



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

## UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-

ANNEXE SOUGUEUR

### MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : CHIMIE

Spécialité : chimie organique

Par :

- 1- SANDJAK EDDINE Khaled
- 2- SAFA brahim

### THÈME

**Dégradation du bleu de méthylène par procédé d'oxydation avancée:  
Utilisation d'oxyde d'étain préparé par voie chimique.**

*Soutenue publiquement le 07 / 07 /2019 devant le Jury composé de:*

|                              |        |                       |              |
|------------------------------|--------|-----------------------|--------------|
| Mr. BOUSMAHA Mohamed         | M.C.A  | Université de Tiaret  | Président    |
| Mr. KHARROUBI Bachir         | M.C.B  | Université de Tiaret  | Examinateur  |
| Mme. BALEH Hinane            | M.A.A  | Université de Tiaret  | Examinatrice |
| Mr. BEZZERROUK Mohamed Amine | M.C.B  | Université de Tiaret  | Encadreur    |
| Mr. AKRICHE Ahmed            | M.C. B | Université de Ouargla | Co-Encadreur |

PROMOTION 2018 /2019

## SOMMAIRE

Remerciements

Dédicaces

Liste des illustrations

Liste des abréviations

Introduction générale.....1.2

### **Partie Bibliographique :**

#### **CHAPITRE I : généralité sur les colorants**

**I .1. Introduction.....3**

**I .2. Pollution de l'eau.....4**

**I .2.1. Origine de la pollution des eaux.....4**

**I .2.2. Colorant et contamination des eaux.....5**

**I .2.3. Procédés classiques de dépollution de l'eau.....6**

a)Procédés biologiques.....6

b) Procédés physiques.....6

c)Procédés chimiques.....6

d) Méthodes de récupération.....6

e)Méthodes d'oxydation classiques.....6

**I .3. Les colorants .....7**

a)Historique des colorants.....7

b) Généralités sur les colorants.....8

c) Utilisation et application des colorants.....8

|  |           |
|--|-----------|
| d) Classification des colorants .....                          | 9         |
| e) Classification chimique.....                                | 10        |
| f) Classification selon le domaine d'application.....          | 10        |
| <b>I .4.Le colorant étudié (bleu de méthylène).....</b>        | <b>11</b> |
| a) Généralités sur bleu de méthylène.....                      | 12        |
| b) Toxicité du bleu de méthylène .....                         | 14        |
| c) Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....   | 15        |
| <b>I .5.Conclusion.....</b>                                    | <b>16</b> |
| <b>CHAPITRE II : Les procédés d'oxydation avancée (POA)</b>    |           |
| <b>II. 1. Introduction.....</b>                                | <b>17</b> |
| <b>II .2 Le radical hydroxyle.....</b>                         | <b>18</b> |
| a) Réactivité des radicaux HO• .....                           | 18        |
| b) Réactions parasites .....                                   | 19        |
| c) Mécanisme d'action des radicaux hydroxyls.....              | 19        |
| <b>II.3. Les différents procédés d'oxydation avancée .....</b> | <b>20</b> |
| <b>II.3.1. Photolyse UV</b>                                    |           |
| a- Photolyse de l'eau .....                                    | 20        |
| b- Photolyse de l'ozone .....                                  | 20        |
| c- Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....            | 21        |
| d- Photocatalyse hétérogène .....                              | 21        |
| <b>II.3.2. Sonolyse (US).....</b>                              | <b>22</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>II.3.3. Technologies électrochimiques d'oxydation .....</b>       | <b>24</b> |
| a- Oxydation anodique.....   | 24        |
| b- Photoélectrocatalyse .....  | 25        |
| <b>II.3.4. Fenton .....</b>  | <b>26</b> |
| <b>II.3.5. Ozonation .....</b>                                       | <b>26</b> |
| <b>II.3.6. plasma d'air humide non thermique .....</b>               | <b>26</b> |
| <b>II.4. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée.....</b> | <b>27</b> |
| <b>II.5. Technique utilisée dans cette etude.....</b>                | <b>29</b> |
| 1) Sonolyse.....   | 29        |
| 2) Photocatalyse.....  | 31        |
| <b>II.6.1. Photocatalyseur.....</b>                                  | <b>34</b> |
| <b>II .6.2. Dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>.....</b>                 | <b>35</b> |
| a) Structure cristalline .....                                       | 36        |
| b) Propriétés physico - chimiques de SnO <sub>2</sub> .....          | 36        |
| c) Propriétés optiques .....   | 38        |
| d) Applications d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....               | 38        |
| <b>II .7. Conclusion.....</b>  | <b>40</b> |

## **PARTIE PRATIQUE**

### **Chapitre III: Protocoles Expérimentaux et Méthodes Analytiques**

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <b>III .1. Introduction.....</b>      | <b>41</b> |
| <b>III .2 Matériels utilisés.....</b> | <b>41</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| a) Matériels .....   | 40        |
| b) Produits chimiques et réactifs .....  | 41        |
| <b>III .3 Principe général de la technique de depot.....</b>                       | <b>43</b> |
| a) Choix de la technique de depot.....   | 43        |
| b) Spray pyrolyse ultrasonique.....  | 43        |
| <b>III .4 Méthodologie.....</b>  | <b>45</b> |
| <b>III .4.1. Préparation.....</b>  | <b>45</b> |
| a)Préparation de catalyseur.....   | 45        |
| b) Préparation du Bleu de Méthylèn.....  | 46        |
| c) fabrication des couches mince .....   | 47        |
| *Substrats utilisés  |           |
| *Réactions chimiques sur le substrat   |           |
| <b>III .4.2. Technique de dégradation du méthyle bleu.....</b>                     | <b>48</b> |
| a)Dégradation du (BM) par le Photocatalyse.....                                    | 49        |
| b) Dégradation du (BM) par les Ultrasons.....                                      | 49        |
| c)Dégradation du (BM) par (Ultrasons+Ultraviolets).....                            | 49        |
| d) Dégradation du (BM) par couplage des US avec UV en présence de SnO <sub>2</sub> |           |
| <b>III .5 Techniques d'analyse .....</b>   | <b>50</b> |
| a) Spectrophotométrie UV-visible.....  | 50        |
| b) diffraction des rayons X (DRX).....   | 51        |
| c) spectroscopie Raman .....   | 52        |
| d) La Microscopie à Force Atomique (AFM).....                                      | 53        |
| <b>III.5.Conclusion.....</b>   | <b>55</b> |

## **CHAPITRE IV: Résultats et discussion**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>IV.1. Introduction .....</b>  | <b>56</b> |
| <b>IV.2. Propriétés du SnO<sub>2</sub> en couche mince.....</b>              | <b>56</b> |
| a) Diffraction des rayons X.....   | 56        |
| b) Spectroscopie de diffusion Raman .....                                    | 58        |
| c) Mesures optique.....  | 59        |
| d) Morphologie des surfaces (AFM).....                                       | 62        |
| <b>IV.3. Dégradation du Bleu de méthylène</b>                                |           |
| a) Photocatalyse (UV + SnO <sub>2</sub> pur et dopé Sr).....                 | 64        |
| b) Sonolyse .....  | 64        |
| c) Photolyse + Sonolyse.....   | 65        |
| d) Sonolyse + Photocatalyse (US + UV + SnO <sub>2</sub> pur et dopé Sr)..... | 66        |
| <b>IV.4. Conclusion.....</b>   | <b>73</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>  | <b>74</b> |
| <b>Références Bibliographiques.....</b>                                      | <b>75</b> |
| <b>Résumé.....</b>   | <b>80</b> |

# REMERCIEMENTS

On remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser et accomplir à terme ce modeste travail.

Nous exprimons nos remerciements et notre profonde gratitude à notre promoteur Monsieur **Mr. BEZZERROUK Mohamed Amine** maître de conférences de l'Université de Tiaret et **Mr. AKRICHE Ahmed** Co-promoteur pour avoir accepté de nous encadrer, et de nous diriger avec ces précieux conseils, ces critiques judicieuses.

On tient à remercier, **Mr. BOUSMAHA Mohamed** et **Mr. KHARROUBI Bachir** et **Mme. BALEH Hinane** pour leurs précieux conseils, leurs soutien et surtout leurs sympathies.

Finalement, il nous est agréable d'adresser nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de pré ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

# Dédicaces

A L'ensemble Des Enseignants.

A Toute Nous Famille.

A Tous nous Collègues Et Amies.

Nous Dédicasont Ce Mémoire.

*SANDJAK EDDINE Khaled*

*SAFA brahim*

## Table des Illustrations

### Tableaux

**Tableau 1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante.

**Tableau 2 :** Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

**Tableau 3 :** Propriétés cristallines du bleu de méthylène.

**Tableau 4 :** Potentiel d'oxydation pour différent oxydants dans l'eau (pH = 0, T = 25°C).

**Tableau 5 :** Réaction des radicaux HO<sup>•</sup> affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

**Tableau 6 :** Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée.

**Tableau 7 :** Propriété de dioxyde d'étain.

**Tableau 8 :** Caractéristiques et structure chimique du (BM).

**Tableau 9 :**Caractéristiques et structure chimique du chlorure de Strontium.

**Tableau 10 :** Caractéristiques et structure chimique dioxyde d'étain.

**Tableau 11 :** Préparation de photocatalyseur.

**Tableau 12 :**Paramètres structurels du SnO<sub>2</sub> pur et dopé par Strontium

### Figures

**Figure 1 :**Structure moléculaire d'un colorant azoïque.

**Figure 2:**Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.

**Figure 3:**Préparation du bleu de méthylène.

**Figure 4 :** Dégradation photocatalytique (BM).

**Figure 5** : Principe de l'ultrason.

**Figure 6** : Photocatalyse.

**Figure 7** : Mécanisme propose pour la Dégradation du colorant organique BM.

**Figure 8** : Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.

**Figure9** : Principe de photocatalyse.

**Figure10** : Maille élémentaire de dioxyde d'étain.

**Figure 11** : La structure des bandes de dioxyde d'étain.

**Figure 12** : Schéma du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

**Figure 13** : Préparation de potocatalyseur.

**Figure 14** : Solution préparée

**Figure 15** : Dispositif de la technique Spray pyrolyse ultrasonique.

**Figure16** : Station de la photocatalyse.

**Figure 17** : couplage des US avec UV en présence de SnO<sub>2</sub> dope Sr (0%, 3% ,6% ,12%).

**Figure18** : Diagramme d'un spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique.

**Figure 19** : Spectroscopie Raman.

**Figure 20** : Microscopie électronique à balayage (MEB).

**Figure 21** : Spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons de SnO<sub>2</sub> : Sr.

**Figure 22** : Spectres Raman de nos échantillons SnO<sub>2</sub>-Sr.

**Figure 23** :Transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Sr.

**Figure 24** : Energie de gap du SnO<sub>2</sub> pur.

**Figure 25** : Variation de l'énergie de gap du SnO<sub>2</sub> pur et dopé Sr.

**Figure 26** : **A-** Topographie de la microscopie AFM en 3D du SnO<sub>2</sub> pur et dopés Sr.  
**B-** Profil de la rugosité de la surface des films.

**Figure 27** : Dégradation de (BM) par irradiations UV SnO<sub>2</sub> dope Sr.

**Figure 28** : Rendement de la dégradation par Photocatalyse (SnO<sub>2</sub> + UV).

**Figure 29** : Dégradation du (BM) par Sonolyse.

**Figure 30** : Rendement de la dégradation par Sonolyse.

**Figure 31** : Dégradation du (BM) par Photolyse + Sonolyse.

**Figure 32** : Rendement de la dégradation par Photolyse +Sonolyse.

**Figure 33** : Dégradation du (BM) par Sonolyse + Photocatalyse après 10 min.

**Figure 34** : Rendement de la dégradation par Sonolyse + Photocatalyse(10 min).

**Figure 35** : Dégradation du (BM) par Sonolyse + Photocatalyse après 20 min.

**Figure 36** : Rendement de la dégradation par Sonolyse + Photocatalyse (20 min).

**Figure 37** : Dégradation du (BM) par Sonolyse + Photocatalyse après 30 min.

**Figure 38** : Rendement de la dégradation par Sonolyse + Photocatalyse (30 min).

**Figure 39** : Mécanisme de la dégradation du colorant organique (Bleu de Méthylène).

## Liste des abréviations

**BM** : Bleu de Méthylène

**UV** : Ultraviolet

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

**US** : Ultrasons.

**A** : Absorbance.

**C** : Concentration du BM.

**Min** : Minute.

**R<sup>•</sup>** : Radical organique

**S** : Substrat organique à dégrader.

**s** : Seconde.

**T** : Température

**t** : Temps de dégradation exprimé en min.

**V** : Volume de la solution.

**POA** : Procédés d'oxydation avancée

**AFM** : Microscopie à Force Atomique

**DRX** : Diffraction des rayons X

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés.

L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable.

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile.

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un grand essor. Elle offre le grand avantage par rapport aux autres techniques en usage, de minéraliser partiellement ou intégralement des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

L'objectif de ce travail est destiné à la dégradation d'un composé organique (Bleu de Méthylène) en présence d'un photo catalyseur semi conducteur et les ondes UV et US.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres:

**Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré sur la présentation de la première partie de la recherche bibliographique qui contient les notions et les définitions sur les colorants tels que le Bleu de Méthylène et ses propriétés physico-chimiques, son impact sur l'environnement et la santé

**Le deuxième chapitre** présente les différents procédés d'oxydation avancée, les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques notamment la photocatalyse hétérogène et la sonolyse, et des généralités sur le catalyseur étudié.

**Le troisième chapitre** est consacré sur la description des matériels et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs et les appareils d'analyse et de caractérisation.

**Le quatrième chapitre**, présente les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale, exposant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives envisagées pour la poursuite de cette étude.

## **Généralités sur les colorants**

### **I .1. Introduction**

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.

Les sources de pollution de l'eau sont très diverses et peuvent être des sources ponctuelles (celles qui déchargent des polluants à travers des tuyauteries et des égouts comme des industries, usine de traitement d'eau usées, des mines, des entreprises pétrolières ...etc.),ou des sources non ponctuelles (de grandes surfaces de terre qui déchargent des polluants dans l'eau des nappes phréatiques, sur une région étendue, comme les composés chimiques provenant de l'agriculture, de la construction, des fosses septiques, etc.). Ces sources émettent principalement des polluants chimiques et pathogènes [1].

Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais cette oxydation partielle produit 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.2. Pollution de l'eau**

Pollution de l'eau est toute modification physique ou chimique de qualité de l'eau, directement ou indirectement, négativement affecter les organismes ou rend l'eau impropre à l'utilisation demandée. Est divisée en deux types principaux, le premier est la pollution naturelle, illustre la variation dans l'augmentation de la température ou la salinité de l'eau, ou augmentation des matériaux exceptionnels. Et l'autre type est la pollution chimique et des formes multiples comme la pollution des eaux usées et de déversement de pétrole et la pollution par les déchets agricoles comme les pesticides et les engrais.

### **I.2.1. Origine de la pollution des eaux**

Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : origine naturelles, agricoles et industrielles. Les principales manifestations de cette pollution sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme. On distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et industrielle [3].

#### **- Pollution urbaine**

Les eaux résiduaires urbaines (ERU) regroupent les eaux ménagères, les eaux des vannes et les eaux de ruissellement. [4].

#### **- Pollution agricole**

La pollution d'origine agricole s'est intensifiée depuis quelques années. Elle concerne surtout l'épandage d'engrais chimiques (nitrates, phosphates), les herbicides, insecticides et d'autres produits phytosanitaires et les excédents de déjection animale provenant d'effluents d'élevage qui enrichissent les cours d'eaux en divers produits azotés. Ces produits peuvent agir sur le milieu récepteur soit par une pollution directe par la nocivité des produits (herbicides, insecticides), soit indirectement par l'apport des sels nutritifs qui favorisent la prolifération des algues et qui abaissent le taux d'oxygène, gêne la vie aquatique lors de l'eutrophisation [5].

## - Pollution industrielle

Les industries reçoivent une quantité importante d'eau qui reste absolument nécessaire pour assurer le bon fonctionnement de celle-ci avec grande quantité rejetée dans l'environnement. Cette eau résiduaire contient des substances polluantes qui diffèrent selon sa provenance. Nous citons plus particulièrement l'industrie textile qui utilise un grand volume d'eau et de nombreux colorants rejetés dans l'environnement.

### I.2.2. Colorant et contamination des eaux

En répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est entraînée de synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet. Parmi les colorants synthétiques couramment employés un certain nombre d'entre eux ont été identifiés, ainsi que leurs précurseurs et leurs métabolites comme étant fortement cancérigènes [7]. Ces colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité de leur structures chimiques et à la présence des cycles aromatiques. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies, les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits cancérigènes. [8].

### I.2.3. Procédés classiques de dépollution de l'eau

La diversité des polluants organiques présents dans les eaux et leur degré de toxicité, ont amené le développement de plusieurs techniques d'élimination afin de répondre à chaque type de polluant. Ces différentes voies de traitement peuvent être classées selon plusieurs critères : le type d'effluent à traiter, le volume, le coût et l'efficacité du traitement recherché.

Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés biologiques, physiques et chimiques

#### a) Procédés biologiques

Le traitement biologique est un moyen de décomposition des substances organiques dissoutes dans l'eau par des microorganismes. On distingue deux grandes catégories de traitement à savoir : les traitements aérobiques et anaérobiques [9]

**b) Procédés physiques****- Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Dans ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. [10].

**- Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse. [11].

**c) Procédés chimiques**

Les traitements chimiques peuvent être classés selon 2 groupes :

- 1) les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler.
- 2) Les méthodes d'oxydation classiques.

**d) Méthodes de récupération**

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est un des procédés le plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux. Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [12].

La précipitation par ajout d'un agent chimique permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) à l'aide de sels de fer (III) ou d'aluminium (III). Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [13].

**e) Méthodes d'oxydation classiques**

La chloration et l'ozonation constituent les deux voies majeures d'oxydation classique.

Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

La chloration constitue l'unique procédé d'oxydation et de désinfection sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel) ou plus rarement de chlore gazeux. [14].

L'ozonation est le principal agent oxydant utilisé en traitement de l'eau est l'ozone. Son pouvoir oxydant à température et pression ambiante et sa faculté de casser les plus grosses molécules organiques, est un préalable indispensable à un bon traitement chimique [9].

### **I.3. Les colorants**

#### **a) Historique des colorants**

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile [15].

Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile [16].

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries [17].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (Aniline, colorant basique) [16].

#### **b) Généralités sur les colorants**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [18].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron plus la couleur est intense. Le tableau.1. donne les groupements chromophores classés par intensité croissante [23].

**Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante [19].**

| Grope chromophores        | Gropes auxochromes                  |
|---------------------------|-------------------------------------|
| Azo (-N=N-)               | Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )  |
| Nitroso (-N=O)            | Amine secondaire (-NHR)             |
| Carbonyle (>C=O)          | Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> ) |
| Vinyl (-CH=CH-)           | Hydroxy (-OH)                       |
| Nitro (-NO <sub>2</sub> ) | Alkoxy (-OR)                        |
| Thiocarbonyle (>C=S)      | Donneursd'électrons (-Cl)           |

### c)Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application de colorants sont les suivants [20] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de transport, textile à usage médicale...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

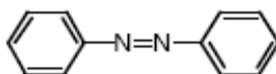
#### I.4. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, etc.).

**a) Classification chimique** : Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

##### \*Les colorants azoïques

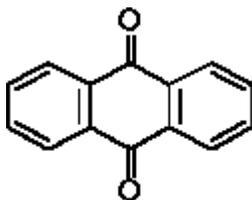
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau [21].



**Figure 1: Structure moléculaire d'un colorant azoïque**

- **Colorants anthraquinoniques**

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [22.24].



**Figure 2 :** Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique

### **b) Classification selon le domaine d'application :**

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

- Colorants à mordant
- Colorants acides ou anioniques
- Colorants basiques ou cationiques
- Colorants métallifères
- Colorants directs
- Colorants au soufre
- Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés
- Colorants réactifs
- Colorants azoïques insolubles
- Colorants dispersés
- Pigments

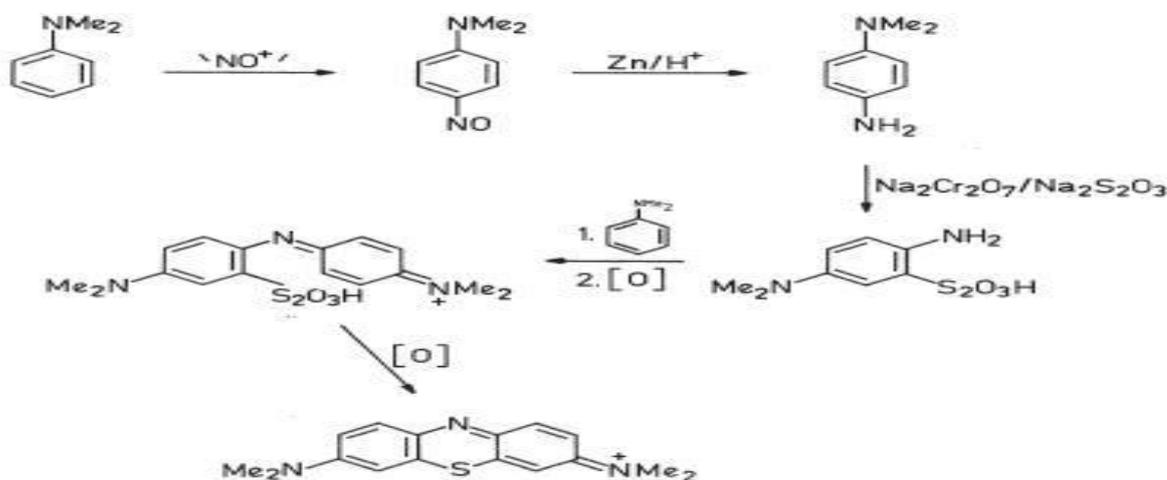
### **I .5.Le colorant étudié (bleu de méthylène)**

#### **a) Généralités sur bleu de méthylène**

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB).C'est un dérivé de phénothiazine [27], et est un colorant cationique [28], il existe comme une

poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté[29], le plus courant c'est le trihydraté[30]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [31]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [25].

La préparation du bleu de méthylène est faite suivant le chemin réactionnel ci-dessous [32]:



**Figure 3. Préparation du bleu de méthylène**

Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S$ , 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SOH$  [26]. Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Citant quelques usages de ce composé :

- 1 un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- 2 il accélère la réduction des méthémoglobines.
- 3 un antiseptique [33], un antirhumatismal [30].
- 4 coloration du coton, bois, soie et papier [34,35].

- 5 un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [36].
- 6 un photo-sensibilisé actif pour le traitement des tumeurs malignes [27].
- 7 traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [37].

Le tableau 2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

**Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène**

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| Propriétés                            |   |
| Denomination                          | Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.) |
| Appellation chimique                  | Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino)<br>Phénazathionium                   |
| Famille Colorant basique              | Colorant basique  |
| Formule brute                         | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS                        |
| Masse molaire (mg/l)                  | 319,85  |
| Solubilité dans l'eau<br>(g/l) à 20°C | 40  |
| Point de fusion (°C)                  | 180   |
| pH                                    | 5,9   |

|                    |            |
|--------------------|------------|
| pKa                | 3,8        |
| $\lambda$ max (nm) | 665 ou 662 |
| Structure          |            |

**Tableau 3 : Propriétés cristallines du bleu de méthylène.**

| Les coordonnées de la maille élémentaire | Valeurs    | Unité          |
|--|------------|----------------|
| a  | 9.646(9)   | Å              |
| b  | 31.106(17) | Å              |
| c  | 6.992(2)   | Å              |
| $\beta$                                  | 96.70(6)   | °              |
| U  | 2083.6     | Å <sup>3</sup> |
| Z  | 4          |                |

Où:

**a, b et c** : Paramètres de la maille.  **$\beta$**  : Angle du système monoclinique.

**U** : volume du cristal en Å<sup>3</sup>. **Z** : la coordinance

### b) Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [39], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [37].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [40] et les eaux [34]. L'exposition aigue à ce produit causera :

Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [34,41] ;

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [34] et augmentation de la fréquence cardiaque [35];
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [41], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [34, 35,42].

### c) Impact des colorants sur l'environnement et la santé :

- L'utilisation des colorants peut entrainer des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

**-Sur l'environnement** : la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [25].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile

d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

- **sur la santé** : sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Etre mutagènes.
- Etre Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

### **I .5.Conclusion**

Cette étude bibliographique a mis en évidence certains colorants organiques qui sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, le plus particulièrement le secteur textile. Les rejets colorés vers les cours d'eau sans traitement préalable posent un problème car un grand nombre de ces colorants sont toxiques

## Les procédés d'oxydation avancée (POA)

### II .1. Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces dernières années.

Elles visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO<sub>2</sub>, eau H<sub>2</sub>O et éléments inorganiques.

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [44], elles sont caractérisées par la production des radicaux HO<sup>•</sup> [45].

Ces procédés offrent de nombreux avantages, et des inconvénients. [43].

### II .2. Le radical hydroxyle

#### a) Réactivité des radicaux HO<sup>•</sup>

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle.

Ce dernier peut être produit par différents procédés : chimique, photochimique, biologique, électrochimique, sono- chimique, radio- lytique et techniques de décharge [46,45], par le clivage de la liaison selon l'équation : HO-OH → 2 HO<sup>•</sup>

Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ou en milieu hétérogène (activation d'un semi-conducteur), le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>) est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est élevé E° [HO<sup>•</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2,7 V (Tableau 4).

**Tableau 4 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.**

| Oxydant                       | Potentiel d'oxydation E° (V/ENH) |
|-------------------------------|----------------------------------|
| F <sub>2</sub>                | 3,03                             |
| HO•                           | 2,7                              |
| O•                            | 2,42                             |
| O <sub>3</sub>                | 2,07                             |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,78                             |
| HO <sub>2</sub> •             | 1,7                              |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,67                             |
| ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 1,5                              |
| Cl <sub>2</sub>               | 1,36                             |
| O <sub>2</sub>                | 1,23                             |

C'est pourquoi l'oxydation par HO• a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée. Il présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non-sélectivité.

#### b) Réactions parasites

En pratique, il faut noter que les radicaux HO• peuvent être consommés par des ions présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilisés pour génération tel que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (tableau 5).

**Tableau 5 : réaction des radicaux HO<sup>•</sup> affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.**

| réactions  | $k_{HO^{\bullet}}$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|--|--|
| $HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$                | $2,7 \times 10^7$  |
| $HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\cdot} + Fe^{3+}$                | $3,5 \times 10^8$  |
| $HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$                   | $6,0 \times 10^9$  |
| $HO^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$                    | $2,0 \times 10^9$  |
| $HO^{\bullet} + HCO_3^{\cdot-} \rightarrow HO^{\cdot} + HCO_3^{\bullet}$ | $8,5 \times 10^6$  |
| $HO^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow HO^{\cdot} + CO_3^{\bullet-}$      | $3,9 \times 10^8$  |
| $HO_2^{\bullet} + O^{\cdot-} \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_2$             | $9,7 \times 10^7$  |
| $HO^{\bullet} + HPO_4^{2-} \rightarrow HPO_4^{\bullet-} + OH^{\cdot}$    | $1,5 \times 10^5$  |
| $HO^{\bullet} + H_2PO_4^{\cdot-} \rightarrow HPO_4^{\bullet-} + H_2O$    | $10^7$   |
| $HO^{\bullet} + Cl^{\cdot-} \rightarrow HOCl^{\cdot-}$                   | $4,3 \times 10^9$  |
| $H^{\cdot} + HOCl^{\cdot-} \rightarrow Cl^{\cdot} + H_2O$                | $2,1 \times 10^{10}$                                       |
| $HO^{\bullet} + NO_2^{\cdot-} \rightarrow NO_2^{\bullet} + OH^{\cdot}$   | $1,0 \times 10^{10}$                                       |
| $HO^{\bullet} + Br^{\cdot-} \rightarrow Br^{\bullet} + OH^{\cdot}$       | $1,1 \times 10^9$  |
| $HO^{\bullet} + I_2 \rightarrow I^{\bullet} + HOI$                       | $1,1 \times 10^{10}$                                       |

Ces réactions vont avoir une conséquence négative sur l'efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation.

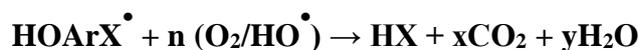
#### d) Mécanisme d'action des radicaux hydroxyles

Les réactions du radical HO<sup>•</sup> avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbon-centrés:

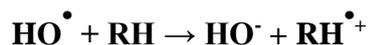
1. par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons



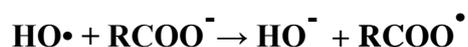
2. par addition électrophile sur des liaisons ou des liaisons localisées :



3. par transfert d'électron, cas dans lequel  $\text{HO}^\bullet$  est l'accepteur d'électron :



Dans le cas des anions organiques comme les carboxylates, cette réaction conduit à la formation du radical  $\text{RCOO}^\bullet$  qui subit une décarboxylation.



### II.3. Les différents procédés d'oxydation avancée

#### II.3.1. Photolyse UV

##### a) Photolyse

La photolyse de l'eau, employant une énergie élevée associée au rayonnement UV d'une longueur d'onde plus courte que 190 nm, produit les espèces d'oxydation puissantes et les espèces réduites qui peuvent dégrader le contaminant dans l'eau.

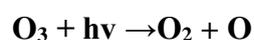
La lampe UV à vapeur de mercure à basse pression avec l'émission maximale de 254 nm, qui est typiquement employée pour produire le rayonnement UV, ne peut pas être utilisée comme procédé efficace pour toute la minéralisation des polluants, bien qu'elle soit tout à fait efficace pour la désinfection de l'eau [46].

**b) Photolyse de l'ozone**

La combinaison de l'UV avec l'ozone (UV/O<sub>3</sub>) a comme conséquence un perfectionnement net de la dégradation de la matière organique en raison de la production directe et indirecte de radicaux HO<sup>•</sup>.

Lors de la photolyse ( $\lambda < 300$  nm), O<sub>3</sub> est décomposé en O<sub>2</sub> et l'atome d'oxygène.

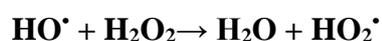
L'atome d'oxygène est très réactif et réagit donc rapidement avec pratiquement tous les substrats imaginables, y compris l'eau, et il est estimé que O (atome) réagit principalement par insertion dans la liaison C-H ou O-H.

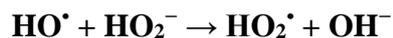
**c) Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

La photolyse combinée avec du peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est une alternative pour la dégradation des produits organiques toxiques parce que ce processus peut se produire naturellement [58].

Le radical HO<sup>•</sup> produit par le système (UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) active les composés organiques pour des oxydations par la soustraction des atomes d'hydrogène ou en s'ajoutant aux doubles liaisons. L'augmentation de la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente le processus d'oxydation jusqu'à un certain point où H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> commence à empêcher la dégradation photolytique des composés organiques. A une concentration plus élevée en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il agit en tant qu'extracteur de radical libre.

Dans le mécanisme de photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deviennent plus importants et les radicaux moins réactifs HO<sub>2</sub><sup>•</sup> sont formés.



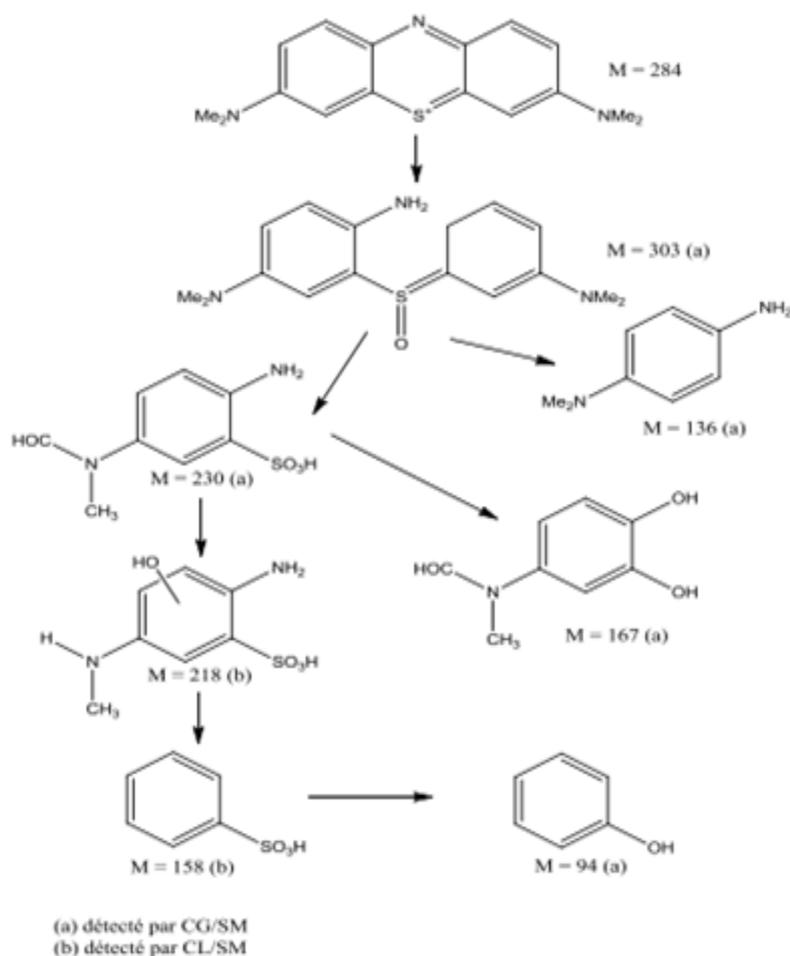


L'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au processus UV/O<sub>3</sub> accélèrent la dégradation des polluants dûe au plus grand taux de génération de radicaux HO<sup>•</sup>.

#### **d) Photocatalyse hétérogène**

Jusqu'aujourd'hui, la synthèse et l'application de divers photo-catalyseurs [47,48], les mécanismes et la cinétique de dégradation des contaminants, les effets des paramètres opératoires [49], la formation photo-catalytique de la liaison carbone-carbone, la photochimie sur des nanoparticules en métal, désinfection photo-catalytique solaire de l'eau] ont été systématiquement étudiés et passés en revue.

Dans le processus photo-catalytique, plusieurs photo-catalyseurs ont été testés : SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, ..... Etc. [50]



**Figure 4 : Dégradation photo-catalytique (BM) [51].**

### II.3.2. Sonolyse (US)

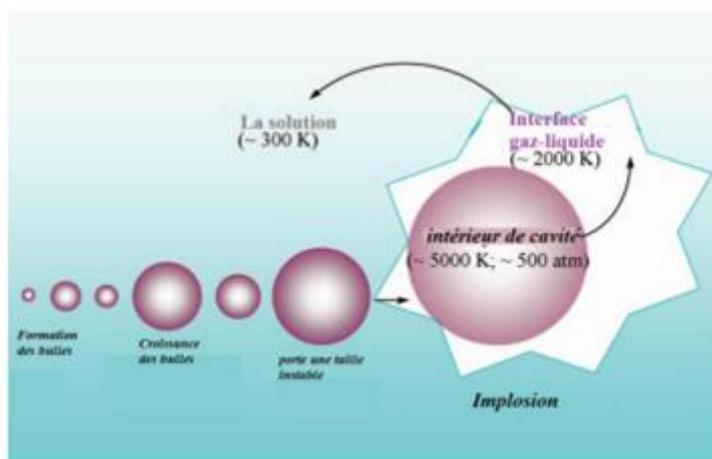
Un grand nombre d'études ont été effectuées sur l'utilisation de processus sono-chimiques pour traiter une variété de contaminants chimiques, la plupart du temps dans des systèmes aqueux.

Les techniques d'oxydation sono-chimique comportent l'utilisation des ondes ultrasonores qui ont été observées pour la première fois par les ingénieurs nautiques britanniques en 1894.

Ces ondes ayant des fréquences au-dessus de ceux dans la marge d'audition de la personne moyenne (> 16 kHz) pour produire un environnement oxydant. [52].

Ensuite, en 1927 Richards et Loomis ont réalisé les premières études sur les effets chimiques des ultrasons avec l'oxydation des ions iodures en iode, puis l'utilisation des ultrasons en chimie a été grandissante au niveau de la communauté scientifique à partir des années 1980 avec l'apparition des céramiques piézoélectriques pour les ultrasons de haute fréquence.

La sonolyse est principalement basée sur la cavitation acoustique comprenant la formation, croissance, et implosion des bulles dans un liquide, comme illustré sur la figure 5.



**Figure 5 : Principe de l'Ultrason.**

Des pressions sont exercées sur le liquide par compression et expansion des ondes ultrasons, respectivement.

Quand la pression appliquée au liquide est suffisamment grande, la distance moyenne entre les molécules excéderait la distance moléculaire critique nécessaire pour contenir intact le liquide, et le liquide se cassera en dehors pour former des cavités faites en microbulles pleines de vapeur et de gaz.

