



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par :

Mr DOUMBIA Mohamed

Sur le thème

Elimination photocatalytique du Bisphénol-A par un matériau issu d'un produit naturel

Soutenu publiquement le 7 / 10 / 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem Professeur Université de Tlemcen Président
Mme MOKHTARI Malika Professeur Université de Tlemcen Encadrant
Mr GUENFOUD Fouad MCB Université de Tlemcen Examineur

*Laboratoire de chimie Inorganique et Environnement (LCIE)
BP 119, 13000 Tlemcen-Algérie*

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Dédicaces

À mes parents

À mes frères et sœurs

À tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu**, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a octroyé la force et la patience d'accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement « L.C.I.E » de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction du professeur **MOKHTARI Malika**.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes sincères remerciements à Madame **MOKHTARI Malika** Professeur à l'université de Tlemcen pour son encadrement durant mon travail et tout au long de la réalisation de ce mémoire. Je suis très reconnaissant pour son aide, son soutien, sa compréhension et sa modestie.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **BENGUELLA Belkacem** Professeur à l'université de Tlemcen de m'avoir honoré par sa présence en tant que président du jury.

Mes gratitude et profonde considération s'adressent à Monsieur **GUENFOUND Fouad** Maître de conférences à l'université de Tlemcen pour sa présence en tant qu'examineur.

Je tiens à remercier M^{elle} **BENOMORA Amina** pour son aide et sa disponibilité.

Je tiens à remercier également, Madame **GUETTAIA Djalila** pour son aide.

Je tiens à remercier également, Monsieur **BOUZIANI Mohammed** pour sa disponibilité et qui n'a jamais ménagé son temps pour que ce travail puisse aboutir.

J'exprime mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques qui ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et répondre à mes questions durant cette recherche.

Liste des abréviations

BPA	Bisphénol-A
UV	Ultra-violet
BP	Bisphénols
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
μg	Microgramme
mg	Milligramme
Kg	Kilogramme
ng	Nanogramme
L	Litre
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
e^-	Électron
h^+	Trou positif
IR-TF	Infrarouge à Transformée de Fourier
DRX	Diffraction aux Rayons X
pH_{PZC}	pH point zéro charge
MEB	Microscope Electronique à Balayage
λ	Longueur d'onde
A	Absorbance

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	2
I. Généralités sur les bisphénols	3
I.1 Introduction	3
I.2 Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A	3
I.3 Effets du bisphénol-A sur la santé	4
I.4 Les bisphénols et leurs toxicités	5
I.5 Le bisphénol-A	7
II. Procédé d'Oxydation Avancée	9
II.1 Introduction	9
II.2 Photolyse directe	11
II.3 Photocatalyse	11
II.3.1 Introduction	11
II.3.2 Photocatalyse en phase homogène	12
II.3.3 Photocatalyse en phase hétérogène	12
III. Les matériaux photocatalytiques	15
III.1 Généralités	15
III.2 Méthodes de Synthèse des matériaux photocatalytiques	16
III.2.1 Méthode sol-gel	16
III.2.2 Méthode de co-précipitation	18
III.2.3 Méthode hydrothermale	19
III.2.4 Méthode Solvothermale	20
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	21
I. Matériels et produits utilisés	22
I.1. Matériels utilisés	22
I.2. Produits utilisés	24
II. Préparation du photocatalyseur (MnTiO ₃)	25
III. Caractérisation du photocatalyseur (MnTiO ₃)	25
III .1 Détermination du point de zéro charge (pH _{PZC})	25
III .2. Analyse de diffraction aux rayons X	26

III.3. Analyse infra rouge (IR-FT)	27
III.4. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	28
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	30
I. Dégradation du Bisphénol-A par le procédé UV seul	31
II. Dégradation du Bisphénol-A par le procédé UV/MnTiO ₃	32
II.1. Dégradation du Bisphénol-A par UV _{365 nm} / MnTiO ₃	32
II.2. Dégradation du Bisphénol-A par UV _{254 nm} / MnTiO ₃	34
III. Effet du pH sur la dégradation du Bisphénol -A PAR UV _{254 nm} / MnTiO ₃	35
Conclusion générale	38
Références bibliographiques	40

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1. Structure du bisphénol-A	3
Figure I.2. Différents types des POA	10
Figure I.3. Statistiques de publications sur les applications des POA à la dégradation de certains produits organiques	10
Figure I.4. Mécanisme d'oxydation photocatalytique d'un semi-conducteur (TiO_2)	14
Figure I.5. Elaboration des matériaux par voie sol-gel	17
Figure I.6. Schéma de la polymérisation sol-gel	18

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1. Photo du réacteur utilisé	22
Figure II.2. Détermination du point de charge zéro pH_{PZC} du photocatalyseur MnTiO_3	26
Figure II.3. Diagramme DRX du MnTiO_3	27
Figure II.4. Spectre IR-FT du MnTiO_3 .	28
Figure II.5 Image MEB du MnTiO_3	29

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1. Effet du pH sur la dégradation photolytique $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ du BPA, $[\text{BPA}] = 10 \text{ mg/L}$ et $V = 300 \text{ mL}$.	31
Figure.III.2. : La dégradation photocatalytique $\text{UV}_{365 \text{ nm}}$ du BPA, $[\text{BPA}] = 10 \text{ mg/L}$ et $V = 300 \text{ mL}$.	33
Figure.III.3. : La dégradation photocatalytique $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ du BPA, $[\text{BPA}] = 10 \text{ mg/L}$ et $V = 300 \text{ mL}$.	34
Figure.III.4. : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ du BPA, $[\text{BPA}] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{MnTiO}_3] = 1 \text{ g / L}$ et $V = 300 \text{ mL}$.	35

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1. Structures et noms systématiques de quelques différents types de bisphénols 6

Tableau I.2. Energie de la bande gap de quelques photocatalyseurs 16

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1. Produits utilisés 24

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1. Rendement de dégradation photolytique du BPA 32

Tableau III.2. Rendement de dégradation photolytique UV_{365 nm} en présence du photocatalyseur MnTiO₃ 33

Tableau III.3. Rendement de dégradation photolytique UV_{254 nm} en présence du photocatalyseur MnTiO₃ 34

Tableau III.4. Rendement de dégradation photolytique UV_{254 nm} en présence du photocatalyseur MnTiO₃. 36

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les bisphénols sont un groupe de produits chimiques synthétiques contenant deux groupes hydroxyles phénoliques, ils sont largement utilisés dans la fabrication de polycarbonates, les plastiques et les résines époxy, ainsi que dans les produits quotidiens, y compris les contenants alimentaires, scellant dentaires, etc. Par conséquent, les gens peuvent être largement exposés aux bisphénols par l'alimentation, l'inhalation et l'absorption cutanée [1].

Parmi les bisphénols, le bisphénol-A (BPA) est l'un des composés industriels les plus utilisés dans le monde. L'instabilité thermique de cette substance et sa sensibilité au rayonnement UV, au lavage ou des conditions alcalines font que le BPA est systématiquement émis par les produits de tous les jours et s'accumule dans l'environnement [2].

Récemment, de généreuses recherches technologiques ont vu le jour et se sont développées rapidement, qui ouvrent une nouvelle voie pour la conception des solutions innovantes, complètes et leurs applications dans le traitement des eaux usées. Parmi ces technologies, les procédés d'oxydation avancée ont été universellement considéré comme une excellente méthode pour la dégradation des polluants organiques persistants en raison de leurs avantages de haute efficacité, économique et de protection de l'environnement .En particulier la dégradation photocatalytique est avantageuse en raison de sa capacité à souvent minéraliser complètement les molécules présentes dans le système en molécules non toxiques, comme l'eau et le dioxyde de carbone [3,4].

Ce mémoire s'intéresse à la dégradation photocatalytique du BPA en solution aqueuse. Dans ce travail, nous avons tenté de dégrader ce polluant par les POA à savoir : la photolyse directe et la photocatalyse hétérogène en utilisant MnTiO_3 comme photocatalyseur.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- **Le chapitre I** décrit des généralités sur les bisphénols ainsi que leurs impacts sur l'environnement, un aperçu sur le bisphénol-A avec son utilisation et sa toxicité et enfin les procédés d'oxydation avancée utilisés dans ce travail.
- **Le chapitre II** décrit l'ensemble des méthodes expérimentales, les différentes techniques analytiques, les matériels utilisés dans cette étude et la caractérisation du photocatalyseur MnTiO_3 synthétisé.
- **Le chapitre III** est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES BISPHEOLS

I.1 Introduction

Les écosystèmes particulièrement exposés à la pollution par les bisphénols BP sont les eaux usées industrielles et municipales. De nombreuses données indiquent que la plupart des BP sont des perturbateurs endocriniens et présentent une cytotoxicité, une neurotoxicité, une génotoxicité et une toxicité pour la reproduction. Néanmoins, ils sont largement utilisés dans la production de matériaux, ce qui entraîne leur omniprésence dans les écosystèmes [5].

I.2 Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A

La première synthèse chimique du bisphénol-A est due à A.P. Diann en 1891 et son potentiel œstrogénique fut découvert en 1936.

Le BPA est un composé chimique issu de la réaction entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone. La molécule du BPA contient deux groupements fonctionnels phénols et fait partie des composés organiques aromatiques.

Le BPA réagit violemment avec des anhydrides et les chlorures d'acides, mais aussi avec les bases fortes et les oxydants forts. Quand il est sous forme solide, il y'a possibilité d'explosion de poussières s'il est mélangé à l'air. Ce composé peut être absorbé par l'organisme par inhalation sous forme d'aérosols et par ingestion. De plus, cette substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires [6,7].

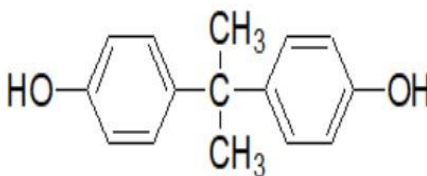


Figure I.1. Structure du bisphénol-A

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3 Effets du bisphénol-A sur la santé

Le bisphénol-A (BPA) est un produit chimique perturbateur endocrinien distribué de manière omniprésente. Un volume élevé de BPA est utilisé dans la production d'une variété de produits courants tels que les disques de stockage optiques, les composants automobiles, appareils, ustensiles ménagers, matériaux de construction, équipements médicaux, emballage d'aliments et boissons, mastics dentaires, papier d'impression thermique, etc.

À partir de ces différents produits, le BPA peut s'échapper, ce qui entraîne un scénario d'exposition humaine. Son exposition chez l'homme est répandue indépendamment de l'âge et du sexe. Il a été signalé que le BPA provoque une toxicité dans presque tous les systèmes d'organes vitaux, même à très faible dose. Le BPA provoque une augmentation du stress oxydatif dans le cerveau.

Environ **3,4 millions de tonnes** de BPA sont utilisés chaque année dans la fabrication de polycarbonate (les plastiques), qui représentent environ 70% du BPA total produit chaque année et sa demande devrait augmenter dans les années à venir.

Le BPA a été décrit comme étant associé à plusieurs maladies neurodégénératives telles que la maladie de Parkinson et la maladie d'Alzheimer.

Des rapports sont apparus indiquant le BPA dans les troubles neurologiques tels que l'hyperactivité avec déficit de l'attention, trouble du spectre autistiques (TSA), schizophrénie, sclérose latérale amyotrophique (SLA) et sclérose en plaques (SEP) [8].

Le BPA est associé à une fonction hépatique anormale, à la stérilité des femmes et aux fausses couches récurrentes, une prévalence accrue de l'obésité.

Des tests et des études épidémiologiques précédents sur des animaux ont montré que le BPA pourrait être lié à un large éventail d'effets indésirables sur la santé, notamment le diabète, les troubles de la reproduction, les maladies cardiovasculaires, le cancer du sein et les malformations congénitales, etc.

D'après Liao et al., en 2012, le BPA, le BPF et le BPS ont été détectés dans 95%, 55% et 78% de l'urine de 100 Américains adultes exposés professionnellement, avec des concentrations atteignant

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

respectivement 37,3 ng / ml, 212 ng / ml et 12,3 ng / ml, suggérant qu'il est urgent d'étudier le risque d'exposition aux substituts du BPA [9,10].

