



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider-Biskra



Faculté des sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la vie
Département de **Sciences de la Matière**

Ref :

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Chimie

Option : Chimie Inorganique

Intitulé :

**Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques et Biologiques
des Oxydes Mixtes à Base des Métaux divalents et trivalents.**

Présenté par :

Wissam BOUCHAL

Soutenue publiquement le : 13/06/ 2024

Devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|
| Mr. MAKHLOUFI Rachid. | MCA | Université de Biskra | Président |
| Mr. DJANI Faïçal. | Professeur | Université de Biskra | Directeur de Thèse |
| Mr. KENNOUCHE Samir | MCA | Université de Biskra | Co-directeur de Thèse |
| Mr. GUETTAF Temam ELHachemi | MCA | Université de Biskra | Examineur |
| Mr. BEN MYA Omar | Professeur | Université de El-Oued | Examineur |



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider-Biskra



Faculté des sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la vie
Département de **Sciences de la Matière**

Ref :

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Chimie

Option : Chimie Inorganique

Intitulé :

**Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques et Biologiques
des Oxydes Mixtes à Base des Métaux divalents et trivalents.**

Présenté par :

Wissam BOUCHAL

Soutenue publiquement le : 13/06/ 2024

Devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|
| Mr. MAKHLOUFI Rachid. | MCA | Université de Biskra | Président |
| Mr. DJANI Faiçal. | Professeur | Université de Biskra | Directeur de Thèse |
| Mr. KENNOUCHE Samir | MCA | Université de Biskra | Co-directeur de Thèse |
| Mr. GUETTAF Temam ELHachemi | MCA | Université de Biskra | Examineur |
| Mr. BEN MYA Omar | Professeur | Université de El-Oued | Examineur |

Remerciement

Cette étude est le résultat d'un partenariat établi entre le laboratoire de chimie moléculaire et environnement (LCME) de l'université de Biskra et le laboratoire de nanotechnologie (SRG) de l'université de Dumlupinar Kutahya-Turkiye.

Je remercie **Dieu**, le tout-puissant, qui m'a donné la force et le courage et la patience pour mener à terme ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mon directeur de thèse, Pr. **DJANI Faïçal**, professeur à l'université Mohamed K. hider de Biskra, pour m'avoir confié ce travail de doctorat, pour ses précieux conseils et pour avoir consacré de nombreuses heures à la supervision de cette recherche.

Je tiens également à remercier mon co-directeur, Dr. **KENNOUCHE Samir**, maître de conférences à l'université de Biskra, pour son soutien et son assistance tout au long de ce processus.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **MAKHLOUFI Rachid**, maître de conférences à l'Université Mohamed K. hider de Biskra, qui a bien voulu me faire l'honneur et le plaisir d'être le Président du jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **GUETTAF TEMAM El Hachemi**, maître de conférences à l'Université Mohamed K. hider de Biskra, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Monsieur **BEN MYA Omar**, Professeur à l'Université Hamma Lakhdar El Oued qui m'a honoré en acceptant d'être membre de jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame **BEN MACHICHE Hayet**, chef de laboratoire de chimie à l'Université Mohamed K. hider de Biskra.

Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci.

Dédicace

A l'âme de mon cher Père...

A Ma chère Mère ...

Mes Frères ...

Je dédie ce modeste travail...