Le gaz et les vapeurs sont comprimés à l'intérieur de la cavité produisant de la chaleur, qui produit finalement un point chaud localisé de courte vie, créant des pressions et des températures locales très élevées.

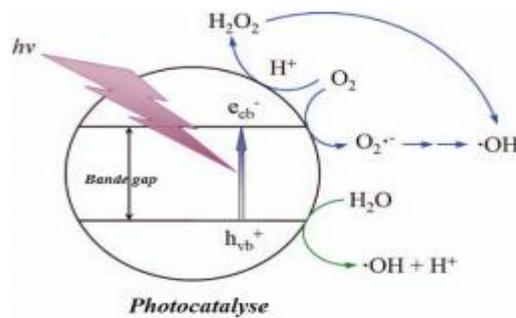
### II.3.3. Technologies électrochimiques d'oxydation

#### a) Oxydation anodique

L'oxydation électrochimique, avec les avantages principaux de la compatibilité environnementale, la polyvalence, l'efficacité énergétique, et la rentabilité, apparaît comme un procédé prometteur pour éliminer des polluants de l'eau usagée, qui est devenu récemment un domaine de recherche intense.

#### b) Photo-électro-catalyse

La photo-électro-catalyse, est une technologie naissante dans laquelle une anode à base de film mince de  $\text{SnO}_2$  est irradiée avec une lumière UV, a récemment suscité la grande attention pour le traitement d'eau usée [53,54].



**Figure 6 : Photocatalyse**

Avec l'aide de la photo-catalyse, la technologie électrochimique peut fournir un rendement beaucoup plus élevé pour le traitement d'eau usagée.



électrochimiques basées sur la chimie de la réaction de Fenton, et l'application de l'oxydation par Fenton au traitement des eaux usées industrielles.

Le mécanisme généralement admis du processus homogène de Fenton, lancé par la génération des radicaux hydroxyles dans un milieu acide, et un certain nombre de réactions cycliques, qui utilisent les ions ferreux ou ferriques comme catalyseur pour décomposer  $H_2O_2$ .

### **II.3.5. Ozonation**

Les processus basés sur l'ozone sont probablement prometteurs pour le traitement efficace de composé organique, tels que des chloro-phénols, pesticides, et produits pharmaceutiques. L'ozone est un oxydant très sélectif avec des potentiels standards de 2,07 V/ENH dans la solution acide et 1,25 V/ENH dans la solution basique, et est récemment utilisé beaucoup plus dans le traitement et la purification de l'eau.

Il y a deux mécanismes d'oxydation, à savoir l'attaque électrophile directe par l'ozone moléculaire et l'attaque indirecte par la formation des radicaux hydroxylés [57] .

### **II.3.6. plasma d'air humide non thermique**

Plusieurs méthodes de procédés d'oxydation avancée ont été appliquées pour la dégradation de polluants organiques et en particulier les colorants de textile.

Récemment, un nouveau procédé de décharge électrique appelé aussi décharge d'arc glissant "Glidarc", a été prouvé efficace pour la dégradation des polluants organiques aussi bien dans la solution que dans la phase gazeuse.

En effet, un arc glissant est une décharge électrique qui prend naissance dans un champ électrique à haute intensité formé entre deux ou trois électrodes divergentes et glissant sous l'effet du gaz plasma gène.

Cette décharge, appelée "plasma non thermique", mène à la formation des ions positifs, des ions négatifs, des électrons et de toute autre espèce chimiquement active. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de  $N_2$ ,  $O_2$ , et  $H_2O$ . Des travaux de recherche ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux  $NO^\bullet$ ,  $HO^\bullet$ , et  $HO_2^\bullet$  [58].

**II.4. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée**

**Tableau 6 : Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée**

| <b>Technique</b>                  | <b>Avantage</b>   | <b>Inconvénient</b>  |
|-----------------------------------|---|--|
| <b>Ozonaion (O<sub>3</sub>)</b>   | -Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.                    | -Courte durée de vie.<br>- Produit relativement cher.  |
| <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> | -Coût très abordable  | -Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur.  |
| <b>Electrochimie</b>              | -Élimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants.                                     | -Coût énergétique élevé.   |
| <b>UV</b>                         | -Élimination des colorants ; sans production de boue  | -Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits.   |
| <b>O<sub>3</sub>/UV</b>           | - Oxydant puissant<br><br>-Production relativement simple<br><br>- Formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . | - Traitement très onéreux<br><br>- Réactions limitées par le transfert de masse d'O <sub>3</sub><br><br>- Dégradation plus lente que les radicaux HO <sup>•</sup><br><br>- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée<br><br>- Faible pénétration des UV dans les eaux troubles<br><br>- Sous produits d'oxydation |

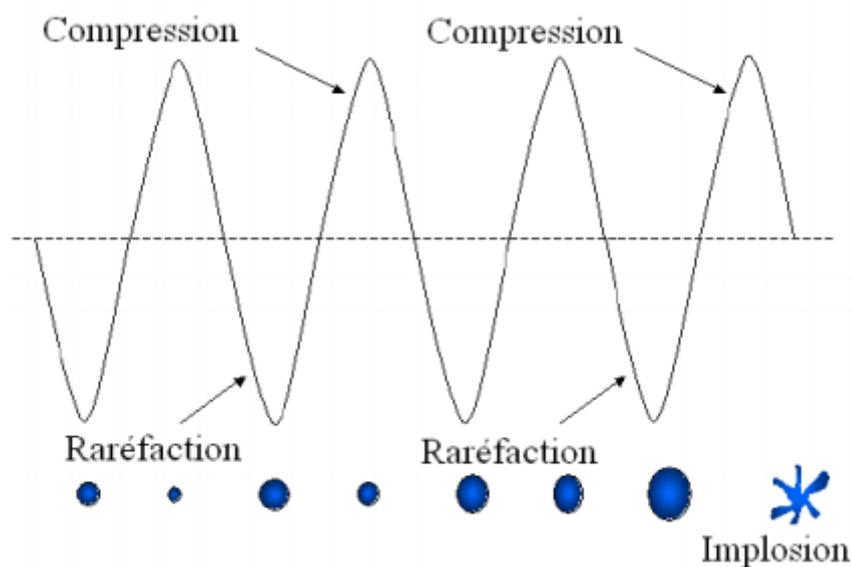
|   |  |  |
|---|--|--|
|   |  | <p>inconnus</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Minéralisation incomplète</li> </ul>  |
| <b>Procédé Fenton</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydant puissant</li> <li>- Décoloration rapide de la solution</li> <li>- Minéralisation des colorants organiques.</li> </ul>                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite apport constant en <math>H_2O_2</math></li> <li>- Régénération du catalyseur limitée</li> </ul>   |
| <b><math>H_2O_2/UV</math>, <math>H_2O_2/Fe^{3+}/UV</math></b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Source directe de radicaux hydroxyls</li> <li>- Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III)</li> <li>- Rendement quantique de la photolyse = 1</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Transport, stockage et manipulation de <math>H_2O_2</math></li> <li>- Nécessite ajout de réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée</li> <li>- Coefficient d'absorption <math>H_2O_2</math> faible</li> <li>- Eaux usées troubles posent des problèmes</li> <li>- Production de sous-produits inconnus.</li> </ul> |
| <b>Plasma d'airhumide</b>                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu coûteux.</li> <li>- Simple d'utilisation</li> </ul>   | <p>Efficacité limitée pour certains polluants organiques</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Milieu corrosive</li> </ul>  |
| <b>Photocatalyse hétérogène</b>                               | <p>Installation simple</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dégradation efficace des composés organiques.</li> <li>- Pas d'additif chimique.</li> </ul>                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible</li> <li>- Récupération nécessaire du</li> </ul>   |

|                      |   |   |
|----------------------|---|---|
|                      |   | <p>photocatalyseur après réaction</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Colmatage des filtres</li> <li>- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée</li> <li>- Eaux usées troubles posent des problèmes.</li> </ul>  |
| <b>Sonochimie</b>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>-destruction complètement ou conversion des composés organiques.</li> <li>-pas des produits chimiques utilisés.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>-faible efficacité de dégradation.</li> <li>-Procédé coûteux.</li> <li>-Pression et température élevées.</li> </ul>  |
| <b>ElectroFenton</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (<math>\text{Fe}_3^+</math>, <math>\text{Fe}_2^+</math> par exemple) - Simple d'utilisation</li> <li>- Minéralisation efficace des organiques aromatiques.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Efficacité de courant diminue au cours du traitement</li> <li>- Évolution de la réaction parasite de production de <math>\text{H}_2</math> pour des courants trop forts</li> <li>- Précipitation de <math>\text{Fe}^{(III)}</math> pour des pH trop élevés.</li> </ul> |

## II.5. Technique utilisée dans cette étude :

### a) Sonolyse:

(Irradiation par les ultrasons) Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction des ondes acoustiques

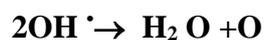


**Figure 8 : Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.**

D'autre part, le clivage sonolytique de la liaison O-H de la molécule d'eau produit les radicaux (OH, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, etc.)



Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à quelques réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène ou l'eau.



Les fréquences des ultrasons utilisées varient de 20 MHz à 400 MHz

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux libres, d'une part, d'autre part. L'efficacité est due par la combustion dans des bulles de cavitation ( $\approx 3000$  °C) (traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques)

Des composés hydrophiles et non-volatiles sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.

Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implosées.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photocatalyse. Une étude comparée des procédés photocatalyse, sonolyse et photocatalyse avec sonification réalisée par Maezawa et al sur la dégradation de l'acide orange a montré que le procédé combiné est celui qui donne le meilleur résultat [59].

#### **b) La photocatalyse :**

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes :

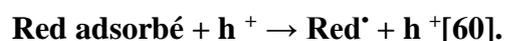
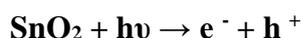
1. Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée
4. Désorption des produits de réaction
5. Transfert de produits de la réaction de la couche limite vers la solution.

Les réactions photocatalytiques se produisent lors de l'étape 3 quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) ou chalcogénure ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite.

Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées

trous (ou « holes »,  $h^+$ ) et un site de réduction d'électron ( $e^-$ ) sont ainsi générées dans la bande de valence.

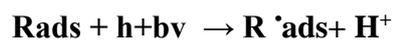
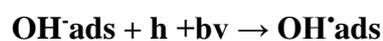
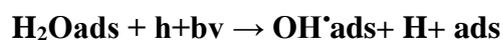
Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface du photocatalyseur. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes :



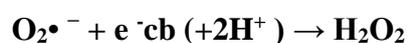
L'adsorption des espèces réactives se fait sur des sites d'adsorption à la surface du catalyseur. Suivant les espèces chimiques, les sites d'adsorption potentiels peuvent être ou non les mêmes, donnant lieu à une compétition éventuelle pour l'adsorption.

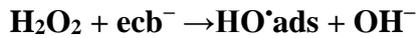
Cela pourra être le cas entre l'eau et un polluant particulier, entre deux polluants.

Les réactions de dégradation qui se produisent ensuite sont uniquement des réactions de surface. Les lacunes  $h^+$ , présentes à l'intérieur de la structure cristallines, peuvent migrer vers sa surface et réagir avec des donneurs d'électrons tel que l'eau, les ions  $\text{OH}^{\bullet-}$  et les molécules organiques R suivant les mécanismes (Le suffixe en indice ads désigne les espèces adsorbées à la surface du catalyseur) :



Les électrons  $e^-$  réagissent avec les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène :





Les radicaux superoxydes peuvent réagir ensuite pour donner des radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$ .

Les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^{\bullet}$  formés vont attaquer les liaisons carbone des molécules organiques adsorbées Rads ce qui aboutira en phase ultime à la formation du dioxyde de Carbone, d'eau et d'autres ions selon le type de polluant dégradé.

Cependant d'autres réactions se produisent, amenant à la formation d'intermédiaires réactionnels voire de produits secondaires. Cela se traduit par une minéralisation incomplète du polluant à éliminer [60].

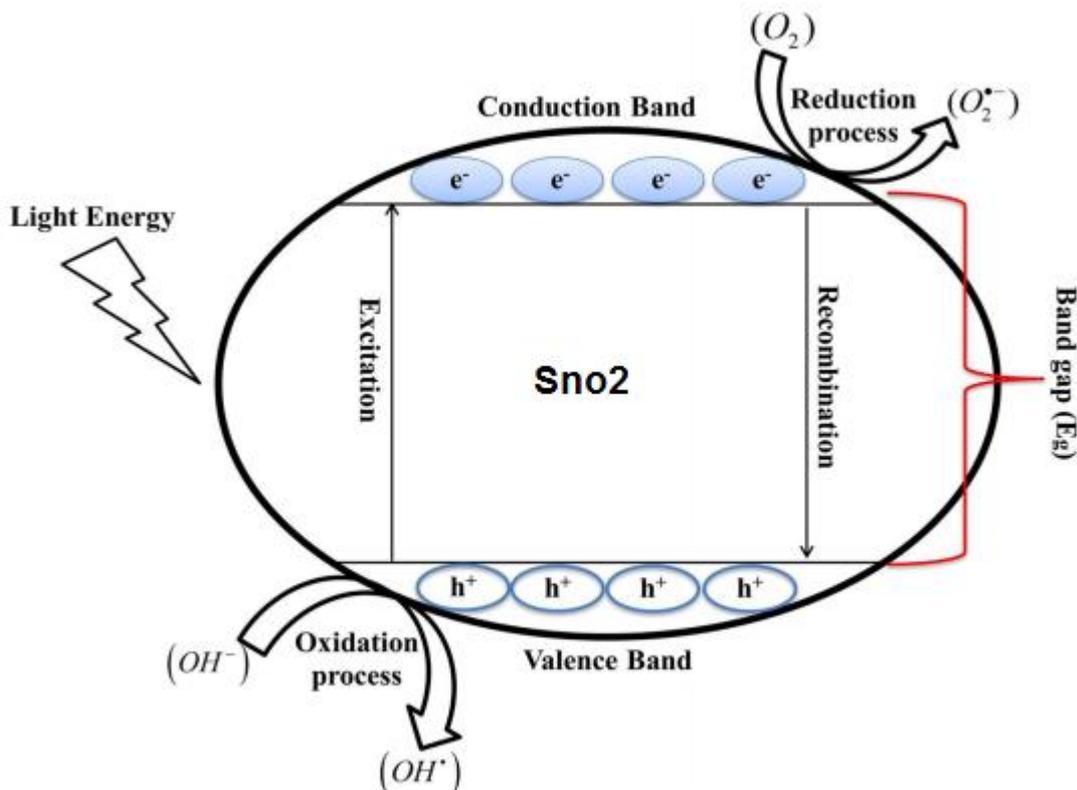


Figure9 : Principe de photocatalyse.

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent [61].

### **II.6.1. Photocatalyseur:**

Un catalyseur, est une substance, généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique.

La photocatalyse se produit au niveau du catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée.

Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes [62]. .

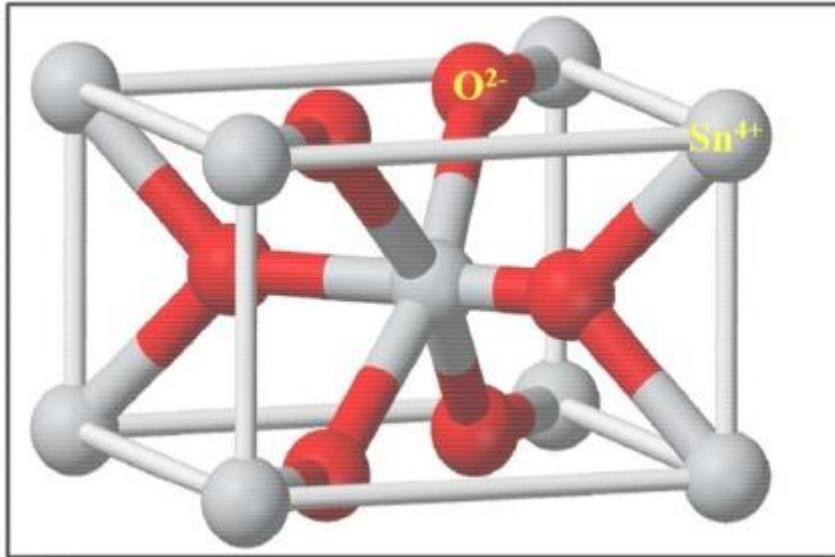
### **II .6.2. Photocatalyseur(Dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>) :**

Dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide de clivage imparfait, elle est dure et lourde réfractaire et fond à 1620 °C.

#### **a) Structure cristalline**

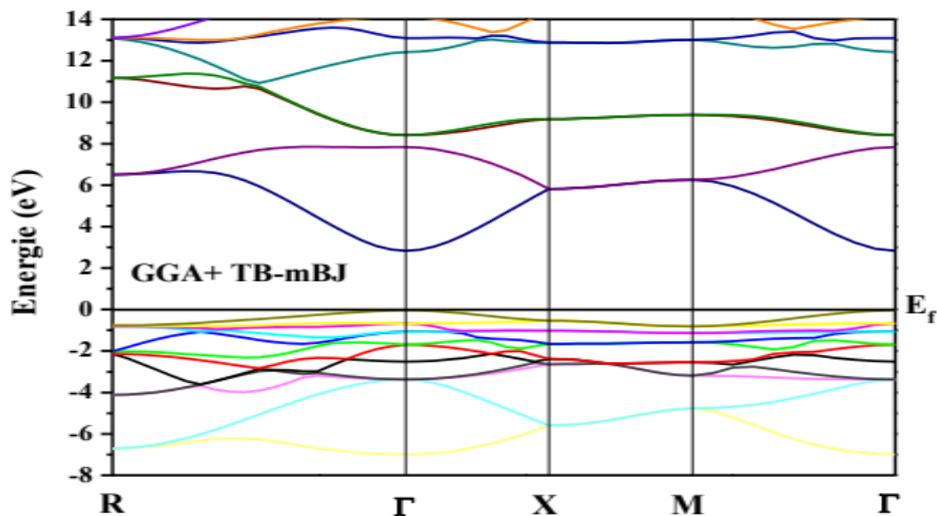
Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [63] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P4<sub>2</sub>/mmn. La maille élémentaire a pour paramètres  $a = b = 0,475$  nm et  $c = 0,318$  nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn<sup>4+</sup>, est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O<sup>2-</sup>, tandis que chaque O<sup>2-</sup> est entouré par trois Sn<sup>4+</sup> situés aux sommets d'un triangle isocèle.

Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en figure 10.



**Figure 10 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain [64].**

La figure 10 montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif.



**Figure 11 : la structure des bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile [66]**

**b) Propriétés physico - chimiques de SnO<sub>2</sub>**

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C).