I.4 Les bisphénols et leurs toxicités

De nombreux plastifiants au bisphénol sont connus pour perturber le système endocrinien chimiques tels que le bisphénol-A (BPA), le bisphénol-S (BPS) et bisphénol-A diglycidyl éther (BADGE) qui sont largement utilisés dans la fabrication de plastiques polycarbonates et de résines époxy.

Comme contaminants émergents, BADGE et éther diglycidyle de bisphénol-F (BFDGE) sont les monomères de résine époxy les plus couramment utilisés et certaines études ont démontré que le BADGE peut être également plus nocif que le BPA dans certains effets toxicologiques tels que la cytotoxicité [11].

Le bisphénol-S (BPS) et le bisphénol-F (BPF) ont été reconnus comme les principales alternatives au BPA et ont gagné des applications industrielles colossales après les réglementations gouvernementales sur le BPA. Une toxicité immunitaire des poissons a été observée lorsque des embryons de poisson zèbre en Inde ont été exposés au BPS et au BPF à une concentration de 100 ng / ml.

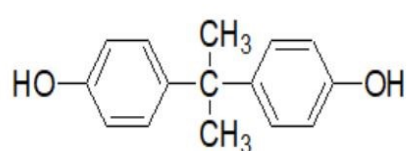
Le bisphénol-AF (BPAF) présentait des effets de perturbation de la thyroïde chez les larves de poisson zèbre après une exposition de 7 jours au BPAF à des concentrations de 5, 50 et 500 µg / L [12].

Cependant, ces substituts au BPA, tels que le bisphénol-S (BPS), peuvent avoir des effets physiologiques similaires sur les organismes. Il existe des preuves scientifiques considérables qu'ils sont aussi actifs sur le plan hormonal que le BPA et que l'exposition ou le contact avec ces bisphénols analogues ont également des effets perturbateurs endocriniens [13].

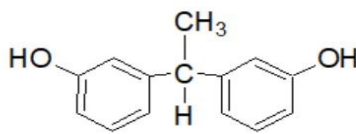
Les formules chimiques et les noms systématiques des différents bisphénols sont représentés sur le tableau I.1.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

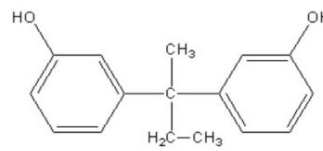
Tableau I.1. Structures et noms systématiques de quelques différents types de bisphénols



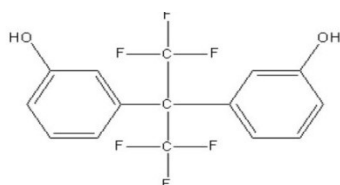
Bisphénol-A



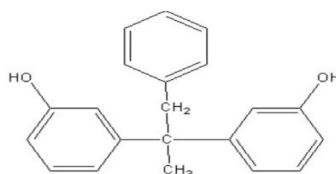
Bisphénol-E



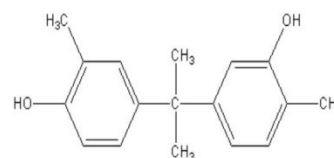
Bisphénol-B



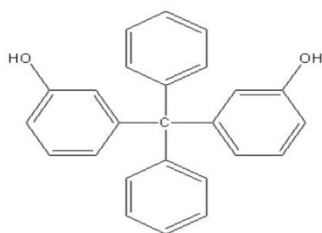
Bisphénol-AF



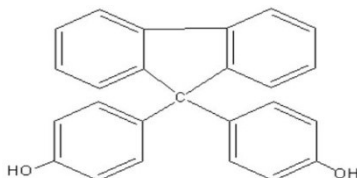
Bisphénol-AP



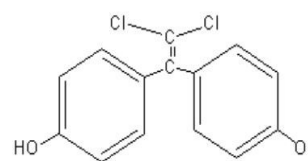
Bisphénol-C



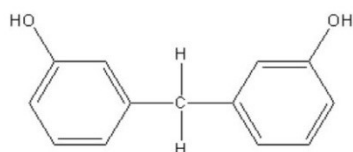
Bisphénol-PB



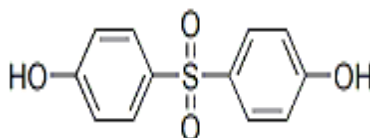
Bisphénol-FL



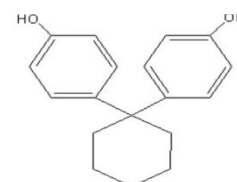
Bisphénol-C II



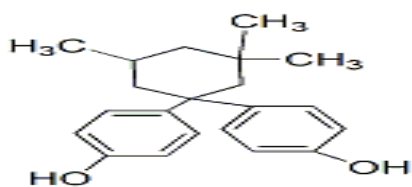
Bisphénol-F



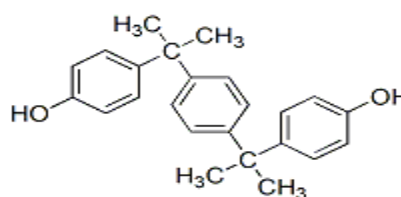
Bisphénol-S



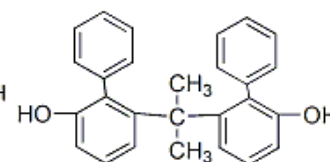
Bisphénol-Z



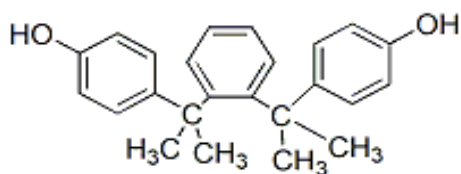
Bisphénol-TMC



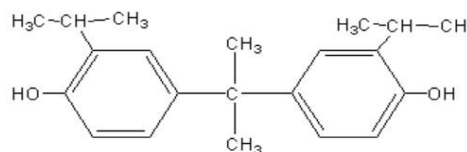
Bisphénol-P



Bisphénol-PH



Bisphénol-M



Bisphénol-G

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les bisphénols	Noms systématiques
Bisphénol-A	2,2-bis (4-hydroxyphényl) propane
Bisphénol-E	1,1-bis (4-hydroxyphényl) éthane
Bisphénol-B	2,2-bis (4-hydroxyphényl) butane
Bisphénol-AF	2,2-bis (4-hydroxyphényl) hexafluoropropane
Bisphénol-AP	1,1-bis (4-hydroxyphényl) -1- phényl-éthane
Bisphénol-C	2,2-bis (3-méthyl-4-hydroxyphényl) propane
Bisphénol-PB	Bis-(4-hydroxyphényl) diphénylméthane
Bisphénol-FL	4,4-(9H-fluorén-9-ylidène) bisphénol
Bisphénol-C II	Bis (4-hydroxyphényl) -2,2-dichloréthylène
Bisphénol-F	Bis (4-hydroxyphényl) méthane
Bisphénol-S	Bis (4-hydroxyphényl) sulfone
Bisphénol-Z	1,1-bis (4-hydroxyphényl) cyclohexane
Bisphénol-TMC	1,1-bis (4-hydroxyphényl) -3, 3, 5 triméthylcyclohexane
Bisphénol-P	1,4-bis (2-(4-hydroxyphényl) -2-propyl) benzène
Bisphénol-PH	5,5 -(1-méthyléthylidène) -bis [1,1-(bisphényl) -2-ol] propane
Bisphénol-M	1,3-bis (2-(4-hydroxyphényl) -2-propyl) benzène
Bisphénol-G	2,2-bis (4-hydroxy-3-isopropylphényl) propane

I.5 Le bisphénol-A

Aujourd'hui, la production annuelle du BPA atteint plus de 7,7 millions de tonnes dans le monde. Les caractéristiques de légèreté, de durabilité et de forte résistance aux chocs des produits en

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

plastique sont considérablement améliorées avec l'ajout du BPA. Mais en même temps, le BPA peut être libéré de ces produits et ensuite migré vers les denrées alimentaires emballées et les environs de l'environnement pour les raisons suivantes : réaction incomplète des monomères des polymères ; entrer en contact avec l'acide lors d'une utilisation quotidienne ou subir des opérations de lavage et de chauffage; la dégradation des matériaux polymères provoqués par la stérilisation à la chaleur, le rayonnement ultraviolet, une mauvaise utilisation; et le vieillissement naturel de l'emballage des matériaux [14].

Le BPA a été détecté à 12 µg / L dans les cours d'eau, dans l'eau potable de 0,317 µg / L à 1 mg / L et fréquemment dans les eaux usées rejetées par des sources municipales et industrielles de 0,23 à 149 µg / L [13].

Les polymères fabriqués à partir du BPA peuvent être hydrolysés à haute température et dans des conditions de pH acide et alcalin, provoquant une lixiviation du BPA dans l'eau, les récipients alimentaires et également les biberons.

L'exposition au BPA est estimée : **0,48 et 1,6 µg kg⁻¹** de masse corporelle par jour, pour les adultes et les enfants, respectivement.

En raison des préoccupations croissantes concernant la sécurité du BPA, dans de nombreux pays, la réglementation du BPA a été resserrée. Par exemple, aux États-Unis et dans l'Union européenne, l'utilisation de résines de polycarbonate à base de BPA dans les biberons et les tasses antiéclaboussures a été interdite.

En Belgique et au Danemark, le BPA a été interdit dans les matériaux et articles en contact avec les aliments pour les enfants de moins de 3 ans.

En France à partir de 2015, l'utilisation du BPA dans tous les emballages, récipients et ustensiles destinés à entrer en contact direct avec les denrées alimentaires a été interdite à l'exception des récipients alimentaires destinés au marché d'exportation [14].

En octobre 2008, le gouvernement Canadien a interdit le BPA dans les biberons. Par ailleurs, plusieurs états Américains ont interdit l'utilisation du BPA pour la production de biberons et cinq grands industriels l'ont supprimé de leurs produits (SENAT, 2009).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

En effet, en mai 2009, aux États-Unis, les gouvernements de la municipalité de Chicago et de l'état du Minnesota ont mis en place une loi visant l'interdiction des biberons à base de BPA. Des lois similaires sont en suspens dans d'autres états (NYTimes, 2009).

En France la loi N°2012/1442 a prévu également l'interdiction de l'importation de contenants, conditionnements ou ustensiles, amenés à entrer en contact direct avec des denrées alimentaires destinées aux nourrissons et enfants en bas âge dès le 1er Janvier 2013.

Dès le 1er janvier 2015, la loi a été appliquée aussi à tout contenant ou ustensile amené à entrer en contact avec n'importe quelle denrée alimentaire [15].

L'Union européenne (UE) a publié le règlement (UE) n ° 2018/213 au Journal officiel de l'Union européenne en 2018 où la limite de migration spécifique (LMS) du BPA à partir de matières plastiques a été fixée à **0,05 mg de BPA par kg** d'aliment pour maintenir la dose d'exposition au BPA à un niveau inférieur à la dose journalière tolérable (DJT) de **4 µg / kg de poids corporel par jour** [13].

II. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

II.1 Introduction

De nos jours, les POA s'avèrent être plus efficace pour le traitement des composés récalcitrants présents dans les eaux usées en raison de leur toxicité pour la santé humaine et l'environnement. Les POA utilisent des agents d'oxydation puissants, tels que le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$), ozone (O_3), radical superoxyde ($\text{O}_2^{\circ-}$), $\text{SO}_4^{\circ-}$, H_2O_2 qui sont générés in-situ pour dégrader les polluants organiques [16, 17].

De nombreux contaminants réfractaires et nocifs sont oxydés en composés polaires et inoffensifs grâce à ces techniques de traitements et sont finalement minéralisés en CO_2 et H_2O [18]. Parfois la minéralisation complète n'est atteinte qu'après plusieurs heures de réaction, la combinaison de deux ou plusieurs POA est nécessaire pour surmonter ces inconvénients.