Wisseem

Résumé

La pollution de l'eau est l'un des problèmes majeurs qui menace la planète en raison du développement industriel rapide. La recherche de solutions efficaces, économiques et respectueuses de l'environnement est devenue un défi pour les scientifiques, ce qui constitue l'objectif principal de cette étude. La rhodamine B, un colorant difficile à dégrader, provoquant des effets nocifs tels que le cancer et l'inflammation des voies respiratoires, fait l'objet d'études par de nombreux scientifiques. Afin de l'éliminer des eaux usées, la poudre de $\text{Bi}^x\text{-BaBiO}_3$ (0 %, 5 %, 10 %, 10 %, 15 % et 20 %) a été synthétisée par la technique sol-gel. Un excès de nitrate de Bismuth a été ajouté pour déterminer son effet, vérifier son activité photocatalytique d'une part, et étudier ses propriétés biologiques en tant qu'agent antioxydant et antibactérien d'autre part, dans le but de créer un composé aux propriétés multiples. Les résultats des analyses par rayons X ont indiqué la formation d'un composé binaire $\text{BaBiO}_3\text{-BaCO}_3$. Dans les tests photocatalytiques, une activité photocatalytique élevée de 73 % a été observée pour la dégradation du RhB sous la lumière du soleil, et il a également été recyclé pour 3 cycles. Dans l'étude de l'activité antibactérienne et antioxydante, l'ajout d'un excès de nitrate de Bismuth a renforcé l'activité antibactérienne contre les micro-organismes Gram-positifs et Gram-négatifs, tels que *S. aureus* et *E. coli*, tandis que 10 % de Bi-BBO en tant qu'agent antioxydant a présenté une valeur CI50 la plus efficace de 2,5 mg/ml. Dans une deuxième partie de l'étude, le $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a été synthétisé par la technique sol-gel et traité à 500 °C pour étudier ses propriétés photocatalytiques sous lumière visible lumière solaire et artificielle (LED 16 W), puis ses propriétés antioxydantes. Les résultats des analyses par rayons X ont montré que le composite binaire $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$ était formé sous une structure tétragonale et triclinique respectivement, Les résultats photocatalytiques étaient impressionnants, avec des taux de dégradation de la rhodamine B de 94,41 % sous la lumière solaire pendant 120 minutes, et de 83,10 % sous lumière artificielle pendant 180 minutes, avec un décalage de longueur d'onde indiquant une déméthylation progressive de la rhodamine B.

Mots clés : $\text{Bi}^x\text{-BaBiO}_3$, Bi_2O_3 , Lumière solaire et artificielle, sol gel, Propriétés Biologiques, Propriétés Photocatalytiques, Rhodamine B.

Abstract

The water pollution is one of the major problems threatening the planet due to rapid industrial development, and the search for effective, economical, and environmentally friendly solutions has become a challenge for scientists, which is the main objective of this study. Rhodamine B, a difficult-to-degrade dye that causes harmful effects such as cancer and inflammation of the respiratory tract, is the subject of study by many scientists. In the aim to eliminate it from wastewater, Bi%-BaBiO₃ powder (0%, 5%, 10%, 10%, 15%, and 20%) was synthesized using the sol-gel technique, where an excess of Bismuth nitrate was added to determine its effect, to verify its photocatalytic activity on one hand, and to study its biological properties as an antioxidant and antibacterial agent on the other hand, to create a compound with multiple properties. X-ray results indicated the formation of a binary compound BaBiO₃-BaCO₃. In photocatalytic tests, a high photocatalytic activity of 73% was observed for the degradation of RhB under sunlight, and it was recycled for other cycles. In the study of antibacterial and antioxidant activity, the addition of an excess of bismuth nitrate enhanced the antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative microorganisms such as *S. aureus* and *E. coli*, while 10% of Bi-BBO as an antioxidant agent had the most effective IC50 value of 2.5 mg/ml. In the second part of the study Bi₄O₇-Bi₂O₃ was synthesized using the sol-gel technique and treated at 500°C to study its photocatalytic properties under visible light sunlight and artificial light (LED 16 W), and then its antioxidant properties. X-ray results showed that the binary composite Bi₄O₇-Bi₂O₃ was formed under tetragonal and triclinic structures respectively. The photocatalytic results were impressive, with degradation rates of Rhodamine B of 94.41% under sunlight for 120 minutes, and 83.10% under artificial light for 180 minutes, with a wavelength shift indicating progressive demethylation of Rhodamine B.

Key words: Bi%-BaBiO₃, Bi₂O₃, Sunlight and artificial light, sol gel, Biological properties, Photocatalytic properties, Rhodamine.

الملخص

يعد تلوث المياه واحدا من المخاطر التي تهدد الكوكب بفعل التطور الصناعي السريع و إيجاد حلول فعالة اقتصادية و صديقة للبيئة له أصبح تحديا للعلماء, والذي يعتبر الهدف الرئيسي لهذه الدراسة الرودامين ب باعتباره أحد الملونات التي يصعب تحللها و الذي يسبب آثار ضارة كالسرطان و التهاب المجاري التنفسية يعد محل دراسة من قبل الكثير من العلماء .