C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 à 4,0 eV [65], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [66].

Selon Jarsebski[67] SnO<sub>2</sub> est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est à dire avec des orbitales plus stables.

Le SnO<sub>2</sub> est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [68].

.Le tableau suivant représente quelques propriétés du dioxyde d'étain :

Tableau 7 : Propriétés du dioxyde d'étain.

| Propriétés            | Valeurs  |
|-----------------------|--|
| Synonymes             | Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique |
| Formule               | SnO <sub>2</sub>   |
| Structure             | Tétragonal   |
| Poids moléculaire     | 150.69 g/mol   |
| Aspect                | Solide cristallin  |
| Couleur               | Blanc ou gris  |
| Point de fusion       | 1500-1630 °C   |
| Point d'ébullition    | 1800-1900 °C   |
| Densité               | 6.90 g/cm <sup>3</sup>   |
| Solubilité dans l'eau | Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)                                |

### c) Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO<sub>2</sub> dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur.

Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E=h\nu=hc/\lambda$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (Gap).

Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm).

Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Selon la taille des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>, son énergie de gap variée entre 3.5 eV et 4.1eV selon les auteurs [69-70].

Sous la forme de couche mince, le SnO<sub>2</sub> d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

#### **d) Applications du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> :**

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés et un semi-conducteur. Utilisée dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince, nous avons citées quelques applications ci-dessous :

1-Revêtement transparent et conducteur électrique sur les verres.

2- Photocatalyseur.

3- Un détecteur de gaz car il réagit à une large gamme de gaz.

4-Vitrage à isolation thermique.

5-Piles au lithium.

6-Électrodes pour différentes structures optoélectroniques.

7- Applications photovoltaïques [71].

## **II .7.Conclusion**

Les(POA) se présentent comme une technique d'avenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde entier.

Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres processus en usage de permet de la minéralisation des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les produits chimiques et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à la technique de dégradation de colorant (BM).

### III.2. Matériels utilisés

#### a) Matériels

**Balance électrique:** toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision  $\pm 0,001$ mg

**Photo réacteur :** Un cube en verre (Miroirs).LEDs-UV(Puissance7W).

**Agitateur magnétique :** Agitation des solutions.

#### Générateur d'ultrasons

**Verrerie :** Entonnoir en verre , Bécher , Ballon , Cristalliseur, Erlenmeyer , Tube à essai(Petite taille), Verre de montre , Éprouvette graduée, Fiole jaugée,

#### Autres matériels

Support réglable, Barreaux magnétiques, Tubes de sérum,

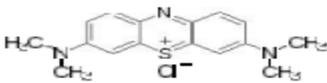
#### b) Produits chimiques et réactifs :

Le polluant étudié est un colorant textile appelé (Bleu de Méthylène).

La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée.

Les caractéristiques et la structure chimique de ce colorant sont données dans ce tableau.

**Tableau 8 : Caractéristiques et structure chimique du (MB).**

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| <b>Nom commercial</b>       | <b>Méthylène Bleu</b>  |
| Nom                         | Bleu de Méthylène  |
| Formule chimique            | $C_{16}H_{18}ClN_3S$   |
| Poids moléculaire (g /mole) | $319,852 \pm 0,022$  |
| T° fusion                   | décomposition à $\approx 180$ °C   |
| Solubilité                  | 50 g l <sup>-1</sup> eau à 20 °C<br>10 g l <sup>-1</sup> éthanol à 20 °C           |
| Structure moléculaire       |  |

**Chlorure de strontium (SrCl<sub>2</sub>)**

C'est un sel classique, formant une aqueuse neutre. Comme tous les composés de strontium, lors de sa combustion ce sel émet une flamme de couleur rouge, et donc utilisée pour les feux d'artifice pour obtenir cette couleur. Ses propriétés chimiques sont intermédiaires entre celles du chlorure de baryum, qui est plus toxique, et le chlorure de calcium.

**Tableau 9 : Caractéristiques et structure chimique du chlorure de Strontium.**

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Nom                   | chlorure de strontium (SrCl <sub>2</sub> )        |
| Formule chimique      | SrCl <sub>2</sub>                                 |
| Température de fusion | 874 °C  |
| Masse molaire         | $158,53 \pm 0,01$ g/mol<br>Cl 44,73 %, Sr 55,27 % |
| Solubilité            | 54.7 g/100g eau à 25 °C                           |

### Le dioxyde d'étain

Ou oxyde d'étain(IV), est un composé chimique de formule  $\text{SnO}_2$ . Sa forme minérale est la cassitérite, qui est le principal minerai d'étain.

**Tableau 10 : Caractéristiques et structure chimique dioxyde d'étain.**

|                  |  |
|------------------|--|
| Nom              | Oxyde d'étain                                  |
| Formule chimique | $\text{SnO}_2$                                 |
| Masse molaire    | 150,709 ± 0,008 g/mol<br>O 21,23 %, Sn 78,77 % |
| Masse volumique  | 6,95 g·cm <sup>-3</sup> à 20 °C                |
| T° fusion        | 1630 °C  |

### III .3.Principe général de la technique de dépôt

#### a)Choix de la technique de dépôt

La technique de spray pyrolyse ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des Ondes acoustiques de haute fréquence (Ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (Nuage) de tailles uniformes.

Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (Quelques dizaines de KHz).

#### b) Spray pyrolyse ultrasonique

La technique dite spray pyrolyse ultrasonique est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudre.

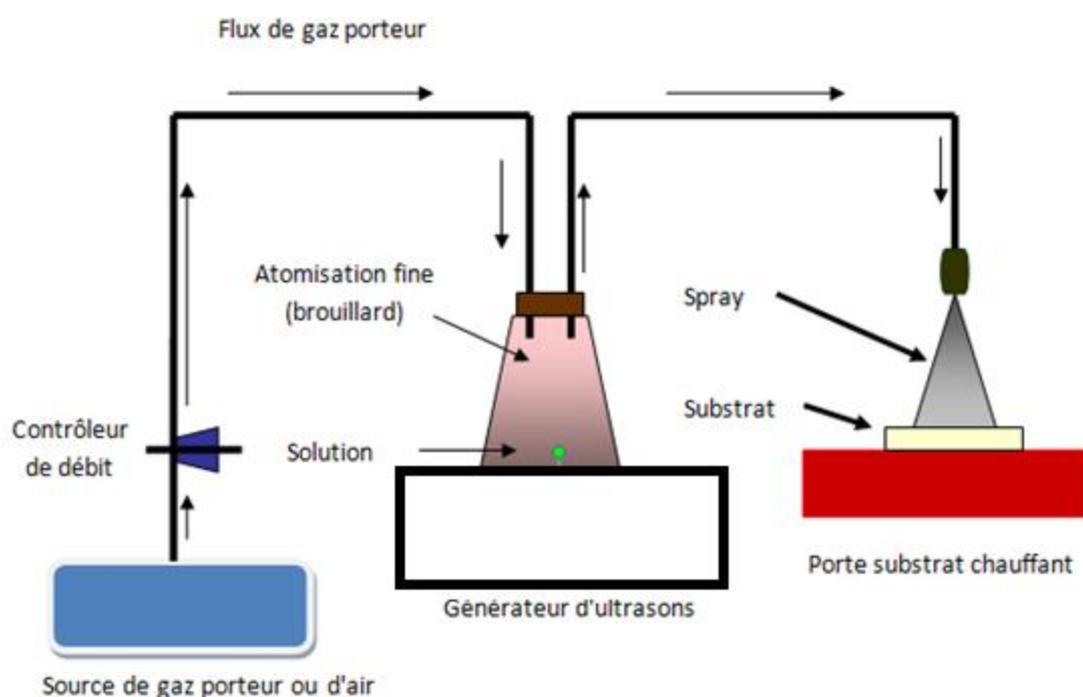
En comparant aux autres techniques de dépôt de films, La spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches

minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production des piles solaires

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure 10 présente le schéma de principe de cette technique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- Jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine de la solution électrostatique (Le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [72].



**Figure 12 : Schéma du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.**

**III .4.Méthodologie:****III .4.1. Préparation de la solution****a) Préparation de photocatalyseur**

Pour préparer la photocatalyseur, nous avons procédé à la manière suivante:

1 - Nous pesons quatre quantités de poudre chlorure d'étain (II) hydraté( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) m (Sn =3.384 g), puis mettons chaque quantité dans un bicher.

2 - Nous pesons les montants suivants :

$$m_{\text{Sr}} = D \cdot M_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{Sn}} / M_{\text{Sn}} = D \cdot 266.26 \cdot 3.384 / 225.63$$

$$m_{\text{Sr}} = D \cdot 3.998 \quad (D : \text{Pourcentage de dopage})$$

|                      |         |               |                |
|----------------------|---------|---------------|----------------|
| SnO <sub>2</sub> pur | Pur =0% | m Sn =3.384 g | m Sr =0 g      |
| SnO <sub>2</sub> -Sr | D = 3 % | m Sn =3.384 g | m Sr = 0.119 g |
| SnO <sub>2</sub> -Sr | D=6 %   | m Sn =3.384 g | m Sr =0.239 g  |
| SnO <sub>2</sub> -Sr | D=12 %  | m Sn =3.384 g | m Sr = 0.479 g |

**Tableau 11 : Préparation de photocatalyseur**

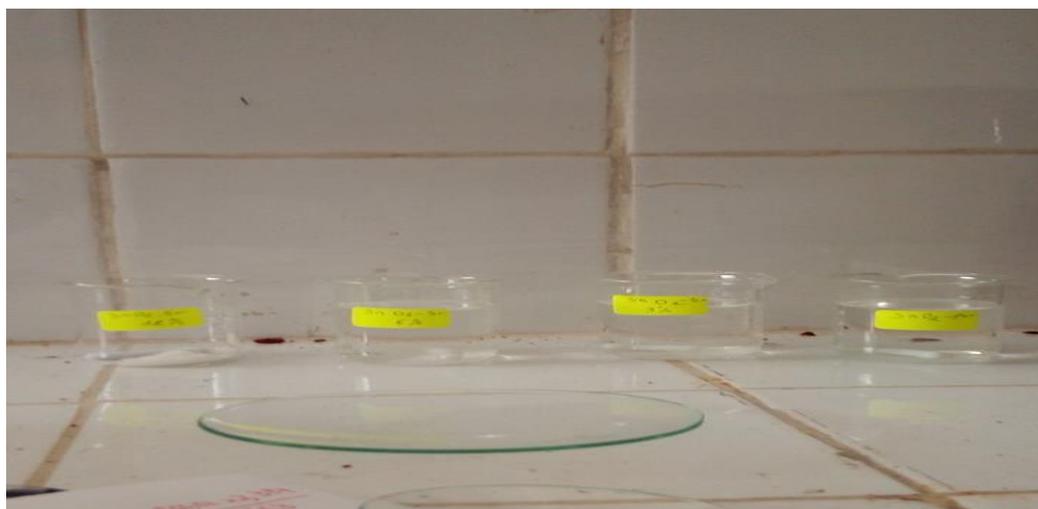
3-50 ml de d'éthanol (Formule chimique  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) pour une concentration de (0,3M) dans chaque Bécher. L'éthanol est un choix évident en raison de sa volatilité et facilite ainsi la transformation rapide de chlorure d'étain brouillard déshydraté sous forme de gouttelettes très fines

4-Le mélange obtenu a été agité à 60 ° C pendant 2 h pour donner une solution claire et homogène.



**Figure 13 : Préparation de solutions précurseurs**

5- Laisser les quatre solutions au repos.



**Figure 14 : solutions préparées**

**b) Fabrication des couches minces****1) Substrats utilisés**

Nos échantillons ont été déposés sur Trois genres de substrats différents, le verre et tube en verre et le silicium polis d'une face (100).

**Les substrats de verre :** ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques.

**Les substrats de silicium (monocristallin) :** ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge, XRD et spectroscopie Raman et la microscopie.

**Les tubes de verre :** ont été utilisés pour l'expérience de photo catalyse (La technique de pyrolyse par ultrason est le meilleur choix pour déposer des films minces sur ce type de substrat par rapport aux autres méthodes de dépôt)

**2) Réactions chimiques sur le substrat**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (450°C), la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat.

Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

La buse de pulvérisation est positionnée horizontalement à l'entrée du tube de verre. Le temps de dépôt complet a été fixé pendant 1 h (la durée de pulvérisation est de 15 s et la pause entre les deux pulvérisations successives est de 2 min) et la température du substrat a été déterminée 450 ° C. Des couches minces de SnO<sub>2</sub> ont été cultivées à l'intérieur d'un tube de verre [72].

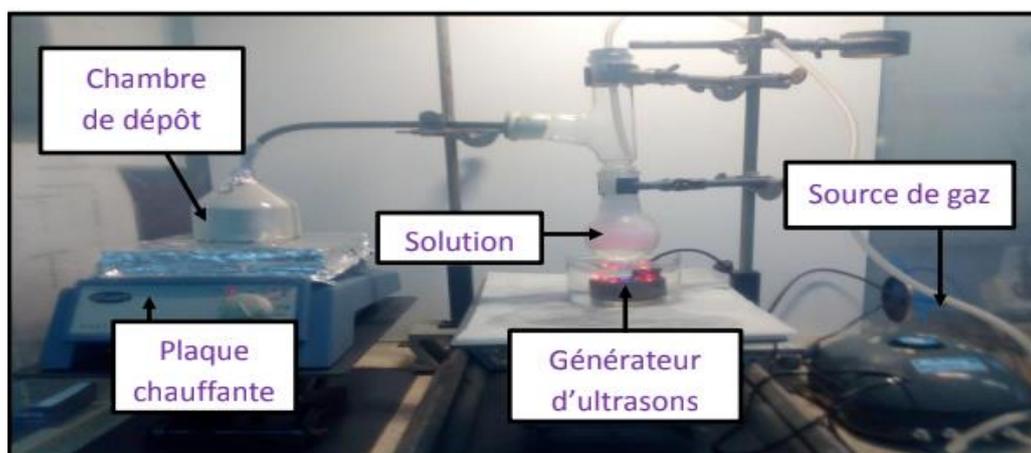


Figure 15 : Dispositif de la technique Spray pyrolyse ultrasonique.

### c) Préparation du bleu de méthyle

On met 0.005 g de Bleu de Méthyle (Poudre) dans un litre (1L) de L'eau distillée sous agitation pendant 20 min.

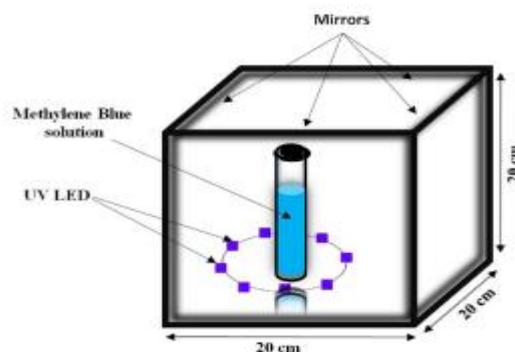
## III .4.2. Technique de dégradation du Bleu de méthylène

A cette étape, nous expliquerons la méthode de travail expérimental, qui se déroulera en quatre étapes

### a) Dégradation du (BM) par Photocatalyse

L'essai de photo dégradation effectué dans un réacteur contenant huit sources de lumière UV à LED (Lumière UVA, typiquement 340–400 nm, 7 W) comme indiqué sur la Fig16.

En met la solution préparée du Bleu de Méthylène dans les quatre tube (0%, 3% ,6% ,12%) (15 ml) dans le réacteur pendant 4 heures.



**Figure 16 : Station de la photocatalyse**

**b) Dégradation du (BM) par les ultrasons (Sonolyse)**

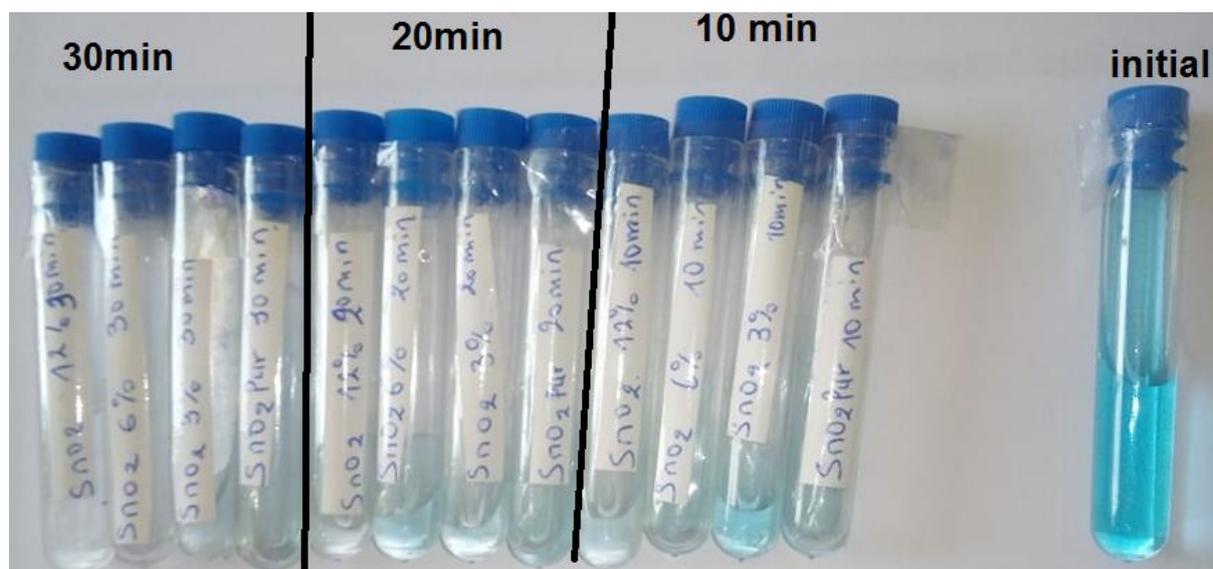
Nous mettons la solution préparée du Bleu de Méthylène (15 ml) dans cinq tubes à essai sous l'effet des fréquences ultrasonores puis on fait des prélèvements en fonction du temps (5min, 10min, 20min, 30min, 40min)

**c) Dégradation du (BM) par les ultrasons+ultraviolets (Sonolyse + Photolyse)**

Même expérience précédente en ajoutant des irradiations ultraviolettes.

**d) Dégradation du(BM) par couplage des US avec UV en présence de SnO<sub>2</sub>(Sonolyse + Photocatalyse)**

On met la solution préparée du Bleu de Méthylène (15 ml) dans quatre tubes à essai qui contiennent du SnO<sub>2</sub> dopé Sr (0%, 3%, 6%, 12%). Les échantillons sont mis dans le réacteur (Ultrasons+ Ultraviolets) pour une durée liée par la dégradation totale (La solution devient sans couleur) comme indiqué dans la figure 16.