Les POA sont généralement classés en deux groupes principaux en fonction de leur mode d'activation.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

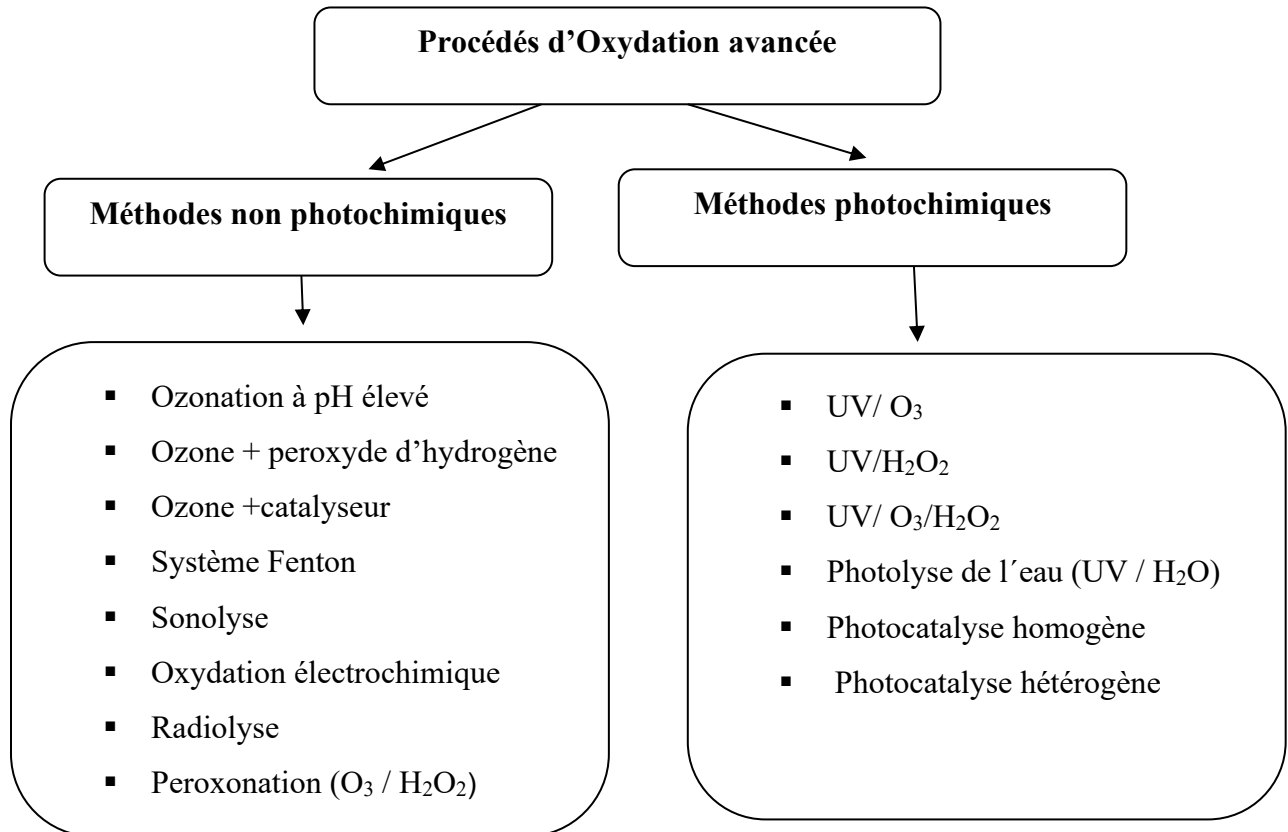


Figure I.2. Différents types des POA [19,20].

Le nombre de publications au cours de la dernière décennie dans la base de données Web of science sur les applications des POA augmente.

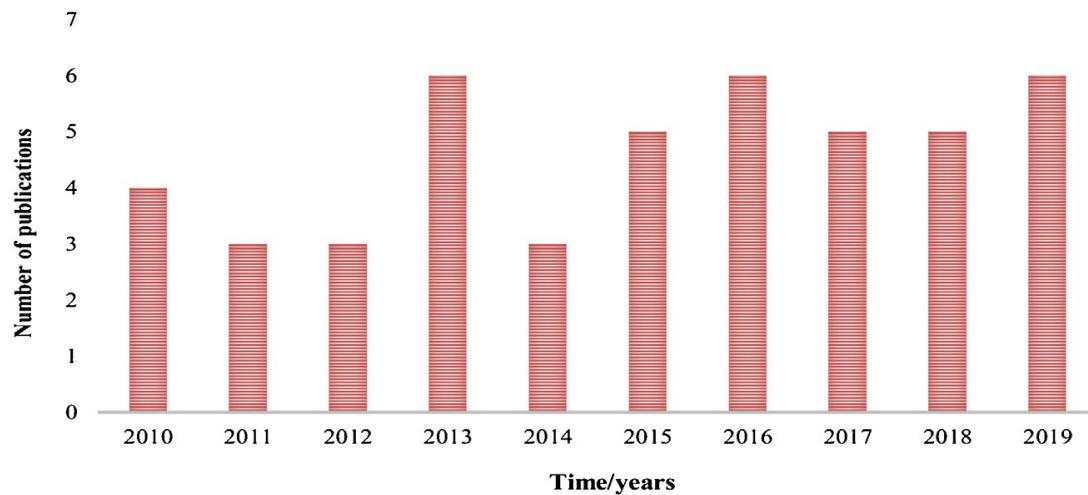


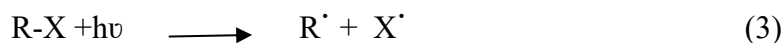
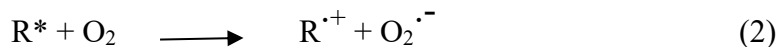
Figure I.3. Statistiques de publications sur les applications des POA à la dégradation de certains produits organiques [21].

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

II.2 Photolyse directe

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie (1), afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader [22].

Les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau (2) avant d'être transformé en sous-produits ou radicaux (3,4).



La vitesse de photodégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'irradiation et du rendement quantique de la réaction.

Le traitement des polluants organiques par photolyse directe est limité par les difficultés auxquelles est confrontée cette technique, comme les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance [19, 23].

II.3 Photocatalyse

II.3.1 Introduction

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation et propres. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation [24].

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Bien que diverses définitions et interprétations du terme photocatalyse aient été proposées, la photocatalyse ou la réaction photocatalytique est définie comme une réaction induite par photo-absorption d'un matériau solide, ou photocatalyseur, qui reste chimiquement inchangé pendant et après la réaction.

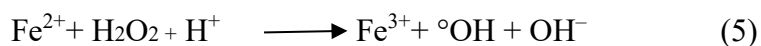
En d'autres termes, le solide agit de manière catalytique, sans aucun changement dans sa composition ou sa structure, sous irradiation photoélectrique, et cette explication peut être compatible avec la plupart des autres définitions [25].

On distingue deux types de photocatalyse :

II.3.2 Photocatalyse en phase homogène

A la fin du 19^{ème} siècle à Cambridge, H. Fenton, observa pour la première fois qu'en ajoutant une petite quantité de Fe²⁺ à une solution contenant du H₂O₂, le mélange résultant, principalement les radicaux HO° produits (Fenton, 1894 ; Fenton and Jones, 1900), pourrait oxyder en milieu acide un nombre considérable de composés organiques en peu de temps (Haber and Weiss, 1934). L'ensemble Fe²⁺ et H₂O₂ à pH inférieur à 3 est appelé alors réactif de Fenton.

La réaction de Fenton a largement été étudiée, même s'il n'y a pas toujours d'accord sur le rapport [H₂O₂] / [Fe] qui donne les meilleurs résultats [26].



II.3.3 Photocatalyse en phase hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

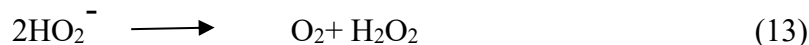
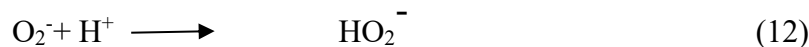
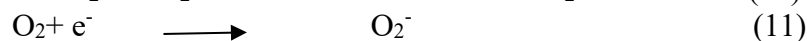
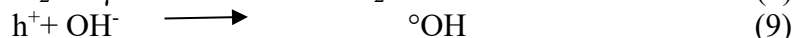
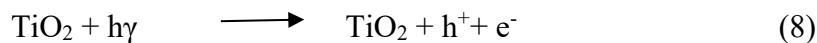
Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [27] :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
- 2 - Adsorption d'un réactif au moins ;
- 3 - Réactions en phase adsorbée ;
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, les oxydes métalliques (TiO₂, ZnO), les sulfures métalliques (tels que CdS) ; métal précieux semi-conducteurs (Ag₃O₄, BiOBr, BiOCl, BiVO₄, GdVO₄, SmVO₄), le dioxyde de titane (TiO₂) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique.

De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant une énergie de gap pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ($E_{\text{gap}}\text{TiO}_2 = 3,2 \text{ eV}$).

Le mécanisme d'oxydation photocatalytique est représenté ci-dessous :



CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

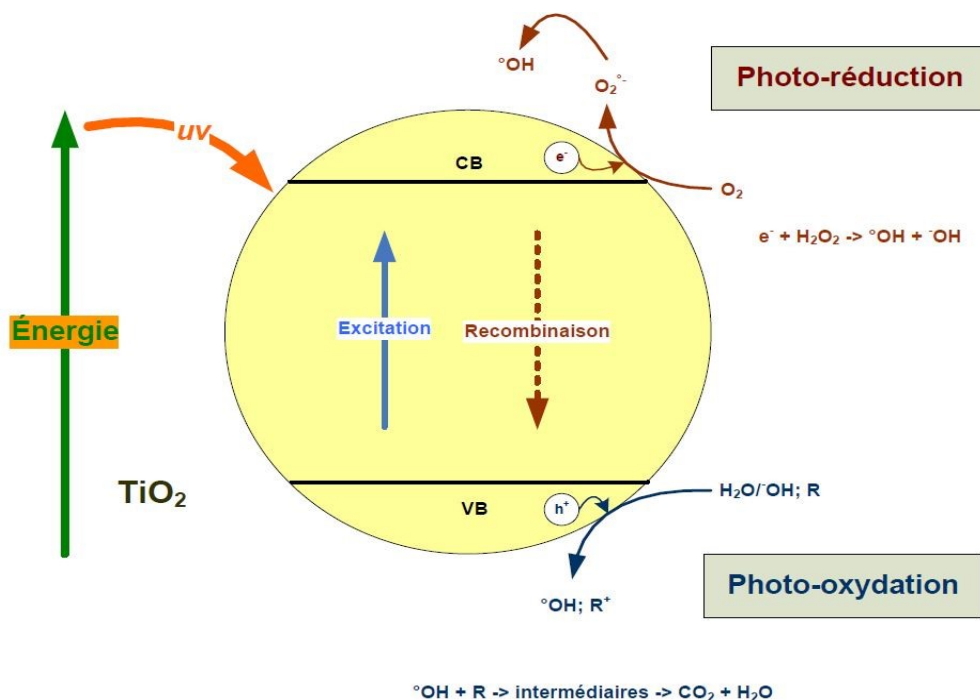


Figure I.4. Mécanisme d'oxydation photocatalytique d'un semi-conducteur (TiO₂) [17,24].

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique de composés organiques en solution aqueuse :

1. la masse du catalyseur mise en jeu ;
2. la longueur d'onde et le rayonnement lumineux ;
3. l'intensité du rayonnement lumineux ;
4. la concentration initiale du polluant ;
5. la température de la solution ;

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux, ...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices [28].

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

III. Les matériaux photocatalytiques

III.1 Généralités

Un matériau photocatalytique est un semi-conducteur avec des propriétés électriques intermédiaires entre celles de l'isolant et du métal. C'est un solide cristallin isolant à basse température et sa résistivité décroît quand la température augmente, elle varie généralement entre de $10^{-4}\Omega.m$ et $10^2\Omega.m$ en fonction de la température. Ce comportement est lié à ses propriétés de conduction électrique qui sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence (BV), qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction (BC), comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon).

La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, s'exprime en électronvolt. Le gap ou l'énergie E_g caractérise les matériaux semi-conducteurs. Si E_g augmente, l'énergie nécessaire pour exciter le réseau et libérer des électrons de la bande de valence augmente (cette énergie peut être thermique ou par irradiation) [29].

Il y a eu un intérêt considérable pour la synthèse de matériau photocatalytique et l'étude de leurs propriétés au cours de la dernière décennie [30].

L'utilisation de produit naturel pour la synthèse des matériaux a trouvé une attention particulière et est connue pour être le meilleur matériau, en raison de leur biodégradabilité et leur disponibilité excessive.

La synthèse verte et respectueuse de l'environnement est réalisée en utilisant généralement l'extrait des parties de plantes telles que les feuilles, les fleurs, les fruits, les graines et les racines [31].