يهدف ازاته من المياه المستعملة تم تخليق مسحوق $\text{Bi}-\text{BaBiO}_3$ (20%, 15%, 10%, 5%, 0%) بتقنية الهلام المذاب أين تمت إضافة فائض من نترات البيسموث لتحديد تأثيره و معالجته عند درجة حرارة 900°C للتحقق من نشاطه التحفيزي من جهة و دراسة خصائصه البيولوجية كمضاد أكسدة و مضاد بكتيريا من جهة أخرى رغبة في خلق مركب متعدد الخصائص. أشارت نتائج الأشعة السينية الى تكون مركب ثنائي $\text{BaBiO}_3-\text{BaCO}_3$, فيم يخص اختبار التحفيز الضوئي فقد لوحظ وجود نشاط تحفيزي ضوئي عالي 73% لتدهور مركب ال RhB تحت أشعة الشمس و قد تمت أيضا إعادة تدويره للقيام بدورات أخرى ووفق دراسة النشاط المضاد للبكتيريا و المضاد للأكسدة فان إضافة فائض من نترات البيسموث قد عززت النشاط المضاد للبكتيريا ضد كل من الكائنات المجهرية موجبة و سالبة الغرام (*E. Coli* و *S.aureus*) بينما كان للمركب $10\%\text{Bi}-\text{BBO}$ كعامل مضاد للاكسدة القيمة CI50 الأكثر فعالية التي تقدر ب 2.5 مغ / مل. كما تم في جزء ثان من الدراسة تخليق مركب Bi_2O_3 بتقنية الصول جال و معالجته عند 500°C بهدف دراسة خصائصه التحفيزية الضوئية في الضوء المرئي (اشعة الشمس و الأشعة الاصطناعية LED 12 w) و من ثم دراسة خصائصه المضادة للأكسدة. أثبتت نتائج الأشعة السينية أن المركب الثنائي $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Bi}_4\text{O}_7$ قد تشكل تحت بنية *tétragonale* و *triclinique* على التوالي.

فيم أن نتائج التحفيز الضوئي كانت مبهرة إذ أن نسب تهافت ال RhB بلغت 94,41% في ضوء الشمس في مدة 120 دقيقة و 83,10% في الضوء الاصطناعي خلال 180 دقيقة مع تغير في طول الموجة الذي يدل على نزع الميثيل التدريجي من الرودامين B.

الكلمات المفتاحية : $\text{Bi}-\text{BaBiO}_3$, Bi_2O_3 , ضوء الشمس و الضوء الاصطناعي, تقنية الهلام الذائب، الخصائص البيولوجية، خصائص التحفيز الضوئي، رودامين ب.

Sommaire

| | |
|---|-----|
| Liste des Figures | i |
| Liste des Tableaux | iii |
| Introduction Générale | 2 |
| Chapitre I | |
| Partie I Généralité sur les Pérovskites | |
| Introduction | 6 |
| I.1.1. La structure pérovskite | 7 |
| I.1.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite | 7 |
| I.1.2.1. Condition d'électroneutralité | 7 |
| I.1.2.2. Condition Stœchiométrique | 8 |
| I.1.2.3. Condition de Goldschmidt | 8 |
| I.1.3. Les concepts fondamentaux relatifs aux défauts sur la structure cristalline | 9 |
| I.1.4. Le Bismuth comme élément | 10 |
| I.1.5. Bismuthate de Baryum BaBiO ₃ | 10 |
| I.1.6. L'oxyde de Bismuth Bi ₂ O ₃ | 13 |
| I.1.6.1. Polymorphisme de l'oxyde de bismuth (III) | 14 |
| Partie 2 La Photocatalyse & pollution d'eau | |
| I.2.1. La pollution de l'eau | 16 |
| I.2.2. Les sources de pollution d'eau | 16 |
| I.2.3. Les principaux types de contaminations | 17 |
| I.2.4. Les différents types de polluants | 18 |
| I.2.4.1. Les pesticides | 18 |
| I.2.4.2. Métaux lourds | 18 |
| I.2.4.3. Les produits Pharmaceutiques | 18 |
| I.2.4.4. Les Colorants | 19 |
| I.2.5. Techniques de Traitement des eaux | 20 |
| I.2.5.1. La photocatalyse hétérogène | 22 |
| I.2.5.2. Paramètres influençant la photocatalyse | 23 |
| I.2.5.3. La photocatalyse entre avantages et inconvénients | 24 |
| I.2.5.4. La photocatalyse solaire | 25 |
| Partie III l'activité biologique | |
| I.3.1. Définition des Bactéries | 26 |
| I.3.2. Les sources de contaminations | 28 |
| I.3.3. L'activité antibactérienne | 29 |
| I.3.4. Antioxydant et système de défense | 29 |
| I.3.5. L'activité antioxydante | 31 |
| Références | 33 |