**Figure 17 : Couplage des US avec UV en présence de SnO<sub>2</sub> pur et dopé Sr 3%at.%, 6at%,12at%)**

#### IV.6. Méthodes d'analyses

Nous présentons dans cette partie les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches et la solution du bleu de méthyle.

##### a) Spectrophotométrie UV-visible

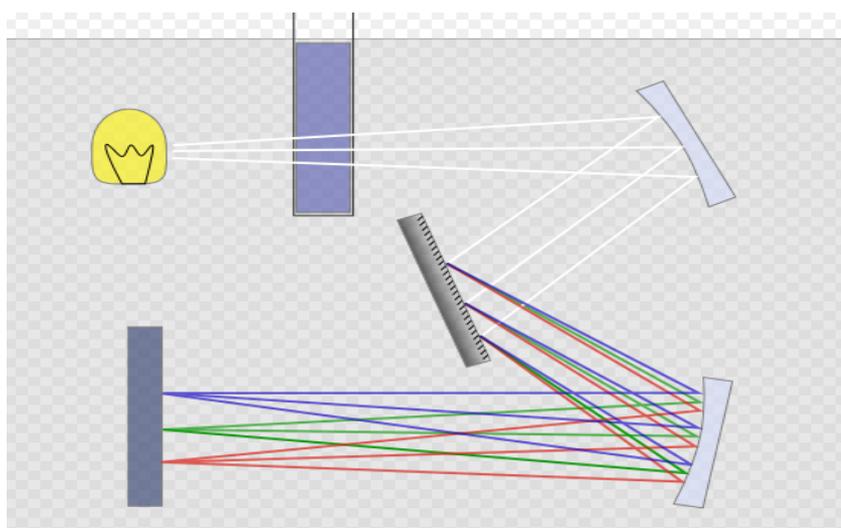
La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou proche infrarouge (750 nm - 1400 nm).

Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s).

Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

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

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité[73].



**Figure 18 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique**

### **b) Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un

échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins [74].

### c) Spectroscopie Raman

(Ou spectrométrie Raman) et la micro spectroscopie Raman sont des méthodes non destructives d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du milieu, par la spectroscopie.

Cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Les deux permettent d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule, mais les règles de sélection pour les deux spectroscopies peuvent être différentes selon la symétrie moléculaire. Aux molécules avec un centre de symétrie, aucun mode vibrationnel n'est observable à la fois aux deux spectroscopies. Certains modes sont actifs au Raman seulement et d'autres à l'infrarouge seulement. Par exemple le dioxyde de carbone, une molécule linéaire symétrique, a une seule bande vibrationnelle observée au Raman à  $1388\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation symétrique (ou en phase) des deux liaisons, et deux bandes vibrationnelles à l'infrarouge à  $2349\text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement à l'élongation antisymétrique (ou hors phase) et la déformation de l'angle de liaison [75].



**Figure 19 : spectroscopie Raman**

#### **d) Microscopie à Force Atomique (AFM)**

La microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy), inventée en 1986 par les chercheurs d'IBM Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber (figure 1), est un type de microscopie à sonde locale à très haute résolution. Son précurseur, le microscope à effet tunnel (ou STM pour Scanning Tunneling Microscopy), inventé en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, fut récompensé par le prix Nobel de physique en 1986.

L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde constituée d'une pointe fine, ce qui constitue sa différence principale avec les microscopes usuels et en fait un outil remarquable pour l'observation d'objets à très petite échelle. Depuis leur développement au cours du 17<sup>ème</sup> siècle, les microscopes optiques ont bénéficié des avancées technologiques en matière notamment de fabrication de lentilles afin de repousser toujours plus loin les limites de l'observation à petite échelle. L'observation directe des objets grâce à la lumière fait la force principale de la microscopie optique, mais c'est également sa plus grande faiblesse. À l'échelle où les objets atteignent une taille proche de la longueur

d'onde de la lumière incidente apparaissent des phénomènes de diffraction qui rendent l'observation de détails de moins de quelques centaines de nanomètres difficile.

En n'utilisant pas la lumière comme moyen direct d'observation, l'AFM permet de s'affranchir des limites posées par la diffraction et d'avoir accès à un niveau de détail jusqu'alors inégalé. Cette technique connaît un franc succès depuis son développement, et notamment auprès des chimistes. Le nombre de publications sur le sujet a connu un essor phénoménal dans les années 2000 et continue toujours d'augmenter [76].

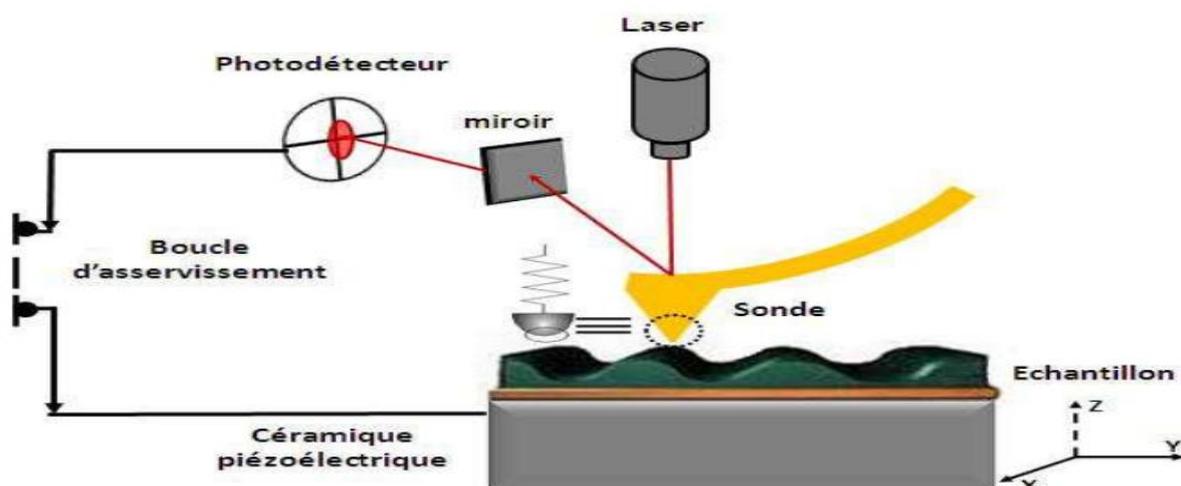


Figure 20 : Microscopie électronique à balayage (MEB)

**Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons illustré les principales étapes de mises en œuvre des expériences ainsi les matériels utilisés et les techniques et méthodes d'analyse et de caractérisation.

### IV.1.Introduction :

Notre travail porte sur la dégradation du Bleu de Méthylène, par les procédés d'oxydation avancée suivants : UV/SnO<sub>2</sub>, US seul, US/UV / SnO<sub>2</sub>, US.

Elle a été suivie par spectrophotométrie UV -Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement.

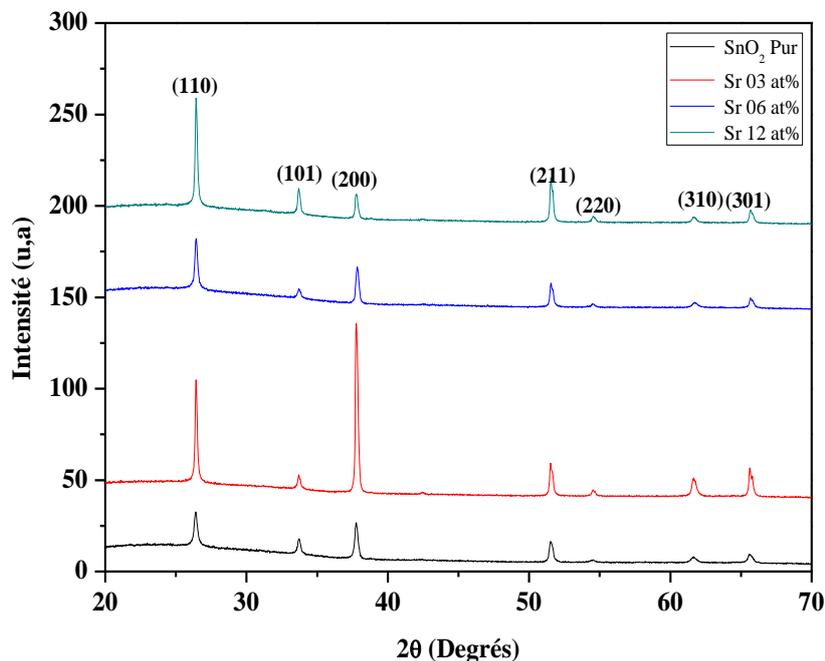
### IV.2.Propriétés du SnO<sub>2</sub> en couche mince

Nous présentons dans ce contexte les résultats et leurs analyses notamment la caractérisation structurale, morphologique, et optique par DRX, Raman, AFM et UV-Visible respectivement pour les couches minces de SnO<sub>2</sub> pur et dopé par Strontium déposées par spray pyrolyse ultrasonique.

#### a)Diffraction des rayons X

La confrontation des données aux références du fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (fiche N°46-1088) a permis de confirmer la structure cassitérite (Rutile Tétraгонаle) de nos couches minces.

La figure 21 représente les spectres de diffraction X obtenus à partir des couches minces de SnO<sub>2</sub> pures et dopées par le Strontium (Sr) aux différents taux de dopage (3 at%, 6at % et 12 at%) à une température de 450 °C. On peut voir que tous les spectres présentent les pics à :  $2\theta = 26.5^\circ$ ,  $2\theta = 33.8^\circ$ ,  $2\theta = 37.8^\circ$ ,  $2\theta = 51.6^\circ$ ,  $2\theta = 54.6^\circ$ ,  $2\theta = 61.7^\circ$ ,  $2\theta = 65.8^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (220), (310) et à (301) de la structure de type rutile du SnO<sub>2</sub>. La présence de tous ces pics confirment le caractère poly cristallin du matériau. (Les grains sont orientés selon différentes directions cristallographiques).



**Figure 21 : Spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons de SnO<sub>2</sub> : Sr.**

Le tableau 12 regroupe les paramètres de maille  $a$ ,  $c$ , les indices  $(hkl)$ , les largeurs à mi-hauteur et la taille des grains du SnO<sub>2</sub> pur et dopé au Strontium. Le paramètre de maille de l'oxyde d'étain pur est en bon accord avec la valeur citée dans la fiche ASTM (N° 77-448). On remarque d'après le tableau qu'il n'y a pas une relation proportionnelle entre le paramètre de maille et la concentration du Strontium dans le SnO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats de la littérature.

### La taille des grains :

La taille moyenne des grains peut être déterminée à partir de la relation de D. Scherrer [77] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec  $\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X ( $\lambda=1.5418\text{Å}$ ).

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic principal en radian.

$\theta$  : Angle de diffraction.

Tableau 12 : Paramètres structuraux du SnO<sub>2</sub> pur et dopé par Strontium

| Échantillons                     | a (Å)  | c (Å)  | 2θ (°) | hkl | Largeur à mi-hauteur (°) | Taille des grains (nm) | Taille moyenne des grains (nm) |
|----------------------------------|--------|--------|--------|-----|--------------------------|------------------------|--------------------------------|
| SnO <sub>2</sub> Pur             | 4.7456 | 3.193  | 26.51  | 110 | 0.3331                   | 24.51                  | 24.25                          |
|                                  |        |        | 33.83  | 101 | 0.2879                   | 28.85                  |                                |
|                                  |        |        | 37.88  | 200 | 0.2927                   | 28.71                  |                                |
| SnO <sub>2</sub> -Sr<br>3 at. %  | 4.7373 | 3.1864 | 26.54  | 110 | 0.1920                   | 42.53                  | 31.47                          |
|                                  |        |        | 33.82  | 101 | 0.2622                   | 31.68                  |                                |
|                                  |        |        | 37.90  | 200 | 0.2237                   | 37.56                  |                                |
| SnO <sub>2</sub> -Sr<br>6 at. %  | 4.7456 | 3.1930 | 26.54  | 110 | 0.2659                   | 30.72                  | 26.427                         |
|                                  |        |        | 33.83  | 101 | 0.3223                   | 25.78                  |                                |
|                                  |        |        | 37.95  | 200 | 0.2591                   | 32.44                  |                                |
| SnO <sub>2</sub> -Sr<br>12 at. % | 4.7365 | 3.2010 | 26.55  | 110 | 0.2070                   | 39.45                  | 32.10                          |
|                                  |        |        | 33.82  | 101 | 0.2277                   | 36.48                  |                                |
|                                  |        |        | 37.89  | 200 | 0.2446                   | 34.35                  |                                |

La taille des grains calculée est présentée dans le tableau précédent, on peut voir qu'il n'y a pas une proportionnalité soit directe ou inverse entre l'augmentation de la concentration du dopant et la taille des grains

#### b) Spectroscopie de diffusion Raman :

La maille élémentaire du SnO<sub>2</sub> contient deux atomes d'étains et quatre atomes d'oxygène donnant un total de 18 branches de modes de vibrations dans la première zone de Brillouin. Le mode de vibration normale au centre de la zone de Brillouin est donné par :

$$C = 1A_{1g} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 1E_g + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u$$

Les trois modes non dégénérés A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> et un doublé dégénéré E<sub>g</sub> sont active en Raman. Les quatre modes Raman apparaissent dans le système tétragonale du SnO<sub>2</sub> sont dues

à la vibration de l'atome d'oxygène autour des atomes de Sn, avec les modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  apparaissant du fait de la vibration de l'atome d'oxygène avec le plan perpendiculaire à l'axe  $c$ , par ailleurs  $E_g$  est due à la vibration dans la direction de l'axe  $c$ . Le  $A_{2u}$  et le triplement dégénéré,  $E_u$  sont actifs uniquement en infrarouge par ce que ces modes développent un changement dans le moment dipolaire, et les deux modes de  $A_{2g}$  et  $B_{1u}$  sont des modes silencieux. Un mode  $A_{2u}$  et deux modes  $E_u$  sont des modes acoustiques [78].

Nous avons représenté sur la figure 22 les spectres Raman de nos films minces de  $\text{SnO}_2$  dopé Strontium. Tous les spectres Raman de nos films minces nanostructures présentent à la première vue le pic typique  $A_{1g}$  attribué au  $\text{SnO}_2$  de structure rutile que ce soit dans le cas de couches minces ou en massifs. En outre, tous les échantillons dopés, même à de faibles taux de dopage, montrent des modes de vibration supplémentaires centrés à  $242 \text{ cm}^{-1}$  et  $283 \text{ cm}^{-1}$ , non observés dans les échantillons purs. On peut dire que ces modes inactifs présents dans les échantillons dopés proviennent du désordre causé par l'incorporation du Strontium dans la structure de  $\text{SnO}_2$ .

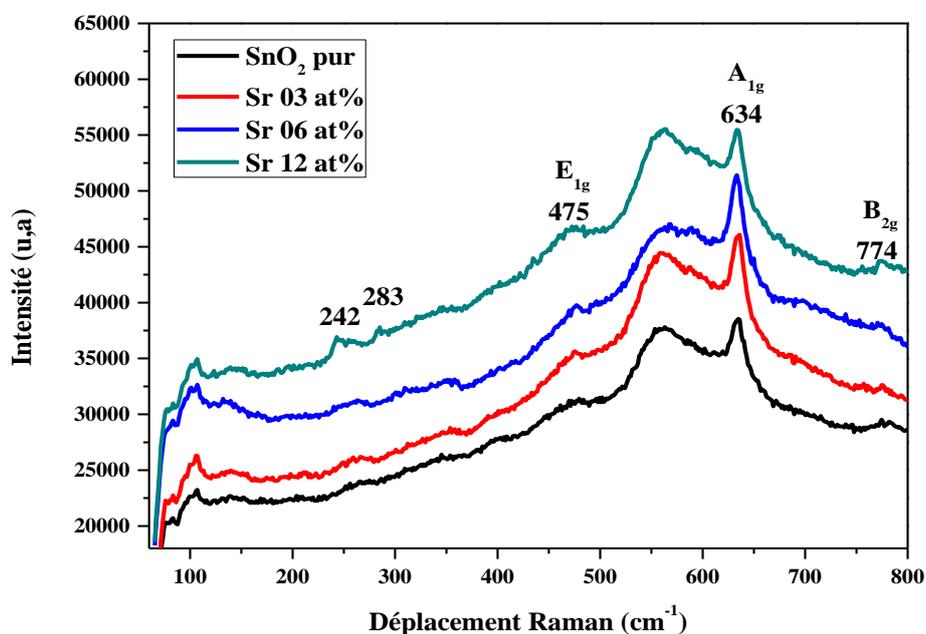
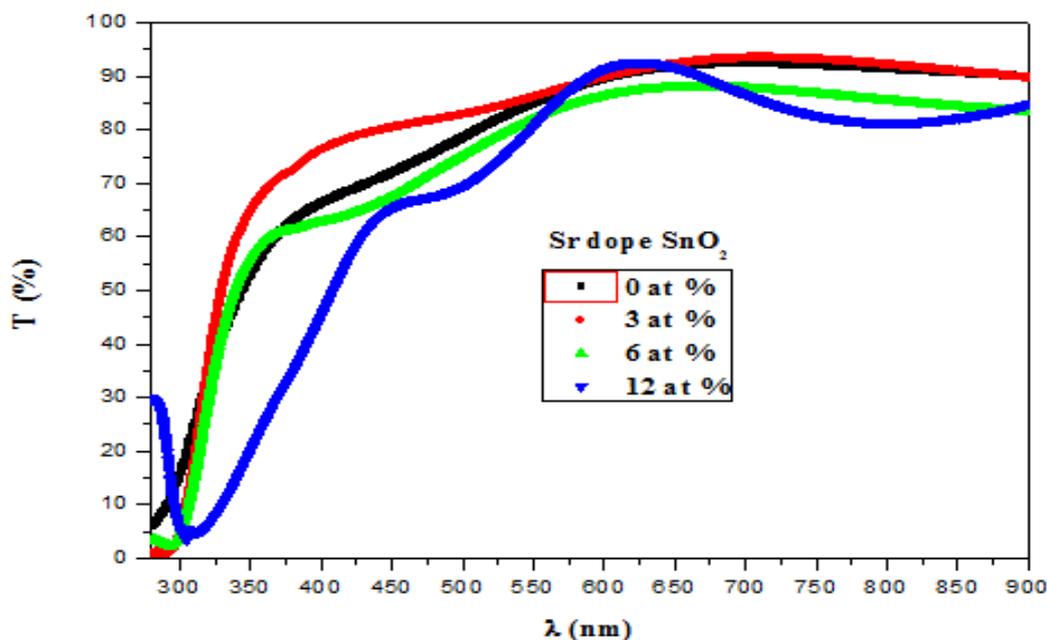


Figure 22 : Spectres Raman de nos échantillons  $\text{SnO}_2$ -Sr.