Le tableau suivant présente l'énergie de gap de quelques photocatalyseurs.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.2. Energie de la bande gap de quelques photocatalyseurs [19, 29].

Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)
ZnS	3,7
ZnO	3,2
TiO ₂ (anatase)	3,2
TiO ₂ (rutile)	3,0
WO ₃	2,7
CdS	2,4
Fe ₂ O ₃	2,2

III.2 Méthodes de Synthèse de matériaux photocatalytiques

III.2.1 Méthode sol-gel

La technologie sol – gel existe depuis longtemps à partir du milieu des années 1800, et a été utilisée près d'un siècle plus tard par Schott Glass Company (Jena, Allemagne).

La méthode sol – gel est l'une des méthodes les plus exploitées ; elle est utilisée principalement pour produire des couches minces et des catalyseurs en poudre [32].

Le procédé sol gel est une méthode dite de chimie douce qui repose sur des mécanismes réactionnels contrôlés, prenant place en solution liquide et généralement à température ambiante. Ces mécanismes sont basés sur la transformation d'une solution liquide (sol) en un matériau solide (un gel sec appelé xerogel) via un processus de polymérisation inorganique. Le procédé présente un potentiel énorme car il peut conduire à des matériaux sous des formes extrêmement variées allant des nanoparticules aux verres massifs en passant par des films minces.

La Figure I.5 résume les différentes étapes d'une synthèse sol-gel.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

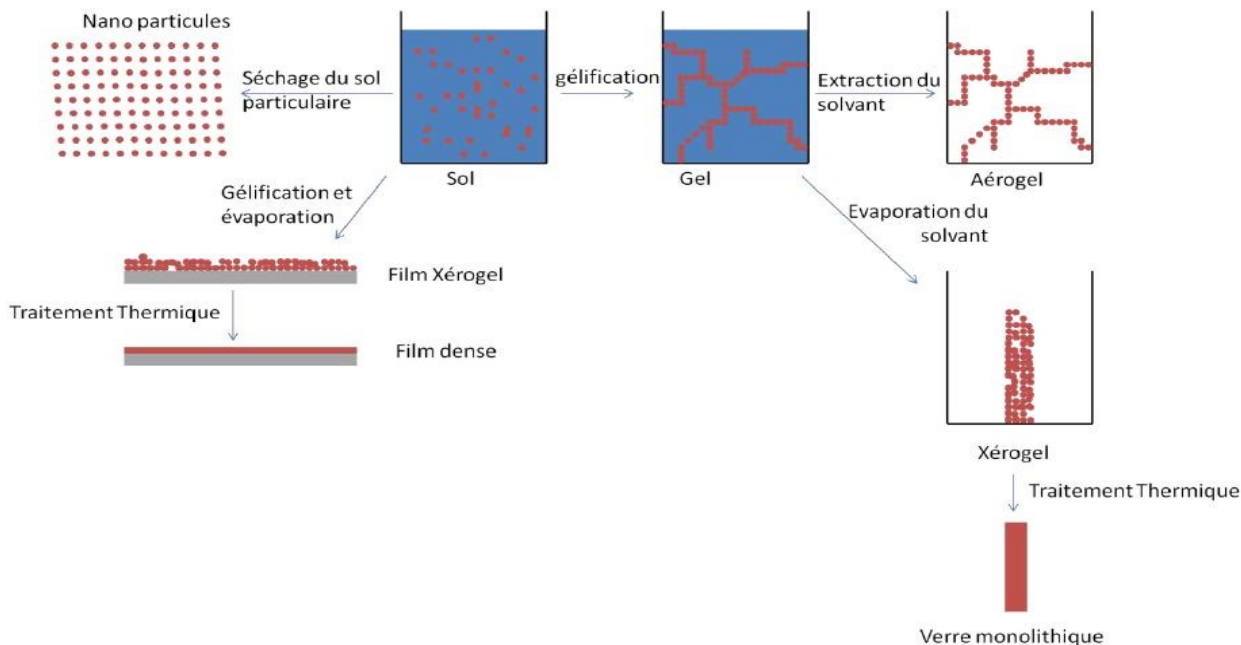


Figure I.5. Elaboration des matériaux par voie sol-gel [33].

La méthode sol-gel consiste à créer des polymères inorganiques à partir de précurseurs organométalliques, des alkoxydes dont les ligands sont des groupements d'alcool, ou plus rarement, à partir de sels métalliques dont les ligands sont inorganiques (sulfates, chlorures, nitrates).

Le précurseur est mélangé à une solution composée d'un solvant organique (habituellement un alcool), d'eau, et généralement d'un catalyseur. Cette solution va se transformer en solution liquide (sol) qui consiste en une suspension liquide d'espèces inorganiques dont la taille varie du nanomètre au micromètre. Si ces espèces sont composées de chaînes réticulées de type métal-oxygène-métal, le sol est qualifié de «sol polymérique », alors qu'un sol constitué de particules oxydes tridimensionnelle est appelé «sol particulaire » (figure I.6).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

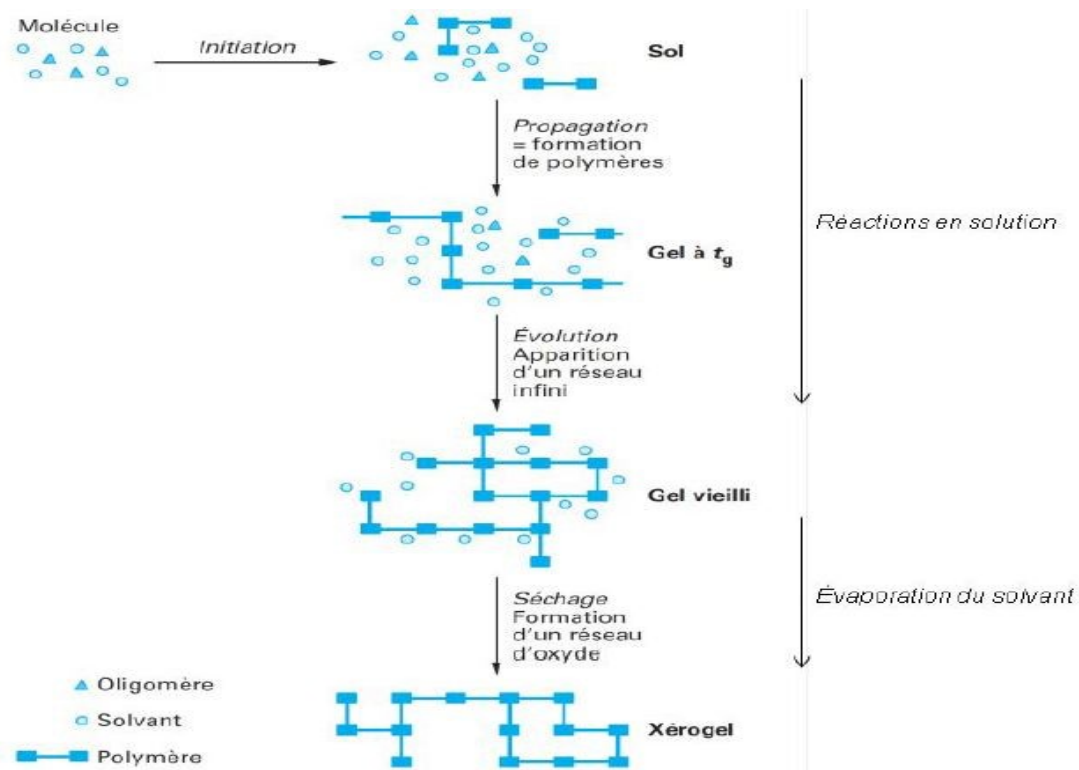


Figure I.6. Schéma de la polymérisation sol-gel [33].

III.2.2 Méthode de co-précipitation

La méthode de co-précipitation a été développée par R. Massart en 1980. Elle est utilisée en raison de ses avantages, tels que son faible coût, son temps de préparation court, sa grande pureté et en particulier son rendement.

La synthèse par Co-précipitation se déroule en quatre étapes :

- La première étape est la génération de deux précurseurs de charge nulle par polycondensation inorganique ;
- La deuxième étape est la nucléation, elle a lieu par condensation des précurseurs de charge nulle, lorsque la concentration de ces précurseurs atteint un seuil critique, la vitesse de condensation augmente et donne lieu à des germes ;

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- La troisième étape est la croissance des germes obtenus par l'ajout de matière, elle s'effectue par réaction d'olation et / ou oxolation. Les étapes de nucléation et de croissance se déroulent simultanément ou se chevauchent, une séparation entre les deux phases entraînent l'obtention de nanoparticules de taille homogène ;
- La quatrième étape est le vieillissement, c'est l'étape la plus importante car elle donne les caractéristiques finales des particules et peut entraîner une modification de structure cristalline, de forme et même la cristallisation des particules amorphes [34, 35].

III.2.3 Méthode hydrothermale

Le terme hydrothermal est d'origine purement géologique. Il a été utilisé pour la première fois par le géologue anglais, Sir Roderick Murchinson (1792-1871).

La méthode hydrothermale peut être définie comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé en présence de solvant aqueux ou d'agents minéralisant dans des conditions de haute pression et de température servant à dissoudre et à recristalliser des matériaux qui sont relativement insolubles dans les conditions ordinaires [36].

Les synthèses hydrothermales sont effectuées dans des autoclaves en acier et à haute température (100°C et plus). C'est en fait une précipitation sous haute pression. Elle permet ainsi de former des nucléus qui ne se formeraient pas à température et pression ambiantes ou sous simple chauffage. L'eau à haute pression peut ainsi monter en température et on peut former des nucléides d'oxydes ayant des énergies de formation de nucléus très élevées.

Les étapes de nucléation et précipitation sont très lentes sous cette méthode. On peut ainsi contrôler plus facilement la morphologie et la distribution des tailles de particules. On peut aussi modifier le temps de synthèse et ajouter des agents structurant pour modifier la structure d'un même matériau sans changer de précurseur [37].

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

III.2.4 Méthode Solvothermale

La méthode solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériau, dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température [38].

La synthèse solvothermale permet la production de nanoparticules et présente des avantages par rapport aux autres voies de synthèses traditionnelles telles que les réactions de décomposition thermiques réalisées à haute température et sous atmosphère inerte. Effectivement, puisque le dispositif consiste en une enceinte fermée, une pression importante se crée spontanément dans cette enceinte et permet d'augmenter la réactivité entre les précurseurs. Ces précurseurs peuvent cristalliser et former des particules de forme et de taille bien définies à une température plus basse que la température nécessaire à la réalisation de la même réaction à pression atmosphérique. Ce type de synthèse permet d'atteindre des hautes pressions et des hautes températures grâce à l'enceinte fermée et selon les conditions choisies [39].

Partie expérimentale

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre II : PARTIE EXPERIMENTALE

I. MATERIELS ET PRODUITS UTILISES

I.1. Matériels utilisés

a) Réacteur

La dégradation photocatalytique du BPA a été effectuée dans un réacteur en verre borosilicaté, représenté sur la figure II.1 avec un volume de traitement de 300 ml. C'est un réacteur cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système et il est fabriqué par SOMIVER.

