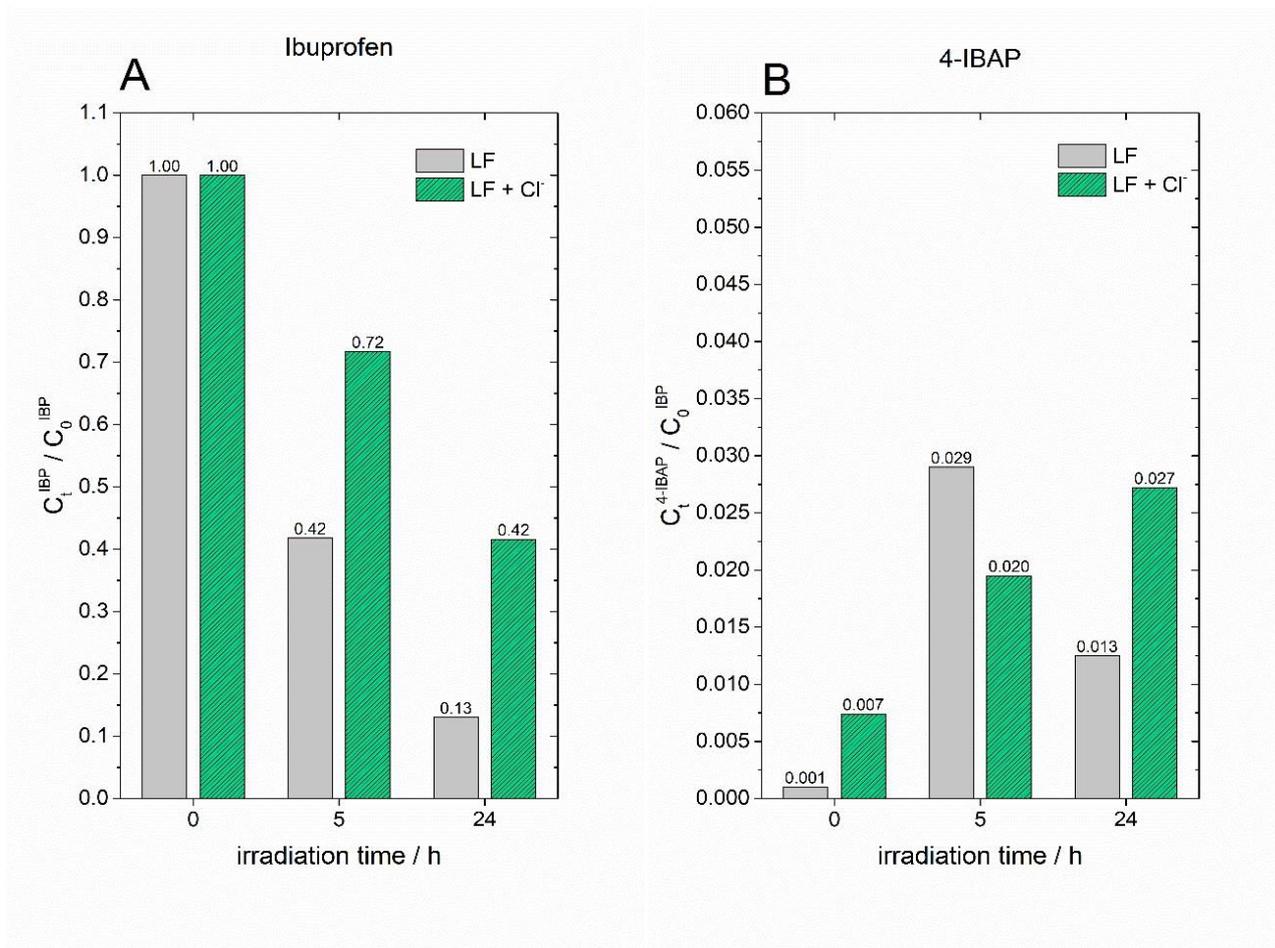


Figure IV.3 : Valeurs de concentration de l'IBP (C_t^{IBP} , figure A) et de 4-IBAP ($C_t^{4\text{-IBAP}}$, figure B) divisées par la concentration initiale de l'IBP (C_0^{IBP}) dans des solutions irradiées à la lumière visible pendant 5 et 24 h [20].

Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que la dégradation de l'IBP a été fortement diminuée ou ralentie. En effet et après 5 heures d'irradiation, un résidu de 72 % de l'IBP vierge a été détecté dans la solution avec des ions chlorure, par rapport aux 42 % trouvés dans la solution sans chlore. Cette tendance a été confirmée après 24 heures d'irradiation, avec 42 % de l'IBP initiale restant dans la solution contenant du chlore, contre 13 % dans la solution sans chlore. D'autre part la quantité de produit de dégradation 4-IBAP (figure 4B) a également augmenté après 24 heures d'irradiation. Il a été suggéré dans la littérature [20] que les ions chlore Cl pourraient interférer en entrant en compétition avec les sites actifs du catalyseur, étant donné que la surface du catalyseur est chargée positivement

CHAPITRE IV Application des oxydes mixtes type LaFeO_3 pour l'élimination des produits organiques : Exemple pour l'élimination de l'ibuprofène

dans les conditions expérimentales ($\text{pH} < \text{Point de Charge Zéro}$, qui est d'environ 8.9). Une autre étude [21] a suggéré, mais moins probablement, que les ions chlore, agissent comme un piègeur pour les radicaux $\text{OH}\cdot$.

IV.3. Conclusion sur l'activité photocatalytique de la ferrite de lanthane

En conclusion Renato Pelosato et al ont montré que la substitution partielle du Fe par le Cu a fortement influencé l'activité photocatalytique de la ferrite de lanthane. En utilisant l'irradiation à la lumière visible et en présence de $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et de H_2O_2 aqueux, une excellente dégradation photocatalytique de l'IBP (85 %) a été observée dès 5 heures. Néanmoins, même dans le cas du catalyseur le plus efficace $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$, le sous-produit nocif 4-IBAP de l'IBP a été trouvé dans le mélange à une concentration de $\sim 2\%$ après 5 heures d'irradiation. Sa quantité diminue à des niveaux $\ll 1\%$ de l'IBP initiale après 24 h d'irradiation. Les matrices de chlorure pourraient interférer avec le procédé, car les expériences réalisées ont permis de réduire la quantité d'IBP dégradée et d'augmenter le rendement du produit de dégradation nocif 4-IBAP [1].

Références Bibliographiques

[1] Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R. & Fanelli, R. (2003) Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. *Environ Sci Technol*, 37(7), 1241-1248.

Conclusion Générale

La photocatalyse présente une des solutions pour limiter les problèmes liés à la pollution de l'environnement et de l'eau. Elle est considérée comme une d'excellentes voie pour dégrader les polluants organiques en particulier les produits pharmaceutiques grâce à des processus d'oxydations avancés.

En raison de leurs propriétés électriques et optiques, les oxydes mixtes type pérovskite représentent une bonne alternative pour remplacer les matériaux à base de TiO_2 dans le traitement environnemental en utilisant des procédés d'oxydations avancées.

La nécessité de développer de nouveaux matériaux photocatalytiques avec des caractéristiques et fonctions permettant de dépasser les limites actuelles lié à la bande interdite est d'une grande importance. Des travaux récents sur l'utilisation des photocatalyseurs type pérovskites ABO_3 et le dopage de ces matériaux afin d'améliorer l'efficacité et les propriétés photocatalytiques ont été discutées en détail.

La structure idéale des pérovskites permet l'obtention de nouveaux matériaux par substitution sur les sites A, B et O pour développer des matériaux photocatalytiques plus efficaces. Le dopage de ces matériaux permet de contrôler l'énergie de la bande interdite et permet ainsi leur utilisation dans un plus grand domaine du spectre lumineux dans le but d'obtenir une activité photocatalytique maximale.

A cet égard, le couplage des photocatalyseurs avec d'autres matériaux, tels que les semi-conducteurs, le graphène, les métaux nobles...etc., pour préparer des composites est bien étudié.

Des travaux récents ont montrés que les propriétés des pérovskites sont améliorées avec la présence de métaux nobles dans la structure cristalline et / ou la formation d'un matériau hybride métal noble-pérovskite. Les métaux précieux les plus utilisés sont l'argent et l'or.