### c) Mesures optique :

Les spectres de transmission optique ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. La figure 23 représente les courbes de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Sr en fonction de la longueur d'onde.



**Figure 23 : Transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Sr.**

On observe que la transparence moyenne dans le domaine visible est d'environ 85%, cela indique la bonne qualité de nos couches en termes d'oxydes transparents. Une forte absorption se manifeste dans la région du domaine Ultraviolet. On peut voir aussi que la transmission moyenne décroît avec l'augmentation du contenu en Strontium dans la matrice SnO<sub>2</sub>. [79]

#### ❖ Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue, telle que  $T$  est la transmission ou la transmittance,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film,  $d$  est l'épaisseur de film.

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d}$$

Si on exprime la transmission  $T$  en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right)$$

$d$  : l'épaisseur du revêtement.

$T$  : la transmittance.

$\alpha$  : le coefficient d'absorption de la couche.

Et si on exprime la transmission  $T$  en (%) et la réflexion  $R$  (%),  $\alpha$  est exprimée par l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

#### ❖ Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un gap direct tel que celui du  $\text{SnO}_2$ ,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [80.81]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

$A$  : constant.

$E_g(\text{eV})$  : gap optique.

$h\nu (\text{eV})$  : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  (sachant que :  $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda}$ ) et que l'on extrapole la partie linéaire de

$(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des énergies, on obtient la valeur de  $E_g$  (figure 24) :

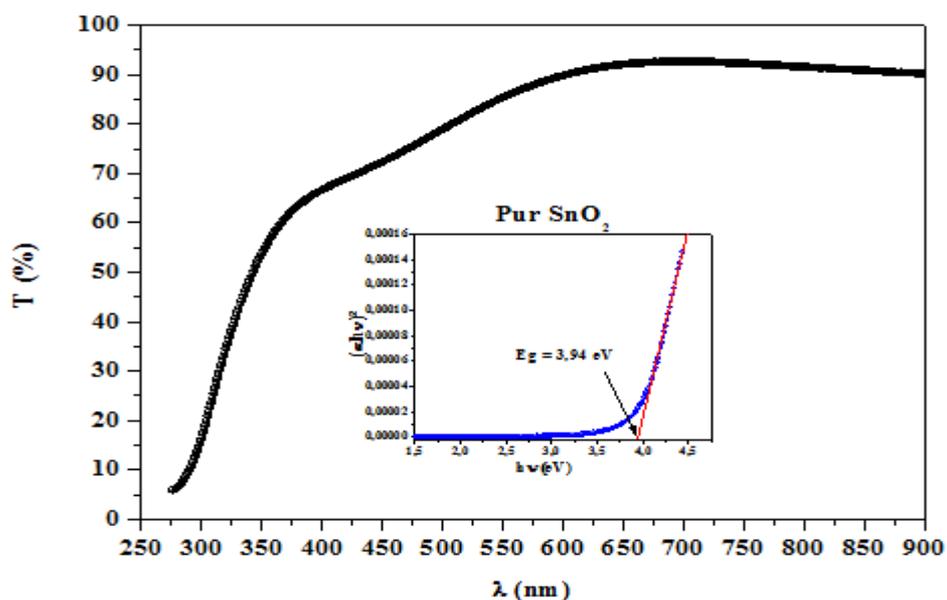


Figure 24 : Énergie de gap du  $\text{SnO}_2$  pur

La valeur du gap optique pour le  $\text{SnO}_2$  pur est égale à 3.94 eV puis passe par un maximum de 4.05 eV pour le  $\text{SnO}_2$  dopé Sr 3 at% et puis diminue avec le taux de dopage pour le  $\text{SnO}_2$  dopé au Strontium 6 at.% ( $E_g = 3.97$  eV) et 12 at.% ( $E_g = 3.51$  eV). Cette variation est représentée dans la figure 25.

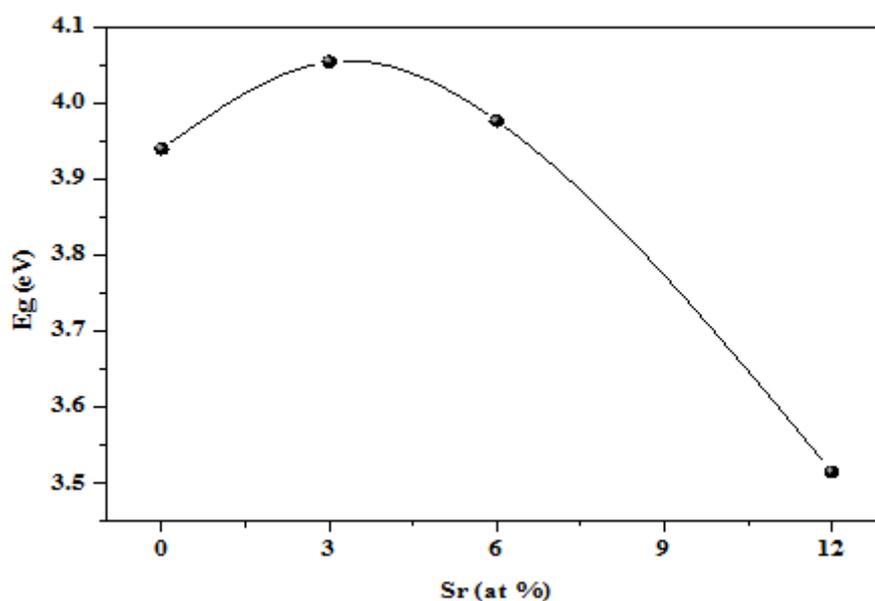
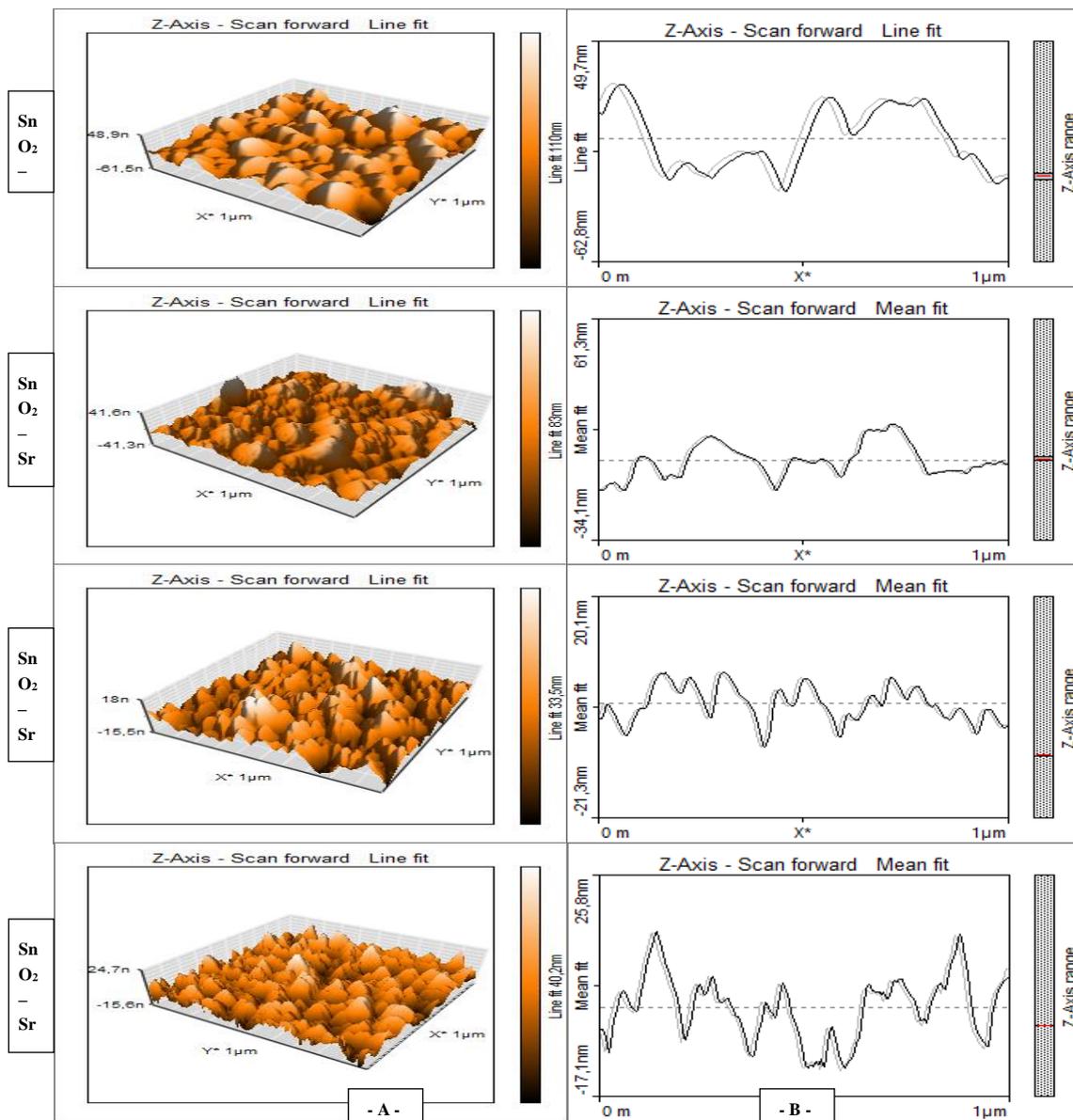


Figure 25 : Variation de l'énergie de gap du  $\text{SnO}_2$  pur et dopé Sr

**d) Morphologie des surfaces (AFM)**

L'étude morphologique des surfaces des échantillons est faite par microscopie à force atomique (AFM). La morphologie de surface a été examinée en mode tapping en utilisant un appareil Topométrie TMX 2000 Exploiter AFM. La figure 26 représente les images AFM de nos couches qui permet de faire l'accès à la morphologie surfacique de nos couches. Elles sont toutes composées de grains ayant une forme sphéroïdale et se diffèrent d'une concentration à une autre. La rugosité (Ra) a aussi été mise en évidence de ces images. Nous observons que la rugosité augmente avec la concentration de dopage en Srontium.



**Figure 26: A- Topographie de la microscopie AFM en 3D du SnO<sub>2</sub> pur et dopés Sr  
B- Profil de la rugosité de la surface des films**

### IV.3.Dégradation du Bleu de méthylène

#### a)Photocatalyse : (UV + SnO<sub>2</sub> pur et dopé Sr)

Dans cette étape, on a irradié la solution du Bleu de méthylène par une lumière ultraviolette (UV). Le BM est posé à l'intérieur du tube contenant une couche mince du SnO<sub>2</sub> pur et dopé Sr avec des taux de dopage différents pendant quatre heures. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure27 et la figure28représente le rendement de la dégradation du (BM)

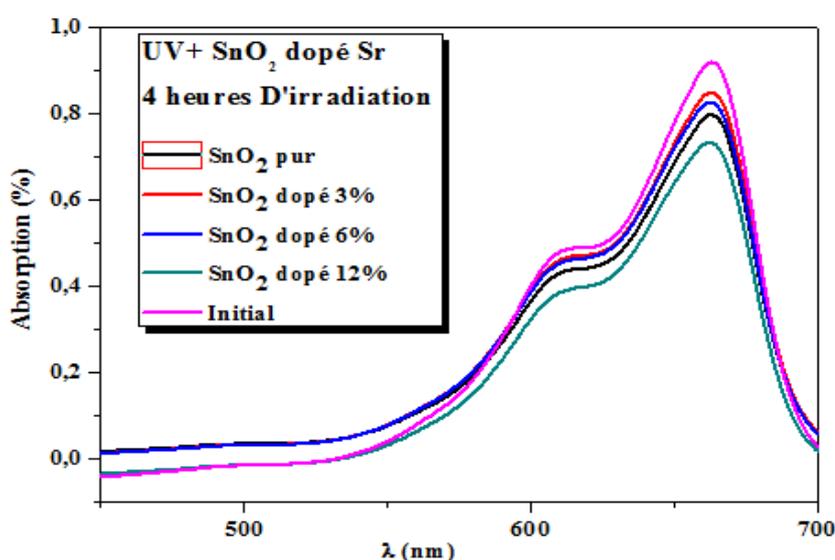


Figure27 : Dégradation de (BM) par irradiations UV SnO<sub>2</sub> dope Sr

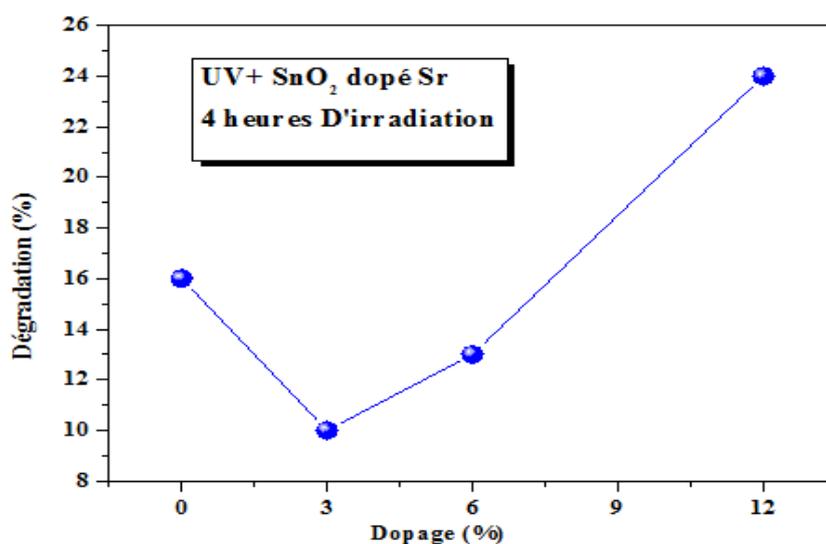


Figure28: Rendement de la dégradation par Photocatalyse (SnO<sub>2</sub> + UV)

Dans l'ensemble, la dégradation était faible pour tous les échantillons en tenant compte la durée importante de l'irradiation. Un maximum de dégradation de 24% après quatre heures est enregistré dans le tube du SnO<sub>2</sub>-Sr 12at%. La deuxième observation est que le SnO<sub>2</sub> pur donne de bon résultat par rapport au SnO<sub>2</sub>-Sr 3 et 6 at.%.

Le rendement de dégradation était faible, ce qui nous a conduits à penser aux autres processus pour tenter d'augmenter le taux et l'efficacité. Alors on a utilisé la Sonolyse par un générateur d'ultrasons comme un autre processus d'oxydation avancé.

### b) Sonolyse :

Parmi les méthodes utilisées dans la dégradation du bleu de méthylène, les ultrasons qui sont basés sur le principe de cavitation acoustiques responsable de la dégradation des molécules organiques. Nous avons essayé Dans cette étude, de vérifier l'efficacité des ultrasons sur la dégradation du bleu de méthylène.

Des ondes ultrasonores ont été appliquées sur la solution du (BM) de concentration 0.05g/l. Les résultats de l'absorption de la solution sont représentés sur la figure 29 Le rendement de la dégradation est calculé et représenté dans et la figure 30.

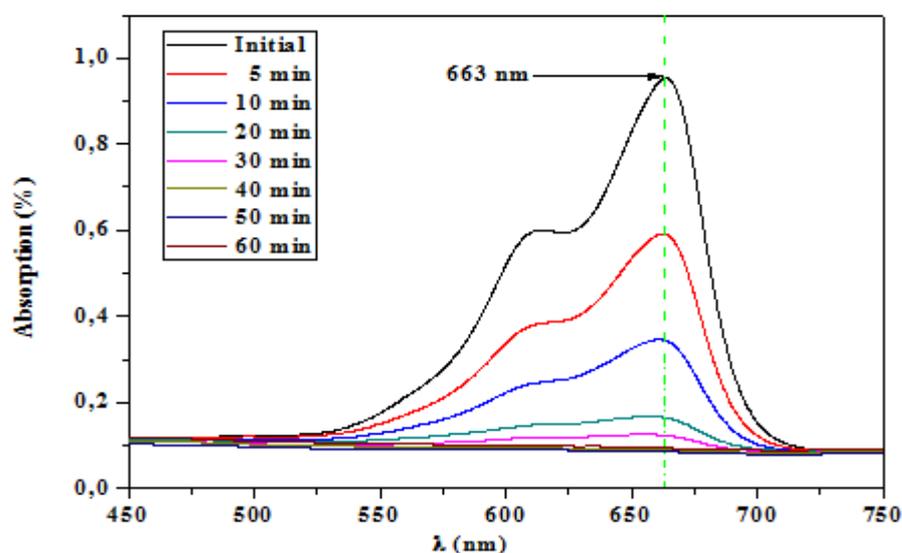
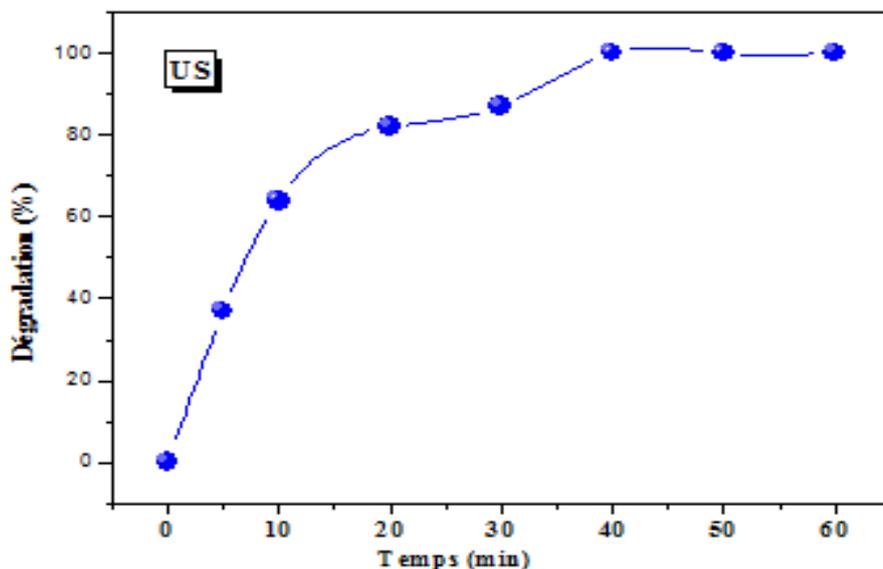


Figure 29: Dégradation du (BM) par Sonolyse



**Figure30 : Rendement de la dégradation par Sonolyse**

Les résultats obtenus ont montré que les ondes ultrasonores ont un rôle très important sur la dégradation du BM. Une dégradation complète est enregistrée après 40 minutes. En comparant ce résultat avec le résultat de la photocatalyse, on remarque qu'il y a une grande différence entre les deux processus. De ce fait on peut dire les ondes ultrasonores ont un effet évident sur la dégradation de la matière organique. Cette technique est considérée comme l'une des techniques les plus efficaces pour dégrader le Bleu de Méthylène.