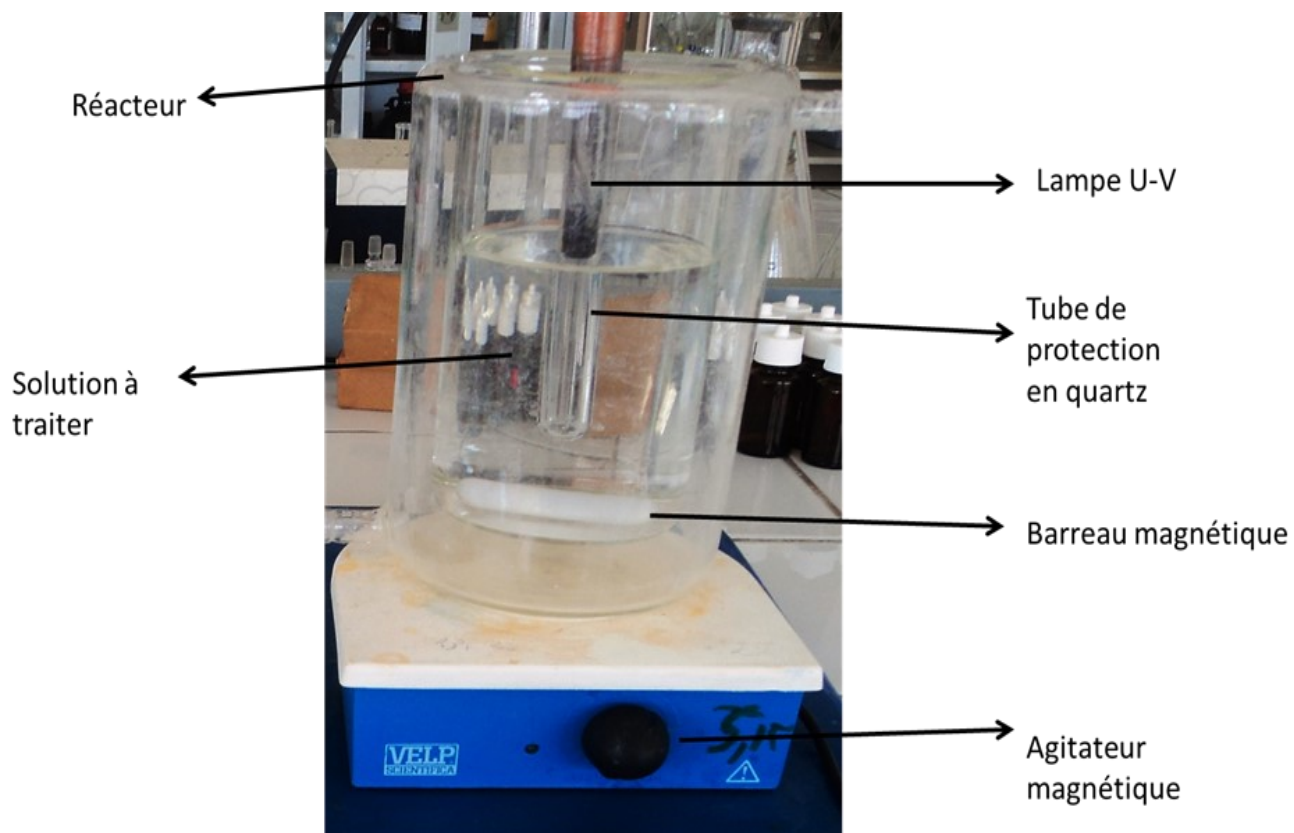


Figure II.1. Photo du réacteur utilisé

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Lampes

L'émission du rayonnement ultraviolet est fournie par deux lampes UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui proviennent de Pen-Ray LAMPS GROUP, type (25 W, 18 mA). La longueur d'onde principale d'émission est située à 254 nm et 365 nm.

La lampe est contenue dans un tube en quartz SUPRACIL plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger des rayonnements UV et pour avoir le maximum de rayonnement dans la solution qui est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel.

c) pH mètre

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (consort C3030) muni d'une électrode combinée.

Pour ajuster le pH de la solution du BPA, nous avons utilisé :

- Une solution du chlorure d'hydrogène HCl (1 M).
- Ou une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1 M).

d) Centrifugeuse

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type SIGMA 1-6 P pour assurer la séparation de la solution du BPA du photocatalyseur avant les mesures d'absorbance.

e) Spectrophotomètre UV-Visible

L'absorbance de la solution a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type PerkinElmer- Lambda 25 (Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement) à la longueur d'onde 225 nm.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

f) Spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Le spectre d'absorption du photocatalyseur a été effectué par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier de type PerkinElmer-Spectrum Two (Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement).

g) Diffractomètre des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction aux rayons X du photocatalyseur a été réalisée grâce à un diffractomètre de type RigakuMiniflex 600 (Faculté des sciences).

h) Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie de la surface du matériau a été examinée au microscope électronique à balayage QUANTA 250 compagnie FEI. (Centre de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique CRAPC Alger).

i) La calcination :

La calcination a été réalisée dans un four a moufle de marque HERAEUS THERMO (Faculté des sciences de l'ingénieur)

I.2. Produits utilisés

Les produits utilisés dans ce travail sont représentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Produits utilisés

Produit	Qualité	Fournisseur
Bisphénol-A	99 %	SIGMA-ALDRICH
2-Propanol	≥ 98,8 %	SIGMA-ALDRICH
Isopropoxyde de titane	97 %	SIGMA-ALDRICH
Sulfate de manganèse II	> 98 %	FLUKA- GARANTIE
Hydroxyde de sodium	98 %	BIOCHEM
Chlorure d'hydrogène (HCl)	36,5~ 38 %	SIGMA-ALDRICH
Acétone	99 %	SIGMA-ALDRICH
Méthanol	99,8 %	VWR CHEMICALS

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II. PREPARATION DU PHOTOCATALYSEUR (MnTiO_3)

Le photocatalyseur MnTiO_3 a été synthétisé par la méthode sol-gel [40,41].

La synthèse a consisté à dissoudre l'isopropoxyde de titane (0,02 mol) dans 50 ml de propan-2-ol. Ensuite 0,01 mol de Sulfate de manganèse ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dissout dans 50 ml d'eau distillée a été ajoutée à la solution précédente. L'extrait de datte (20 ml) utilisé comme complexant a été ajouté à la solution qui est mise sous agitation magnétique à 82 °C pendant 90 minutes.

La solution a été mise dans l'étuve à 120 °C pendant 24 heures ; la poudre obtenue a été lavée avec de l'acétone et de l'eau distillée puis calcinée à 1000 °C pendant 3 heures.

III. CARACTERISATION DU PHOTOCATALYSEUR (MnTiO_3)

III.1 Détermination du point zéro charge (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} représente la valeur de pH pour lequel la charge de la surface d'un photocatalyseur est nulle.

Le point de charge zéro (pH_{PZC}) du matériau a été déterminé par la méthode d'addition de sel. 0,05 g du photocatalyseur TiMnO_3 a été ajouté à 50 ml de chlorure de sodium 0,01 M (NaCl). Le pH de la suspension a été ajusté de pH= 2 à 12 en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium. Les solutions obtenues ont été conservées sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. La valeur du pH final de chaque suspension a été enregistrée après 24 heures d'équilibre [42].

Expérimentalement le pH_{PZC} est l'intersection de la courbe ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}} : f(\text{pH}_{\text{initial}})$) avec la courbe $\text{pH}_{\text{initial}} : f(\text{pH}_{\text{initial}})$.

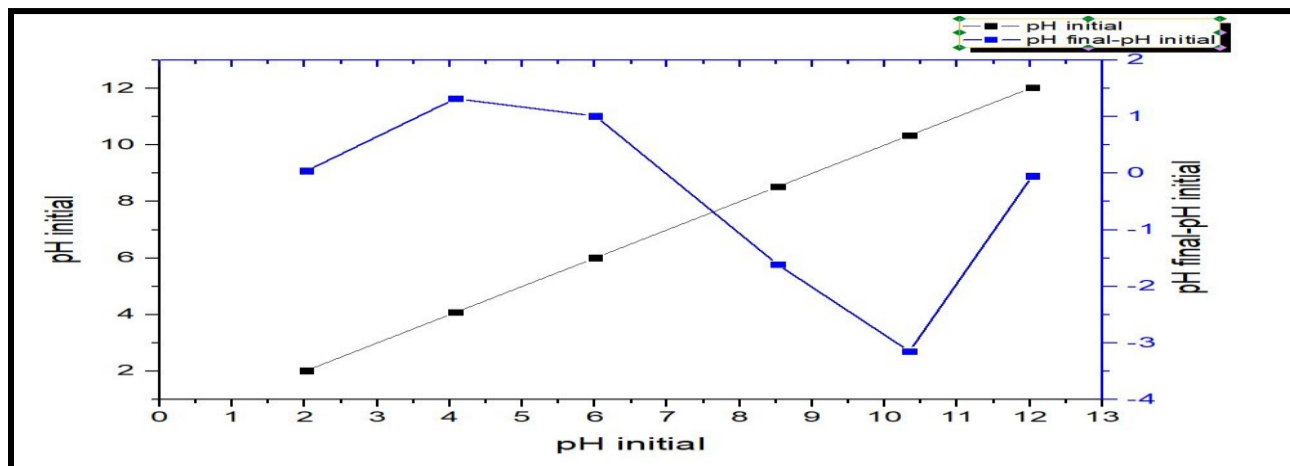


Figure II.2. Détermination du point de charge zéro pH_{PZC} du photocatalyseur $MnTiO_3$

La valeur pH_{PZC} obtenue est 7,6.

La connaissance du pH_{PZC} de n'importe quel photocatalyseur est très importante parce qu'elle sert à comprendre les phénomènes qui se passent lors de l'excitation du photocatalyseur, adsorption, désorption et explique l'effet du pH sur les interactions photocatalyseur-polluant [19].

III .2. Analyse de diffraction aux rayons X

L'analyse de diffraction aux rayons X (DRX) du photocatalyseur $MnTiO_3$ (figure II.3) permet d'étudier sa structure et sa cristallinité.

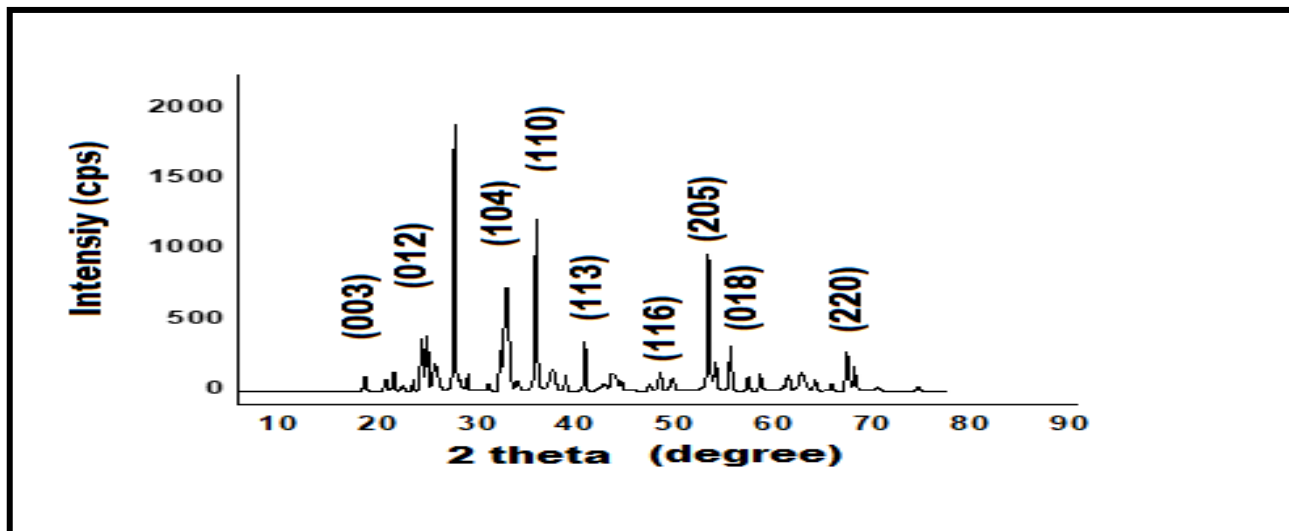


Figure II.3. Diagramme DRX du MnTiO₃

La figure II.3 montre le diagramme de diffraction aux rayons X du MnTiO₃, l'apparition des pics de diffraction montre bien la cristallinité du produit.

Les principaux pics de diffraction peuvent être indexés en utilisant la méthode de Rietveld à (003), (012), (104), (110), (113), (116), (205), (018), (220) qui correspondent à des valeurs 2θ d'environ 18.32 ; 24.35 ; 33.02 ; 36.36 ; 41.65 ; 49.43 ; 54.76 ; 57.17 et 69.14 respectivement (l'indexation des plans a été réalisée grâce au logiciel PDF2-ICDD 01-079-7668). Il a également montré que tous les pics de diffraction correspondent à un réseau hexagonal avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 4.94 \text{ \AA}$, $c = 13.96 \text{ \AA}$ et un volume de maille $V = 295,29 \text{ \AA}^3$.

Le MnTiO₃ est un membre de la famille ABO₃ et se cristallise généralement sous forme de symétrie hexagonale avec un groupe d'espace R-3 où les ions Mn²⁺ et Ti⁴⁺ occupent des couches alternées le long de l'axe c du réseau hexagonal [43].