Le dopage des matériaux pérovskites à également permis le transfert de charges photogénérées en limitant ainsi la recombinaison de la paire (électron, trou+), et par conséquent, augmente les performances photocatalytiques.

Ces oxydes mixtes peuvent être synthétisé sous forme de poudre et / ou de films. Les synthèses en solution sont des voies efficaces pour l'élaboration de ces catalyseurs. Sur la base de la voie de synthèse adoptée, il est possible d'obtenir un catalyseur avec des caractéristiques appropriées à appliquer en photocatalyse et la décomposition des polluants organiques. La pureté de la phase obtenue, les températures et les durées de calcination ainsi que les surfaces spécifiques sont les critères les plus importants. Le dopage des pérovskites peuvent ouvrir la voie aux futures recherches dans ce domaine. Et en fin les résultats obtenus

Conclusion Générale

sur les travaux réalisés par Renato Pelosato et al ont montré que la substitution partielle du Fe par le Cu a fortement influencé l'activité photocatalytique de la ferrite de lanthane. En utilisant l'irradiation à la lumière visible et en présence de $\text{LaFe}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_3$ et de H_2O_2 aqueux, une excellente dégradation photocatalytique de l'IBP (85 %) a été observée dès 5 heures.

Ainsi, le domaine de recherche en photocatalyse continuera à émerger dans les années à venir, et les photocatalyseurs à base de pérovskite doivent être explorés plus en profondeur.

Résumé

L'utilisation de l'énergie solaire pour la protection de l'environnement et la photodégradation des polluants organiques font l'objet de plusieurs recherches dans le monde entier. Au cours des deux dernières années, une grande attention a été portée à l'émergence de photocatalyseurs inoffensifs, économiques, bien organisés et photostables pour la dégradation des polluants organiques. Plusieurs photocatalyseurs inorganiques, notamment les oxydes, les sulfures et les nitrures métalliques, aient été étudiés pour le traitement de l'environnement. Ces dernières les oxydes mixtes types pérovskite (ABO_3) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur faible coût, de la simplicité de leurs procédés de synthèse, de leur excellente stabilité et de leur structure idéale. Ce manuscrit traite précisément le développement de photocatalyseurs à base de pérovskite pour la dégradation des polluants organiques. Après une brève introduction, l'origine des polluants, la description des principes de base de la photocatalyse et les mécanismes impliqués dans la dégradation des polluants organiques, la structure générale des matériaux pérovskites, ont été discutés en détail. Une grande importance est principalement accordée développement de photocatalyseurs pérovskites avec une activité photocatalytique importante. Ensuite, quelques travaux récents sur l'utilisation de divers photocatalyseurs à base de pérovskite ont été discutés. Enfin, une attention particulière est accordée à l'étude de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène sur les solides à base de pérovskite par une analyse des travaux réalisés par **Renato Pelosato et al** intitulé : **"Photocatalytic degradation of ibuprofen in the presence of perovskite type photocatalysts : $LaFeO_3$ et $Cu/LaFeO_3$ ".**

Summary

The use of solar energy in environmental protection and photo-degradation of organic pollutants are being extensively investigated worldwide. Through the last two decades, great attention have been attracted to emerging innocuous, economical, well-organized and photostable photocatalysts for degradation of organic pollutants. Several inorganic photocatalysts, including metal oxides, sulphides and nitrides, have been explored for environmental remediation applications. In recent years, perovskite oxides (ABO_3) have gained much attention due to their low cost, simple synthesis processes, excellent stability and structural tunability. This manuscript precisely discusses the design and development of perovskite-based photocatalysts for organic pollutant degradation. After a brief introduction, origin of pollutants, the description of basic principles of photocatalysis and mechanisms involved in organic pollutant degradation, the general structure of perovskite materials, have been discussed in detail. The focus is mainly on the strategies involved in the design of perovskite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity. Subsequently, some recent reports on diverse using perovskite-based photocatalysts are discussed. finally, particular attention is paid to the study of the photocatalytic degradation of ibuprofen on perovskite-based photocatalysts by an analysis of the work carried out by **Renato Pelosato et al** entitled: **"Photocatalytic degradation of ibuprofen in the presence of perovskite-type photocatalysts: $LaFeO_3$ and $Cu/LaFeO_3$ ".**