Tenant compte les résultats précédents, on a pensé de faire une combinaison entre les deux processus pour avoir un bon rendement soit coté taux de dégradation soit la durée de dégradation.

### **c) Photolyse + Sonolyse**

Dans cette partie, on a combiné les deux processus ensemble (Photolyse + Sonolyse). C'est-à-dire l'irradiation est faite par des rayonnements UV avec des fréquences ultrasonores. Les résultats obtenus de l'absorption du Bleu de méthylène sont représentés sur la figure31 et la figure 32 illustre le rendement de dégradation.

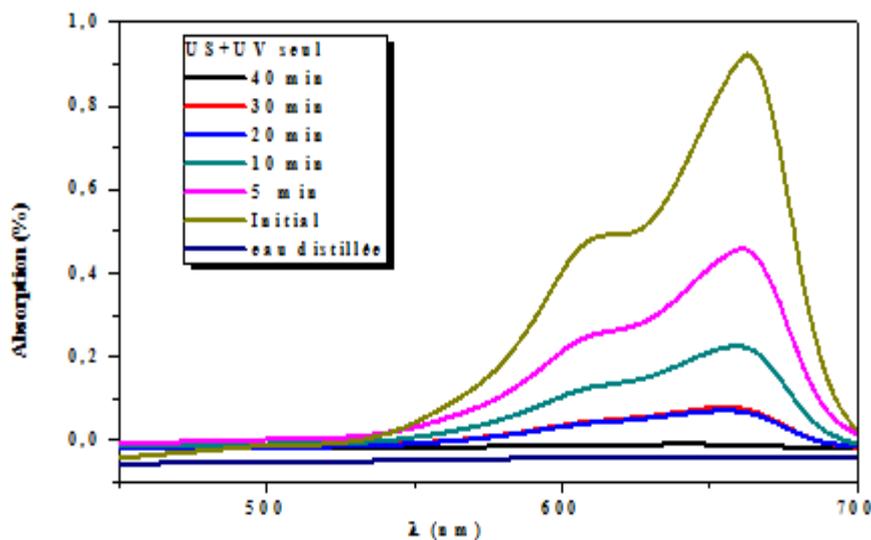


Figure 31 : Dégradation du (BM) par Photolyse + Sonolyse

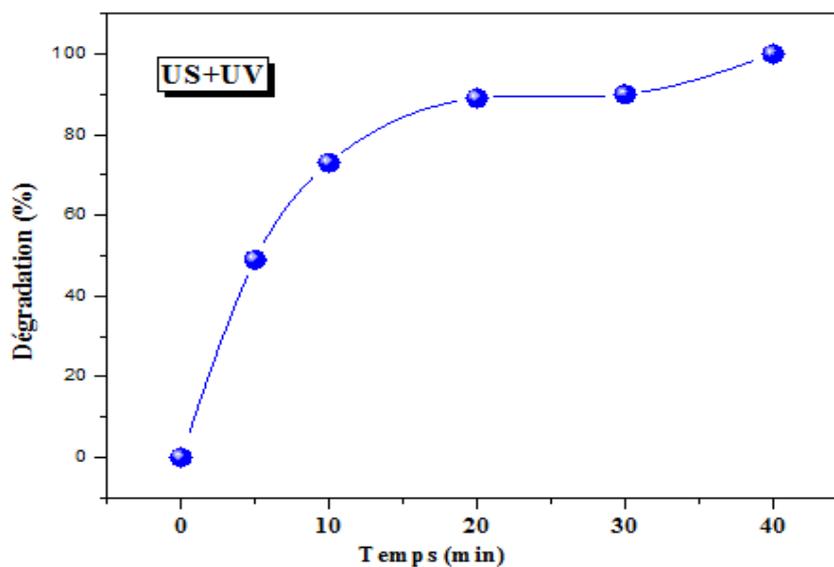


Figure 32 : Rendement de la dégradation par Photolyse + Sonolyse

On remarque que l'effet de l'ultraviolet devant les fréquences ultrasonores sur la dégradation du bleu de méthylène est négligeable. La durée de la dégradation totale est de 40 minutes qui est la même durée avec l'utilisation de la sonolyse.

En comparant les résultats de la sonolyse et la combinaison (Photolyse + Sonolyse), On remarque pour la sonolyse qu'au bout de cinq minutes, le rendement était de 37%.us, par

contre, pour la deuxième avec la même durée de 5 minutes le rendement atteint 50%. On peut conclure que les ondes ultraviolettes ont une efficacité supplémentaire pour la dégradation de la matière organique.

Nous avons conclu que la combinaison des deux méthodes a permis d'obtenir de meilleurs résultats en termes d'efficacité, de dégradation, ce qui est l'un des objectifs de cette étude.

Pour continuer notre travail dans la bonne voie ; on a essayé de combiner la sonolyse avec la photocatalyse afin de voir l'effet des ultrasons sur le rendement de la couche mince du photocatalyseur.

#### d) Sonolyse + Photocatalyse (US + UV + SnO<sub>2</sub> pur et dopé Sr)

Dans cette étude, une combinaison totale est faite ; Sonolyse + Photocatalyse afin d'améliorer le rendement de la dégradation. L'étude était faite sur des durées différentes commençant par 10 min avec un pas de 10 min. Les résultats de l'absorption sont représentés sur les figures 33, 35, 37 et les figures 34, 36, 38 présentent le rendement de dégradation du Bleu de Méthylène après 10, 20 et 30 min.

- **10 minutes**

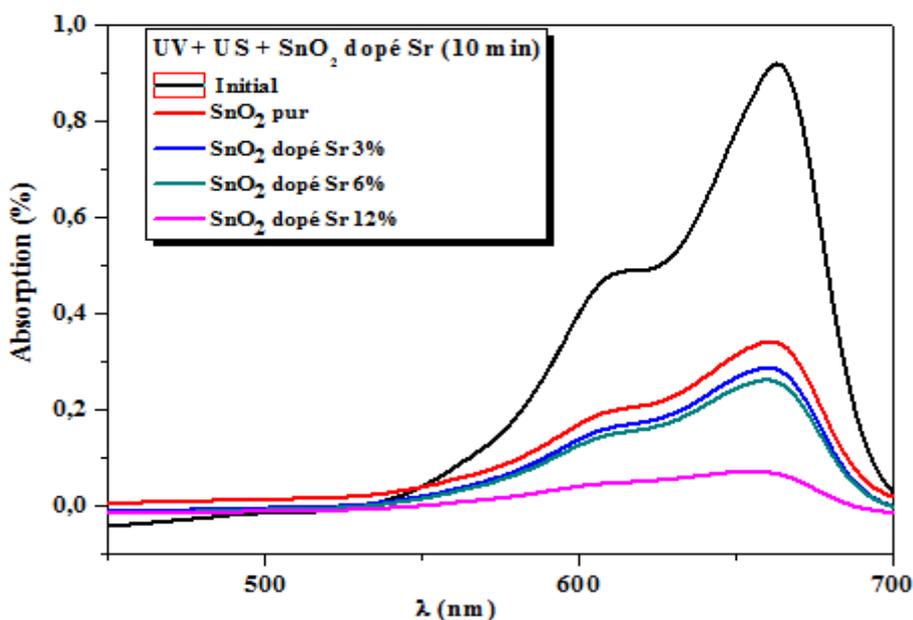


Figure 33. Dégradation du (BM) par Sonolyse + Photocatalyse après 10 min

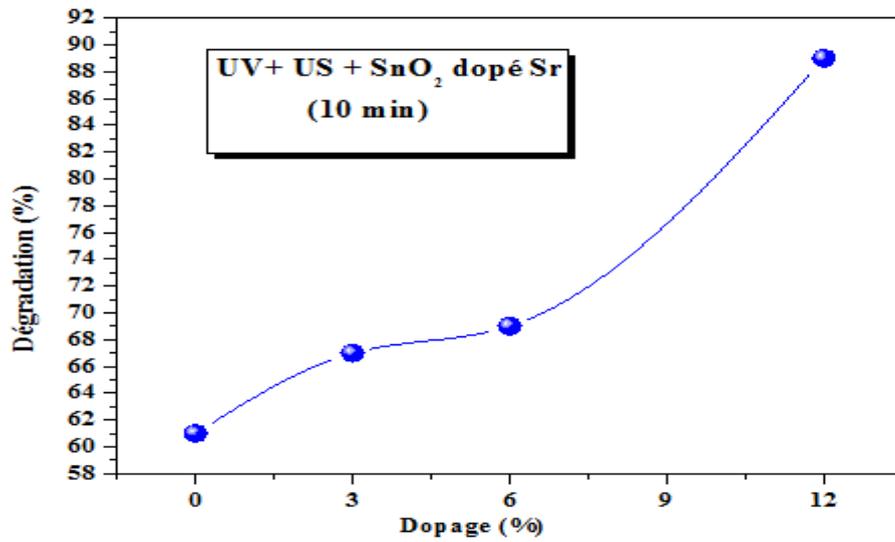


Figure 34: Rendement de la dégradation par Sonolyse + Photocatalyse (10 min)

• 20 minutes

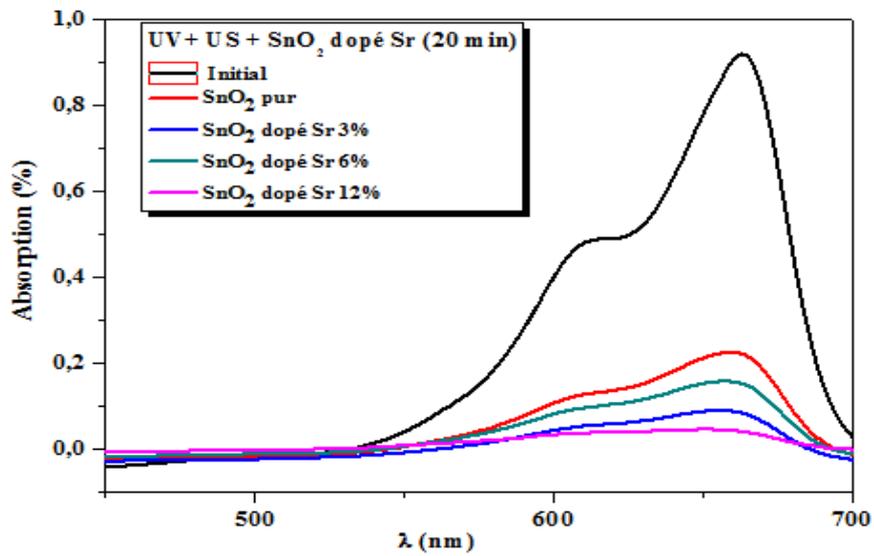


Figure 35 : Dégradation du (BM) par Sonolyse + Photocatalyse après 20 min

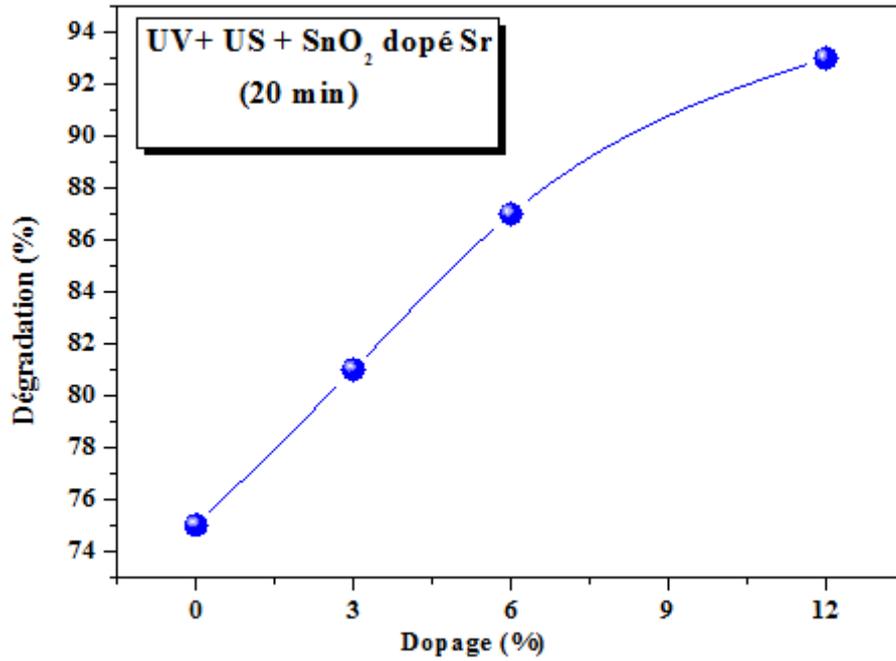


Figure 36 : Rendement de la dégradation par Sonolyse + Photocatalyse (20 min)

• 30 minutes

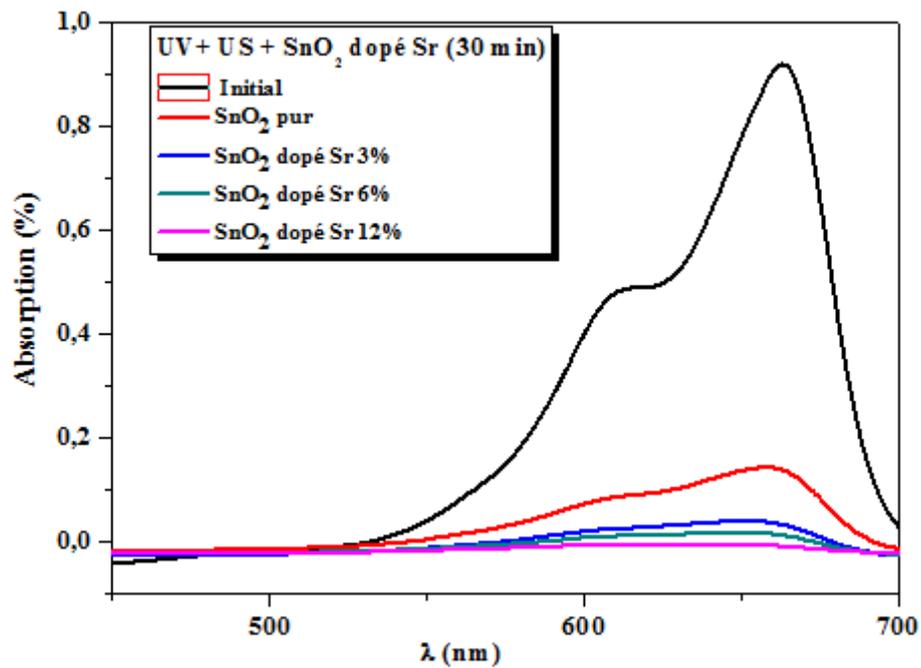
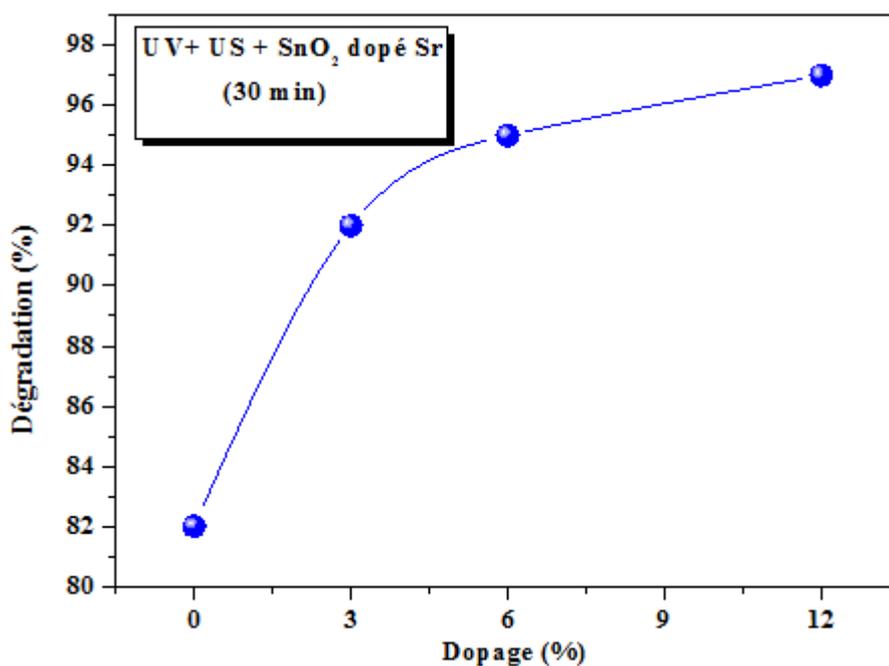


Figure 37 : Dégradation du (BM) par Sonolyse + Photocatalyse après 30 min



**Figure 38 : Rendement de la dégradation par Sonolyse + Photocatalyse (30 min)**

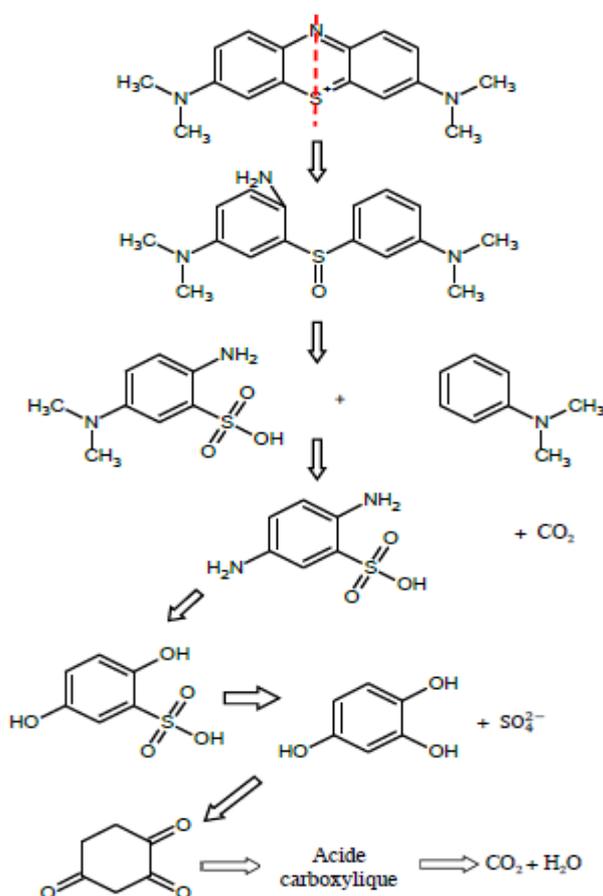
D'après les résultats présentés sur les deux graphes précédents, on remarque un très bon rendement de dégradation du BM. Après 10 min de sonolyse avec photocatalyse, un rendement de 60 % pour le SnO<sub>2</sub> pur suivi par plus de 67 % pour le SnO<sub>2</sub>-Sr 3 at% et 6 at% et un meilleur rendement de 90 % est enregistré pour le SnO<sub>2</sub>-Sr 12 at%. Une autre remarque est que le rendement de la dégradation du Bleu de Méthylène augmente avec l'augmentation du taux de dopage, ce qui confirme que les résultats de la rugosité obtenus par AFM qui augmente en fonction du taux de dopage.