III.3. Analyse infra rouge (IR-FT)

La figure II.4 représente le spectre IR-FT du semi-conducteur MnTiO₃.

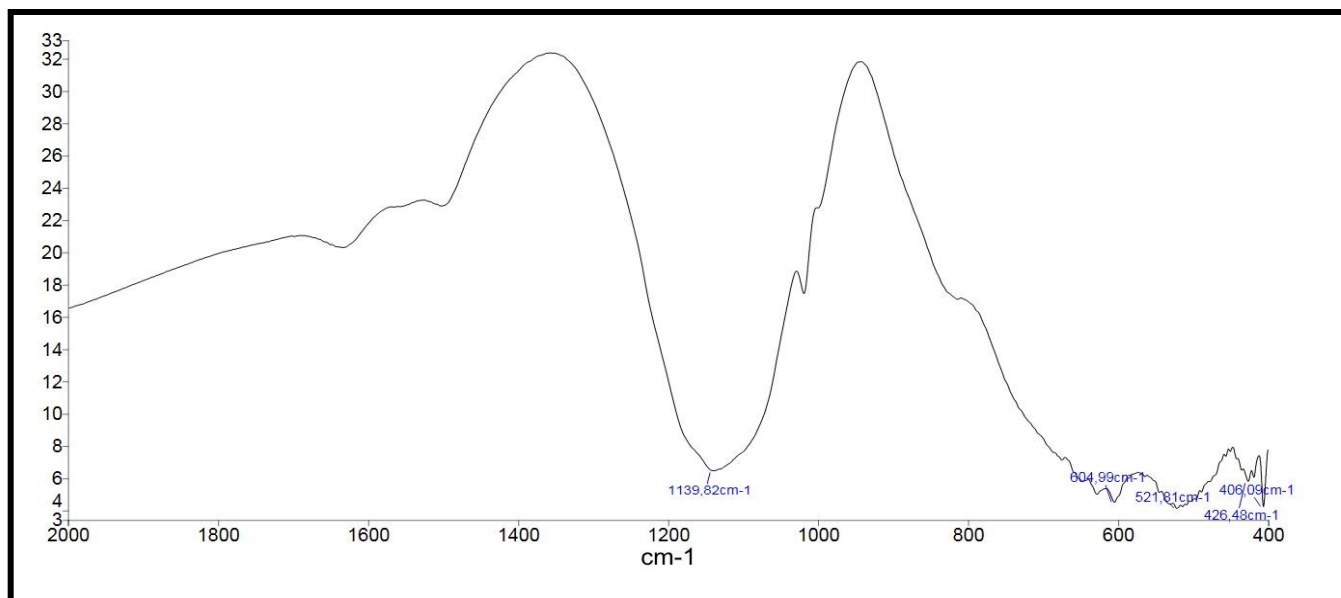


Figure II.4. Spectre IR-FT du MnTiO₃.

Les bandes centrées à 406,09 ; 426,48 et 521,81 cm⁻¹ ont été attribuées au Ti – O avec des vibrations de liaisons. Les bandes à 406,09 et 426,48 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux modes vibrationnels Mn – O – Ti et O – Ti – O, respectivement. Le groupe centré autour de 604,99 cm⁻¹ observé peut également être attribuée aux modes correspondants Ti – O du TiO₂ rutile cristallin. La bande apparaissant à 1139,82 cm⁻¹ est due à la liaison Mn–O [44, 45].

III.4. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Des analyses MEB ont été effectuées pour identifier la morphologie, la taille et la structure des particules.

Lorsque la température de calcination augmente à 1000 ° C les fibres de MnTiO₃ se transforment en particules de MnTiO₃ et la structure unidimensionnelle disparaît pratiquement [46].

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

L'image MEB (figure II.5) représente la morphologie des particules dont le diamètre est compris entre 10 et 35 nm.

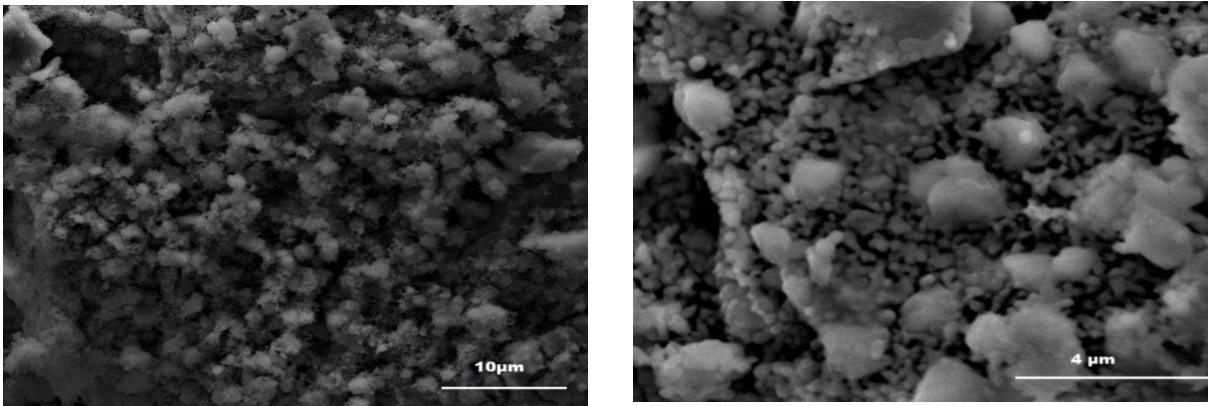


Figure II.5 Image MEB du MnTiO_3 .

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. DEGRADATION DU BISPHENOL-A PAR LE PROCEDE UV SEUL

L'expérience sur la photolyse directe (UV : $\lambda = 254$ nm) du BPA a été effectuée à pH de la solution 5,3. L'étude cinétique a duré 180 min.

• Effet du pH

Pour déterminer le meilleur pH de la dégradation du BPA sous photolyse directe, des expériences ont été réalisées à pH acide (pH =3), basique (pH =10) et pH de la solution (pH =5,3).

Les résultats sont illustrés sur la figure III.1.

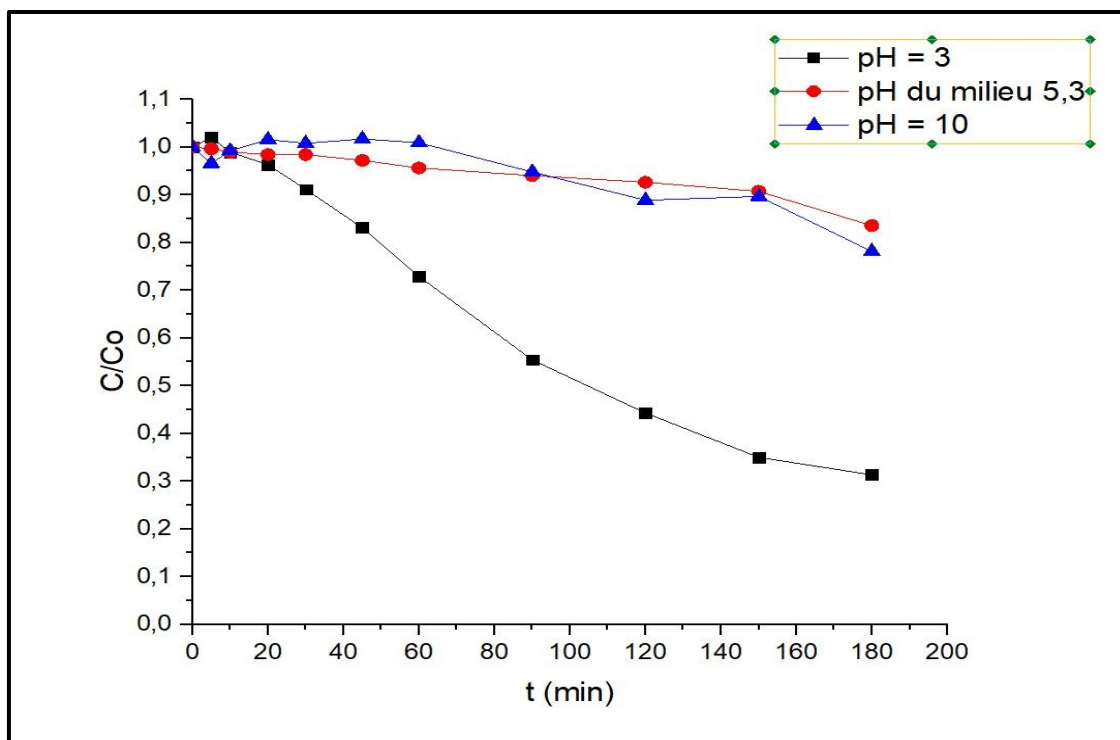


Figure III.1. Effet du pH sur la dégradation photolytique UV_{254 nm} du BPA
[BPA]= 10 mg/L et V= 300 mL.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1. Rendement de dégradation photolytique du BPA.

pH	3	5,3	10
Rendements	69 %	17 %	22 %

Les résultats obtenus lors de l'irradiation à 254 nm du BPA, à pH= 3, 5,3 et 10 montrent que la dégradation du BPA est efficace lorsque la solution devient plus acide (pH = 3), avec un rendement de 69 % durant 180 min d'étude cinétique.

La structure de la molécule du substrat peut être influencée par le pH de la solution.

De plus en milieu alcalin fort, les radicaux $^{\circ}\text{HO}$ existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène $\text{O}^{\circ-}$ ($\text{pK}_a = 11,9$) qui possède un caractère nucléophile et présente une réactivité plus faible que celle des radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{HO}$. Pour des pH inférieurs au pK_a c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile [23].

II. DEGRADATION DU BISPHENOL-A PAR LES PROCEDES UV/ MnTiO₃

Pour déduire la meilleure concentration du photocatalyseur, une série d'expériences a été réalisée sur la dégradation du BPA avec une concentration initiale de 10 mg/ L sous irradiation $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ et $\text{UV}_{365 \text{ nm}}$ pour une concentration du photocatalyseur comprise entre 0,10 et 1 g/L.

II.1. DEGRADATION DU BISPHENOL-A PAR $\text{UV}_{365 \text{ nm}}$ / MnTiO₃

On a vérifié au préalable s'il y a une adsorption du BPA sur la surface spécifique du photocatalyseur MnTiO_3 avant de commencer la photocatalyse.

Pour cela, on a prélevé une certaine quantité de la solution de BPA puis on a ajouté le photocatalyseur MnTiO_3 sous agitation et on a couvert le réacteur avec du papier aluminium pendant une demi-heure.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

A partir des valeurs des absorbances trouvées lors des expériences réalisées, il n'y a pas d'adsorption de BPA sur la surface du photocatalyseur $MnTiO_3$.

Les résultats de la dégradation du BPA par $UV_{365nm} / MnTiO_3$ sont représentés sur les figures III.2 et les tableaux III.2.

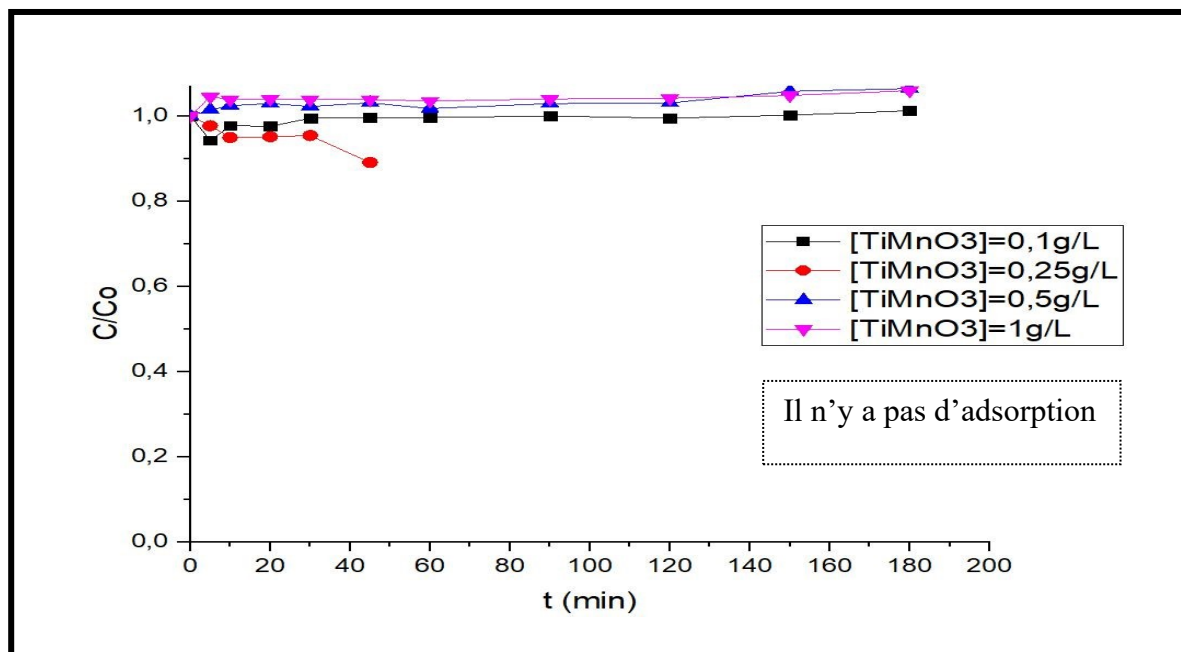


Figure.III.2. : La dégradation photocatalytique $UV_{365\text{ nm}}$ du BPA
 $[BPA]= 10\text{ mg/L}$ et $V= 300\text{ mL}$.

Tableau III.2. Rendement de dégradation photolytique $UV_{365\text{ nm}}$ en présence du photocatalyseur $MnTiO_3$.

$[MnTiO_3]$ g/L	Durée de la cinétique	Rendement de la dégradation	$pH_{\text{initial}}-pH_{\text{final}}$
0,1	3h	0	5,8-6
0,25	45 min	11 %	/
0,5	3h	0	6,3-6
1		0	5,3-5,5

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.2. DEGRADATION DU BISPHENOL-A PAR UV_{254 nm} / MnTiO₃

Les résultats sont représentés sur les figures III.3 et les tableaux III.3.

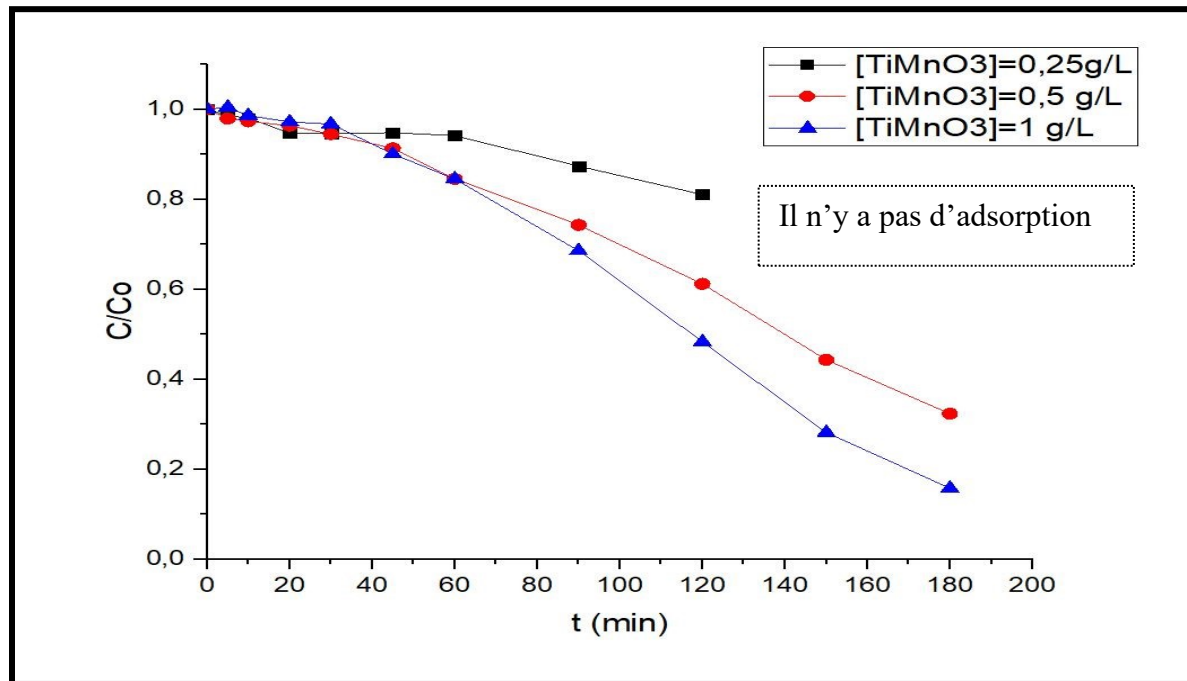


Figure.III.3. : La dégradation photocatalytique UV_{254 nm} du BPA
[BPA]= 10 mg/L et V= 300 mL.

Tableau III.3. Rendement de dégradation photolytique UV_{254 nm} en présence du photocatalyseur MnTiO₃.

[MnTiO ₃] g/L	Durée de la cinétique	Rendement de la dégradation	pH _{initial} -pH _{final}
0,25	2h	19 %	/
0,5	3h	68 %	6,3-5,3
1		85 %	5,3-4,6

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

A partir des résultats obtenus, nous avons trouvé que le taux de dégradation du BPA le plus élevé (85 %) est obtenu avec une concentration 1 g/ L du photocatalyseur avec la lampe UV 254 nm. L'énergie de la bande gap du photocatalyseur MnTiO_3 étant 3,18 eV [47] donc on a une bonne excitation du photocatalyseur par la lampe UV $_{254\text{ nm}}$ par rapport à celle de la lampe UV $_{365\text{ nm}}$. De plus le taux d'élimination du BPA augmente avec la concentration du catalyseur [48].

III. EFFET DU pH SUR LA DEGRADATION DU BISPHENOL-A PAR UV $_{254\text{ nm}}$ / MnTiO_3

Le pH est un paramètre qui peut influencer la charge de la surface du photocatalyseur d'une part et d'autre part modifier la structure de la molécule du substrat [49].

En maintenant la concentration du photocatalyseur MnTiO_3 à 1 g / L, nous avons étudié l'effet du pH sur la dégradation du BPA avec une concentration de 10 mg/ L sous irradiation UV $_{254\text{ nm}}$ pendant 3 heures.

Les résultats sont représentés sur les figures III.4 et les tableaux III.4.

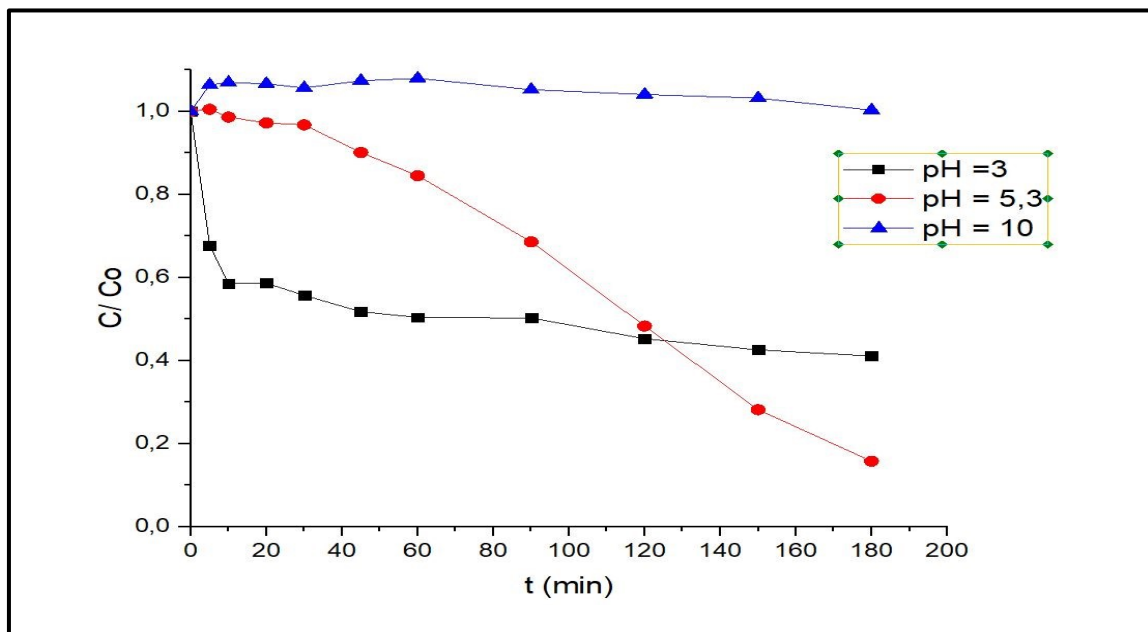


Figure.III.4. : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique UV $_{254\text{ nm}}$ du BPA, [BPA]= 10 mg/L, [MnTiO_3] = 1 g / L et V= 300 mL.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.4. Rendement de dégradation photolytique UV_{254 nm} en présence du photocatalyseur MnTiO₃.

pH	3	5,3	10
Rendements	59 %	85 %	0

Les résultats de notre étude montrent que le meilleur pH de dégradation du BPA est obtenu à pH de la solution 5,3 avec un rendement de 85 %.

Ceci est en accord avec la valeur du pH_{PZC} du photocatalyseur MnTiO₃ ($pH_{PZC} = 7,6$), car la dégradation photocatalytique dépend largement de la charge superficielle du catalyseur et du pK_a du BPA ($pK_a = 9,6$).

A pH acide, le photocatalyseur MnTiO₃ est chargé positivement ce qui a engendré une répulsion entre le polluant protoné et la surface du photocatalyseur.

A pH basique, le photocatalyseur MnTiO₃ est chargé négativement ce qui a conduit à une répulsion entre le polluant et la surface du photocatalyseur.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Parmi les bisphénols, le bisphénol-A (BPA) est l'un des composés industriels les plus utilisés dans le monde. L'instabilité thermique de cette substance et sa sensibilité au rayonnement UV, au lavage ou des conditions alcalines font que le BPA est systématiquement émis par les produits de tous les jours et s'accumule dans l'environnement.

Le but de notre travail a été de dégrader le BPA par la photocatalyse hétérogène en utilisant un semi-conducteur issu d'un produit naturel synthétisé par voie Sol-Gel.

Dans un premier temps, nous avons constaté que l'irradiation UV₂₅₄ seule ne peut pas dégrader le BPA. Le rendement de dégradation photolytique du BPA obtenu est de 69% à pH acide (pH= 3) pendant 3 heures.

Dans un second temps, nous avons essayé de dégrader le BPA par la photocatalyse hétérogène. Une série d'expériences a été réalisée avec une concentration initiale de 10 mg/ L du BPA sous irradiation UV_{254 nm} et UV_{365 nm} à pH du milieu 5,3 pour une concentration du photocatalyseur TiMnO₃ comprise entre 0,10 et 1 g/L.

Le photocatalyseur TiMnO₃ que nous avons synthétisé et caractérisé a donné un meilleur rendement de 85 % de dégradation du BPA, sous irradiation UV_{254 nm} à pH= 5,3 et avec une concentration de photocatalyseur [TiMnO₃] =1 g/L pendant 3heure.