Après 20 minutes de dégradation le rendement enregistré des valeurs varient entre 74% pour le SnO<sub>2</sub> pur jusqu'à plus de 93 % pour le SnO<sub>2</sub>-Sr 12 at.%, ce qui indique l'efficacité de cette combinaison. Juste après 30 minutes presque une dégradation totale est remarquée avec le SnO<sub>2</sub>-Sr 12 at.% et une forte augmentation du SnO<sub>2</sub> dopé en le comparant avec le SnO<sub>2</sub> pur. Ce qui confirme que le dopage du SnO<sub>2</sub> par le Strontium joue un bon rôle pour la dégradation du Bleu de méthylène avec la présence des rayonnements UV et des fréquences ultrasonores.

On remarque aussi que pour le SnO<sub>2</sub>-Sr 12 at.% donne un rendement de 89% après 10 minutes, 93% après 20 minutes et 97% après 30 minutes. Ces résultats montrent que le SnO<sub>2</sub>-Sr 12 at.% est un meilleur candidat pour la dégradation du Bleu de Méthylène.

Afin de mieux comprendre le processus de la dégradation dans l'activité photocatalytique, un mécanisme de photo dégradation détaillé pour le colorant étudié sera proposé.

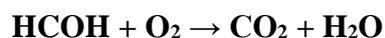
La figure 39 illustre les principales étapes des mécanismes proposés pour la dégradation du BM à partir des quels les produits intermédiaires pendant le procédé de photocatalyse peuvent être identifiés.



**Figure 39 : Mécanisme de la dégradation du colorant organique (Bleu de Méthylène).**

Au cours du processus de photocatalyse du BM, l'irradiation UV peut créer un déséquilibre de charge électronique au niveau de la liaison N=C qui provoquera son instabilité.

En outre, les radicaux  $\text{OH}\cdot$  peuvent attaquer la liaison  $\text{C-S}^+=\text{C}$  conduisant à  $\text{CS}(=\text{O})-\text{C}$ , ce qui nécessitera l'ouverture du cycle aromatique central contenant deux hétéroatomes S et N [82]. Ainsi, l'atome N se trouvant avec un doublet libre va capter des protons  $\text{H}^+$  pour former  $\text{NH}_2$ . Les groupes sulfoxyd peuvent être attaqués par les radicaux  $\text{OH}\cdot$ . Les radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  réagissent avec les  $\text{OH}\cdot$  pour former du méthanal  $\text{CH}_2\text{O}$  qui va s'oxyder son tour en produisant du  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  selon les équations suivantes :



#### IV.4. Conclusion :

Cette étude était consacrée sur l'amélioration du rendement de la dégradation du Bleu de méthylène. Plusieurs processus ont été proposés tels que la photolyse, la sonolyse, la photocatalyse et la combinaison entre la sonolyse et la photocatalyse. Les résultats obtenus montrent que le rendement le plus élevé est enregistré pour la combinaison entre la sonolyse et la photocatalyse et au même temps avec le  $\text{SnO}_2$  dopé au Strontium 12 at.%. Ces résultats encouragent les chercheurs pour utiliser cette technique avec d'autres matériaux photocatalyseurs.

## CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé au cours de la préparation de ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche intéressant la dégradation de colorants organiques, par un procédé d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène et la sonolyse; La dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses du Bleu de Méthylène avec concentration de 0.05g/L, en variant les procédés suivant : (UV+SnO<sub>2</sub> dopé Sr), (US, UV), (US), (US/UV/SnO<sub>2</sub> dope Sr)

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène par le procédé UV/SnO<sub>2</sub> dopé Sr était faible dans les quatre heures suivant l'exposition au rayonnement ultraviolet et que le meilleur résultat était pour le taux de dopage de 12 % de Strontium.

Les ondes ultrasonores nous ont donné un taux de dégradation élevé dans une durée de 40 min. Cette technique est considérée comme l'une des techniques les plus efficaces pour dégrader le Bleu de méthylène.

Le couplage ou la combinaison des deux procédés (Sonolyse + Photolyse) a donné des résultats idéaux pour la dégradation du Bleu de Méthylène, où l'élimination était totale du colorant au bout de 30 min.

Le couplage (US+UV+SnO<sub>2</sub> dopé Sr) donne de meilleur résultat avec le SnO<sub>2</sub> dopé Sr 12 at.% avec un taux de dégradation de 98% dans une durée de 30 min.

Plusieurs processus ont été proposés tels que la photolyse, la sonolyse, la photocatalyse et la combinaison entre la sonolyse et la photocatalyse. Les résultats obtenus montrent que le rendement le plus élevé est enregistré pour la combinaison entre la sonolyse et la photocatalyse et au même temps avec le SnO<sub>2</sub> dopé au Strontium 12 at%. Ces résultats encouragent les chercheurs pour utiliser cette technique avec d'autres matériaux photocatalyseurs.

## 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] **Spadaro.J.T, L. Isabelle, Renganathan.V**, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1389-1393.
- [4] **D. Memento** « technique de l'eau, technique et documentation », tome 1, P : 5, 24,25, (1989).
- [5] **N. Oubagha**, « décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques », thèse de magister, Université Mouloud Mammeri Tiziouzou, (2011).
- [6] **A. Houas, H. Lachheb, MG- Esibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M Herrmann**, «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water », *Appl.Catal, B: Environ.* 31, (2001) 145-157.
- [7] **S. A. Figueiredo, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura**, « Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies », *Water Research* 39, (2005) 4142–4152.
- [8] **K.T.Chung, G. E. Fulk and A. W. Andrews**, « Mutagenicity testing of some commonly used dyes», *Appl. Environ. Microbiol.* 42, 4 (1981) 641-648.
- [9] **J. Reungoat**, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement des effluents aqueux industriel », thèse doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [10] **N. Barka**, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », thèse doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, (2008)
- [11] **J.S. Taylor, E.P. Jacobs**, « Water treatment membrane processes» , McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.
- [12] **E. Lefebvre et B. Legube**, « Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eau de surface: effet du pH et de la concentration en substances humiques », *Wat. Res.* 24, (1990) 591-606
- [13] **H. Ratnaweena, H. Odegaard, J. Fettig**, « Coagulation with prepolymerized aluminum salts and their influence on particle and phosphorus removal », *Water Sci. Technol.*, 26, (1992), 1229–1237
- [14] **E. Riboni, M. Robert**, « Les méthodes de désinfection de l'eau », Note Technique, (2001).
- [15] **Z. Ghanem, B. Latifa, G.Ahmed, G. Khemissa** « Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dye (Yellow Cibacron FN-2R), *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste*

Management », 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), p.838-845.

- [16] **S. HAMMAMI** « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels», thèse du doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar,(2008).
- [17] **S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou**« Adsorption et photo dégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic dégradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>) », J. Mater. Environ. Sci. 4(2) (2013) 239-250
- [18] **Z. REDOUANE SALAH** « élimination d'un polluant organique par photo dégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène »,thèse de Magister, Université Mentouri De Constantine,(2010).
- [19] **R. TAFER** « photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques(Cas d'un colorant azoïque) », Thèse de Magister, Université Mentouri – Constantine, (2007).
- [20] **L. ZIDANI** « étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés », thèse de magister, Université De Batna.
- [21] **N. BARKA** « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir,(2008).
- [22] **S. MOUMENINE** « élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant », thèse de magister, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen,(2011).
- [23] **F.HARRLEKAS** « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimique ou biologique pour le traitement des l'industrie de textile », thèse de doctorat, Institut national polytechnique de lorraine,(2008).
- [24] **N.BOUANIMBA** « modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse »,thèse de magister, Université Mentouri – Constantine, (2009).
- [25] **FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO** : Caractérisation d'un Colorant Naturel; Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc (2006)
- [26] **T. M. Wilson**« On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin» American Journal of Physiology 19 (1907) 647-670
- [27] **P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev**«Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution» SpectrochimicaActa Part A 64 (2006) 693–697.
- [28] **J. Cenens, R. A. Schoonheydt**« Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite,

- laponite b, and barasym in aqueous suspension» *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224.
- [29] **T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey**« The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates» *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [30] **R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa**« Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue» Thieme (2006)
- [31] **F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan**« Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma» *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [32] **P. F. Gordon et al:** «Organic Chemistry in Colour Classification and Synthesis of Dyes» Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987)
- [33] **K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri**« Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction» *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57– 71.
- [34] **Mohd. Rafatullah, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad**« Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents» A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [35] **Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman**« Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [36] **V. S. Sukumaran, A. Ramalingam**« Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue» *Journal of Quantum Information Science* 1 (2011) 69-72.
- [37] **P. Barriot, V. Danel** « Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons » S.A. 2ème édition (1999)
- [38] **H. E. MARR III, J. M. STEWART**« The crystal structure of methylene blue» *Chemical Communications* (1971) 131.
- [39] **H. E. MARR III, J. M. STEWART**« The crystal structure of methylene blue» *Chemical Communications* (1971) 131.
- [40] **J. J. Lefrère; Transfusion sanguine**« Une approche sécuritaire » Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [41] **K. Gobi, M. D. Mashitah, V. M. Vadivelu**« Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies» *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246-1252
- [42] **L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari**« Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials» *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.

- [43] **G.CRINI; P-M. BADOT;N. MORIN-CRINI; G.TORRI**« les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués» presse universitaire de Franche-Comté, France (2007)
- [44] **BOUAFIA Souad**«Dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton» UniversitéSaadDahlab, Belida (2010)
- [45] **R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta**« Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery» *CatalysisToday* 53 (1999) 51–59
- [46] **Mohamed Chakib EDELAHI** «Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées» Thèse de doctorat Université de Marne-La-Vallée , France (2004)
- [47] **N. X. Li, C.Nic, C. Yaoa, Z. Chend** « Development of attapulgite/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanocomposite as catalyst for the degradation of methylene blue» *Applied Catalysis B: Environmental* 117– 118 (2012) 118– 124.
- [48] **J. Zhang, F.T. Hu, Q.Q. Liu, X. Zhao, S.Q. Liu**«Application of heterogenous catalyst of tris(1,10) -phenanthroline iron(II) loaded on zeolite for the photo-Fenton degradation of methylene blue» *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 103 (2011) 299–310.
- [49] **H. R. Pouretedal, A. Kadkhodaie**«Synthetic CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: kinetics and mechanism»*Chin. J. Catal.*31 (2010) 1328–1334
- [50] **U.G.Akpan, B.H.Hameed**: Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 520–529.
- [51] **A. Houas , H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.M. Herrmann**: «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water» *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145–157.
- [52] **A. K. Sinha, M. Basu, S. Sarkar, M. Pradhan, T. Pal**« Synthesis of gold nanochains via photoactivation technique and their catalytic applications» *Journal of Colloid and Interface Science* 398 (2013) 13–21.
- [53] **J. Blanco-Galvez, P. Fernandez-Ibanez, S.Malato-Rodriguez**«Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview» *J. Sol. Energ.-T. Asme.* 129 (2007) 4–15.
- [54] **LAMRI Naidja** « Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption» Thèse de doctorat université de Mantouri, Constantine (2010)
- [55] **M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelliand, A. Albini**« Photocatalysis for the formation of the C–C bond» *Chem. Rev.*107 (2007) 2725–2756
- [56] **C. Kim, J.T. Kim, K.S. Kim, S. Jeong, H.Y. Kim, Y.S. Han**«Immobilization of TiO<sub>2</sub> on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant» *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 5715–5720.
- [57] **C.A. Martinez-Huitle, E. Brillas**«Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods» A general review. *Appl. Catal. B: Environ.* (2009)

- [58] **GAFFOUR Hafida** « Elimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée » mémoire de magister université Abou Baker Belkaid, Tlemcen (2011)
- [59] **T.G. Leighton, The Acoustic Bubble**, Institute of sound and vibration Research, The University, Southmanton, UK, 1994.
- [60] **BENCHERAI Hassina BOUMENDJEL Ghani** « Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO<sub>2</sub>/Zéolithe » 2012
- [61] **Mr. HAFIR Fawzi Mr. LATBI Lyes** « DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR VOIE PHOTOCATALITIQUE EN MILIEU AQU EUX (2013).
- [62] **M elle Fatima Zahra SAIDI** « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée » mémoire de magister (2013).
- [63] **S. R. Shief, High** « pressure phases in SnO<sub>2</sub> » to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 14,105, 2006
- [64] **Wael Hamd** « Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub> » thèse de doctorat, université de Limoges ,2009.
- [65] **F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani**, «Mat.chem. andPhys» 59.247,1999.
- [66] **M.A. Bezzerrouk, M. Hassan, R. Baghdad,, S. Reguieg , M. Bousmaha B. Kharroubi , B. Bouhafs** «Thermodynamic, structural and electronic, properties of SnO<sub>2</sub>: By GGA and GGA<sup>+</sup>trans-blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) calculation »2015.
- [67] **M.I.B, Bernardi, L.E.Soledate, I.A.Santos, E.R.Leite, E.Longo and J.A.Varela** «ThinSolid Films» 405,228,220.
- [68] **Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc**, 123,199C, 1976.
- [69] **M.K.Paria and H.S.Maiti, J.Mater.Sci**.18, 2101, 1983.
- [70] **Kohnke .E.E** « Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids» 23, 1557. 1962.
- [71] **Reimann .K, and Steube. M** « Experimental determination of the electronic band structure of SnO<sub>2</sub> » Solid State Commun. 105, 649. 1998.
- [72] **BOUSMAHA Mohamed** « Elaboration et étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques de l'oxyde de zinc de type p : Etude de premier principe et expérimentale » THESE DE DOCTORAT 2015
- [73] **Skoog, et. al.** « Principles of Instrumental Analysis » 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 169-173
- [74] **B. D. Cullity, éd. Addison-Wesley** « Elements of X-ray Diffraction » 1956, p 379
- [75] **Atkins P. et de Paula J.** « Chimie physique » (4e édn. française, de Boeck 2013) p.471 et p.475 .
- [76] **P. Guokui Liu et Bernard Jacquier** « *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* » Springer, (2005)
- [77] **L. P. Chikhale, J. Y. Patil, A. V. Rajgure, F. I. Shaikh, I. S. Mulla, S. S. Suryavanshi**, Ceram. Int. 40 (2014). 2179-2186.
- [78] **L. M. Fang, X. T. Zu, Z. J. Li, S. Zhu, C. M. Liu, W. L. Zhou, L. M. Wang, J. AlloysComp**. 261, (2008) 454
- [79] **M.A.BEZZERROUK** «Elaboration et étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> pur et dopé : Etude de premier principe et expérimentale, Thèse de Doctorat, Sidi Bel Abbès, Algérie. (2016)

- [80] **T. Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solids**, 282 (2001) 197-202.
- [81] **T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys.** 26 (2002) 269-275.
- [82] **Melle Fatima Zahra SAIDI**« Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée Thèse de Doctorat 2013

## ملخص

أزرق الميثيلين هو صبغة كاتيونية تستخدم على نطاق واسع في الطب كمطهر ، وكذلك في مجالات أخرى مثل البيولوجيا والكيمياء وصناعة النسيج ... إلخ. هذا الملوث موجود في الطبيعة بسبب تصريف السوائل من المصانع التي يمكن أن تؤثر بشكل مباشر على الكائنات الحية والبيئة.

تمت دراسة خصائص المحفز الضوئي المحضر بعدة طرق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية / المرئية ،دراسة البلورات بالأشعة السينية ،مجهر الطاقة الذرية، مطيافية رامان.

يتضمن هذا العمل إزالة أزرق الميثيلين من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة التالية الموجات فوق صوتية الموجات فوق بنفسجية أكسيد القصدير المحقون بالسترونتيوم بنسب متفاوتة.

وأعقب تدهور هذه المادة قياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية / المرئية ، وتم الحصول على أفضل نتيجة باستخدام طريقة (الموجات فوق صوتية +الموجات فوق بنفسجية+ أكسيد القصدير المحقون بالسترونتيوم بنسبة 12٪) بمعدل تدهور قدره 98 ٪ في وقت قصير للغاية 30 دقيقة.

**الكلمات المفتاحية:** أزرق الميثيلين ، عمليات الأكسدة المتقدمة ، الملوثات العضوية ، تدهور .

## Résumé

Le bleu de méthylène est un colorant cationique très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ce polluant existe dans la nature à cause des rejets fluides des industries qui peut influencer directement sur les organismes vivants et l'environnement. Le photocatalyseur préparé ont été caractérisés par différentes techniques : DRX,UV-vis, AFM , RAMAN.

Ce travail consiste à éliminer le bleu de méthylène par les procédés d'oxydation avancée (POA) suivants : UV/SnO<sub>2</sub>dopé Sr, US, UV/US, US/UV /SnO<sub>2</sub>dopé Sr.

La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible, et les meilleurs résultats est obtenu par le procédé ( US/UV /SnO<sub>2</sub>dopé Sr 12 % ) avec un taux de dégradation de 98% à un temps très court 30 min.

**Mots clés :** Bleu de méthylène, POA, polluant organique, dégradation.

## Summary

Methylene blue is a cationic dye widely used in medicine as antiseptic, also in other fields such as biology, chemistry, textile industry ... etc. This pollutant exists in nature because of the fluid discharges of industries that can directly affect living organisms and the environment.

The photocatalysts prepared have been characterized by various techniques: XRD, UV-vis, AFM, RAMAN. This work involves the removal of methylene blue by the following advanced oxidation processes (POA): UV / SnO<sub>2</sub>dopéSr, US, UV / US, US / UV / SnO<sub>2</sub> doping Sr.

The degradation of this substance was followed by UV / Visible spectrophotometry, and the best result is obtained by the (US / UV / SnO<sub>2</sub> method doping Sr 12%) with a degradation rate of 98% at a very short time 30 min.

**Key words:** Methylene blue, POA, organic pollutant, degradation.