Enfin avec la lampe UV_{365 nm} le meilleur rendement de dégradation 11% a été obtenu avec une concentration du photocatalyseur [TiMnO₃] =0,25 g/L au bout de 45 minute.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Duan, Y. Yao, B. Wang, L. Han, L. Wang, H. Sun and L. Chen, Association of urinary concentrations of bisphenols with type 2 diabetes mellitus: A case-control study, *Environmental Pollution*, 243(2018),1719-1726.
- [2] B. Wyzga, K. Połe', K. Olechowska, and K. H₂ac-Wydro, The impact of toxic bisphenols on model human erythrocyte membranes, *Colloids* ,186(2020), 110670.
- [3] P. Wua, Y. Zhanga, Z. Chenb, Y. Duana, Y. Laia, Q. Fanga, F. Wangb and S. Lib, Performance of boron-doped graphene aerogel modified gas diffusion electrode for in-situ metal-free electrochemical advanced oxidation of Bisphenol A, *Applied Catalysis B : Environmental*, 255(2019), 117784.
- [4] N. P. Moraes, R.B. Valim, R. S. Rocha, M. L.C. P. Silva, T. M. B. Campos, G. P. Thim and L. A. Rodrigues, Effect of synthesis medium on structural and photocatalytic properties of ZnO /carbon xerogel composites for solar and visible light degradation of 4-chlorophenol and bisphenol- A, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 584(2020), 124034.
- [5] M. Noszczyńska and Z. Piotrowska-Seget, Bisphenols: Application, Occurrence, Safety, and Biodegradation Mediated by Bacterial Communities in Wastewater Treatment Plants and Rivers, *Chemosphere*, 201(2018), 214-223.
- [6] D. Guettaia, Elimination de deux polluants organiques, le Bisphénol-A et l'Ibuprofène, par les procédés d'oxydation avancée, thèse de doctorat, 2017 Université ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM, Algérie.
- [7] G. Determe, Bisphénol A en Odontologie : données actuelles, thèse de doctorat, 2016 Université Toulouse III Paul Sabatier, France.
- [8] J. Khan, S. Salhotra, P. Goswami, J. Akhtar, S. Jahan, S. Gupta, S. Sharma, B.D. Banerjee, S. Parvez, S. Gupta and S. Raisuddin, Bisphenol A triggers axonal injury and myelin degeneration with concomitant neurobehavioral toxicity in C57BL/6J male mice, *Toxicology*, 428 (2019), 152299 .
- [9] S. Yue, J. Yu, Y. Kong, H. Chen, M. Mao, C. Ji, S. Shao, J. Zhu, J. Gu and M. Zhao, Metabolomic modulations of HepG2 cells exposed to bisphenol analogues, *Environment International*, 129 (2019) , 59-67.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [10] H. Zhang, Y. Zhang, J. Li and M. Yang, Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China ,*Science of The Total Environment*, 655 (2019) , 607-613.
- [11] M. Liu, S. Jia, T. Dong, Y. Han, J. Xue, E. R.Wanjaya and M. Fang, The occurrence of bisphenol plasticizers in paired dust and urine samples and its association with oxidative stress, *Chemosphere*, 216 (2019), 472-478 .
- [12] M. V. López-Ramón, R. Ocampo-Pérez, M. I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla and M. Sánchez-Polo, Removal of bisphenols A and S by adsorption on activated carbon clothes enhanced by the presence of bacteria, *Science of The Total Environment*, 669 (2019), 767-776.
- [13] H. Wanga, S. Songa, M. Shaoa, Y. Gaoa, C. Yanga, Y. Lic, W. Wanga, Y. Hea and P. Li, Determination of bisphenol analogues in food-contact plastics using diode array detector, charged aerosol detector and evaporative light-scattering detector ,*Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186 (2019), 109778.
- [14] N. Perciani de Moraes, R. B. Valim, R. da Silva Rocha, M. da Silva, T. B. Campos, G. P. Thim and L. A. Rodrigues, Effect of synthesis medium on structural and photocatalytic properties of ZnO /carbon xerogel composites for solar and visible light degradation of 4-chlorophenol and bisphenol A, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 584 (2020) , 124034.
- [15] G. Determe, Bisphénol A en Odontologie : données actuelles, thèse de doctorat, 2016, Université Toulouse III Paul Sabatier, France.
- [16] D. S. Babu, V. Srivastava, P.V. Nidheesh, and M. S. Kumar, Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes, *Science of the Total Environment*, 696 (2019), 133961.
- [17] J. Wang and R. Zhuan, Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview, *Science of The Total Environment*, 701(2020), 135023.
- [18] Q. Yang, Y. Ma, F. Chen, F. Yao, J. Sun, S. Wanga, K. Yi, L. Hou, X. Li and D. Wang, Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water, *Chemical Engineering Journal*, 378 (2019), 122149.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [19] M. Yala and A.A Lahouel, Dégradation photocatalytique du 2, 4,6-trichlorophénol par des oxydes mixtes, mémoire de Master, 2018, Université ABOU-BEKR BELKAID -TLEMCEM, Algérie.
- [20] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs Irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UVA/UVB), thèse de doctorat, 2012, Université de Lyon, France.
- [21] M. Malakootian, A. Shahesmaeili, M. Faraji, H. Amiri and S.S. Martinez, Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis ,*Process Safety and Environmental Protection*,134 (2020), 292-307.
- [22] S. Aknoun and H. BENMOUSSA, Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé Electro / Fe^{3+} /PDS en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier : Faisabilité du couplage de l'Electro / Fe^{3+} / PDS au traitement biologique, mémoire de Master, 2016, Université A. MIRA-BEJAIA, Algérie.
- [23] R. Tafer, Photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque), Mémoire de Magister en chimie, 2007, Université Mentouri-Constantine, Algérie.
- [24] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier and J.F. Blais, Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants, *Journal of Water Science*, 22 (2009), 535-564.
- [25] B. OHTANI, Photocatalysis by inorganic solid materials: revisiting its definition, concepts, and experimental procedures, *Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo*,63 (2011), 395-430.
- [26] S. Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries, thèse de doctorat, 2014, Université de YAOUNDE I, Cameroun.
- [27] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologique dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UVA/UVB), thèse de doctorat, 2012, Université de Lyon, France.
- [28] S. Samia, Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro oxydation et leur couplage, thèse de doctorat, 2018, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [29] I. Mehdi, Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible, thèse de doctorat, 2011, Université de Lorraine, France.
- [30] A. Sobhani-Nasab and M. Behpour, Synthesis, characterization, and morphological control of $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanoparticles through green method and its photocatalyst application, *Journal of materials science: Materials of Electronics*, 27 (2016) 11946-11951.
- [31] Annu, A. Akbar, and A. Shakeel, Green Synthesis of Metal, Metal Oxide Nanoparticles, and Their Various Applications, *Handbook of Ecomaterials*. Springer, (2018), 1-45.
- [32] U.G. Akpan and B.H. Hameed, the advancements in sol-gel method of doped- TiO_2 photocatalysts, *Applied Catalysis A: General*, 375 (2010), 1-11.
- [33] V. GÂTÉ, Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur film TiO_2 sol-gel par Lithographie Interférométrique Dynamique sur de grandes surfaces, thèse de doctorat, 2013, Université Jean MONNET de Saint-Etienne Universités de Lyon, France.
- [34] M. Houda, B. Radhouane, A.L. Cécile , G. Abdellatif, and A. Salah , Co-precipitation synthesis and characterization of tin-doped α Fe_2O_3 nanoparticles with enhanced photocatalytic activities ,*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 114 (2018), 1-7.
- [35] M. A. A. KERROUM, Synthèse et fonctionnalité de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie, thèse de doctorat, 2019, Université de Strasbourg université Mohammed V, France.
- [36] B. Widad, Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc, thèse de doctorat, 2015, Université d'ORAN I Ahmed Ben Bella en cotutelle avec l'Université Claude Bernard LYON I, France.
- [37] M. St-Jean, Développement d'un matériau photocatalytique pour l'oxydation de méthanol dans l'eau, mémoire de Master, 2016, Université de LAVAL, Canada.
- [38] E. Verdon, La synthèse solvothermale de fines particules de dioxyde de Cérium, thèse de doctorat, 1991 Université de Bordeaux I, France.
- [39] M. St-Jean, Synthèse solvothermale de nanocristaux d'oxyde d'indium-étain pour application dans les vitrages électrochromes plasmoniques, mémoire de Master, 2016, Université de Liège, Belgique.
- [40] M. Enhessari, A. Parviz, E. Karamali and K. Ozaee, Synthesis, characterisation and optical properties of MnTiO_3 nanopowders, *Journal of Experimental Nanoscience*, 7 (2012), 327-335.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [41] M. Shaterian, M. Barati, K. Ozaee and M. Enhessari, Application of MnTiO₃ nanoparticles as coating layer of high performance TiO₂/ MnTiO₃ dye-sensitized solar cell, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014), 3646-3648.
- [42] G. L. Lucena, L. C. de Lima, L. M. C. Honório, A. L. M. de Oliveira, R. L. Tranquilim, E. Longo, A. G. de Souza, A. da S. Maia and I. M. G. dos Santos, CaSnO₃ obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye, *Cerâmica* 63 (2017) 536-541.
- [43] U. Mohanty, S. D. Kaushik, H. Bhatt, M. N. Deo, and I. Naik, Neutron Diffraction and Magnetic Behavior of Ilmenite MnTiO₃, *AIP Conference Proceedings*, 2115 (2019), 030514.
- [44].O. Harizanov, T. Ivanova and A. Harizanova ,Study of sol–gel TiO₂ and TiO₂–MnO obtained from a peptized solution, *Materials Letters*, 49(2001), 165-171.
- [45] Y. K. Sharma, Kharkwal, S.Uma and Nagarajan ,Synthesis and characterization titanates of the formula MnTiO₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates, *Polyhedron* 28(2009), 579-585.
- [46] R. Nakhawong, Fabrication and characterization of MnTiO₃ nanofibers by sol–gel assisted electrospinning, *Materials Letters*, 161(2015)468–470.
- [47] M. Enhessari, A. Parviz, E. Karamali and K. Ozaee, Synthesis, characterisation and optical properties of MnTiO₃ nanopowders, *Journal of Experimental Nanoscience*, (7) 2012, 327–335.
- [48] K. Davididou, R. Nelson, J.M. Monteagudo, A. Dur_an, A.J. Exp_osito and E. Chatzisyneon, Photocatalytic degradation of bisphenol-A under UV-LED, blacklight and solar irradiation, *Journal of Cleaner Production*, 203 (2018), 13-21.
- [49] Y. MAMERI, Comportement thermique et photochimique du paracétamol et l’aspirine par la goethite en solution aqueuse en phase hétérogène, thèse de doctorat, 2018, Université des frères Mentouri Constantine 1, Algérie.

ملخص

إلى أكثر من 7.7 مليون طن في جميع أنحاء العالم. تم تحسين خصائص الخفة والمتانة والمقاومة BPA اليوم، يصل الإنتاج السنوي لـ من هذه المنتجات ثم تهاجر BPA ولكن في الوقت نفسه، يمكن إطلاق BPA العالية للتأثير للمنتجات البلاستيكية بشكل كبير مع إضافة. تسممًا في جميع أجهزة الأعضاء الحيوية تقريبًا، حتى عند الجرعات المنخفضة جدًا BPA إلى الأغذية المعبأة والبيئة؛ بسبب

بواسطة عمليات الأكسدة المتقدمة وهي: التحلل الضوئي المباشر والتحفيز الضوئي غير BPA يتكون هذا العمل من دراسة تحلل مادة أظهرت النتائج أن أفضل محصول هو 85% لمدة 3 ساعات عند (UV / Vis) أعقب الإزالة قياس الطيف $MnTiO_3$ المتجانس بواسطة الرقم الهيدروجيني = 5.3 لتركيز المحفز الضوئي يساوي 1 جم / لتر.

TiMnO₃ الكلمات المفتاحية: بيسفينول أ، عمليات الأكسدة المتقدمة،

Résumé

Aujourd'hui, la production annuelle du BPA atteint plus de 7,7 millions de tonnes dans le monde. Les caractéristiques de légèreté, de durabilité et de forte résistance aux chocs des produits en plastique sont considérablement améliorées avec l'ajout du BPA. Mais en même temps, le BPA peut être libéré de ces produits et ensuite migrer vers les denrées alimentaires emballées et l'environnement ; Le BPA provoque une toxicité dans presque tous les systèmes d'organes vitaux, même à très faible dose.

Ce travail consiste en l'étude de la dégradation du BPA par des procédés d'oxydation avancée à savoir : la photolyse directe et la photocatalyse hétérogène par le $MnTiO_3$. L'élimination a été suivie par spectrométrie (UV/Vis). Les résultats trouvés montrent que le meilleur rendement est 85% pendant 3 heures à pH = 5,3 pour une concentration du photocatalyseur égale à 1 g/L.

Mots-clés: BPA, POA, TiMnO₃

summary

Today, the annual production of BPA reaches over 7.7 million tones worldwide. The characteristics of lightness, durability and high impact resistance of plastic products are greatly improved with the addition of BPA. But at the same time, BPA can be released from these products and then migrate to packaged food and the environment; BPA causes toxicity in almost all vital organ systems, even at very low doses.

This work consists of the study of the degradation of BPA by advanced oxidation processes namely: direct photolysis and heterogeneous photocatalysis by $MnTiO_3$. Elimination was followed by spectrometry (UV / Vis). The results found show that the best yield is 85% for 3 hours at pH = 5.3 for a concentration of the photocatalyst equal to 1 g / L.

Keywords : BPA, POA, TiMnO₃