Chapitre II

Partie 1 : Méthodes de synthèse.

| | | |
|-------------|---|----|
| | Introduction | 39 |
| II.1.1. | Synthèses par voie solide | 39 |
| II.1.2. | Synthèses par voie liquide | 39 |
| II.1.2.1. | Synthèse par Co-précipitation | 39 |
| II.1.2.2. | Synthèse hydrothermale | 40 |
| II.1.2.3. | Synthèse par auto combustion | 40 |
| II.1.2.4. | Synthèse par Sol gel | 40 |
| II.1.2.4.1. | Sol-gel Citrate | 41 |
| II.1.2.4.2. | Sol-gel Péchini | 41 |
| II.1.2.4.3. | La méthode sol-gel entre avantages et inconvénients | 42 |

Partie 2 : Techniques de Caractérisation

| | | |
|-----------|--|----|
| | Introduction | 43 |
| II.2.1. | Analyse thermogravimétrique (ATG) | 43 |
| II.2.2. | Diffraction des rayons X - Méthode des poudres | 43 |
| II.2.2.1. | Détermination de la taille des cristallites | 45 |
| II.2.3. | Spectroscopie Infrarouge en mode ATR | 46 |
| II.2.4. | Microscopie électronique à balayage (MEB) / Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS) | 46 |
| II.2.5. | Spectrophotomètre UV-Vis RDS | 47 |
| II.2.6. | Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible | 47 |
| II.2.7. | Adsorption – désorption d'azote | 48 |

Partie 3 : Principes de l'activités photocatalytique et biologique

| | | |
|-----------|---|----|
| II.3.1. | Activité photocatalytique | 50 |
| II.3.1.1. | Spectre d'absorption de colorant étudié | 50 |
| II.3.1.2. | Mécanisme de dégradation | 51 |
| II.3.2. | Activité antibactérienne | 55 |
| II.3.2.1. | Les souches bactériennes | 55 |
| II.3.2.2. | Méthodes d'étude de l'activité antibactérienne des nanoparticules | 56 |
| II.3.3. | L'activité antioxydante | 57 |
| II.3.3.1. | Piégeage du radical DPPH | 57 |
| II.3.3.2. | Évaluation du potentiel antiradicalaire : calcul des CI50 | 58 |
| | Références | 59 |

Chapitre III

| | | |
|--|--------------|----|
| | Introduction | 62 |
|--|--------------|----|

Partie 1 : Synthèse et caractérisation.

| | | |
|------------|--|----|
| III.1.1. | Synthèse par voie Sol-gel | 62 |
| III.1.2. | Caractérisation des poudres de BaBiO ₃ : | 64 |
| III.1.2.1. | Analyse thermique (ATG) du précurseur | 64 |
| III.1.2.2. | Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX) | 65 |
| III.1.2.3. | Analyse par spectroscopie infrarouge | 69 |
| III.1.2.4. | Analyse microstructurale des oxydes (MEB) | 70 |

| | | |
|---|--|-----------|
| III.1.2.5. | Analyse de BET | 73 |
| III.1.2.6. | Analyse par spectroscopie de réflectance diffuse | 74 |
| Partie 2 Applications Photocatalytiques et Biologiques | | |
| III.2.1. | Détermination de l'activité photocatalytique | 76 |
| III.2.1.1. | Environnemental des colorants | 76 |
| III.2.1.2. | Spectres d'absorption de colorant étudié | 76 |
| III.2.1.3. | Montage et mode opératoire | 77 |
| III.2.1.4. | Etude cinétique | 80 |
| III.2.1.5. | Mécanisme de Dégradation | 82 |
| III.2.1.6. | Recyclage de photocatalyseur | 83 |
| III.2.2. | Détermination de l'activité antibactérienne | 84 |
| III.2.3. | Détermination de l'Activité Antioxydante | 87 |
| | Conclusion | 90 |
| | Références | 91 |

Chapitre IV

Partie 1 : Synthèse et caractérisation

| | | |
|------------------|--|------------|
| | Introduction | 94 |
| IV.1.1. | Synthèse par voie Sol-gel | 94 |
| IV.1.2. | Caractérisation des poudres de $\text{Bi}_4\text{O}_7 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ | 95 |
| IV.1.2.1. | Diffraction de rayon X (DRX) | 95 |
| IV.1.2.2. | Analyse par spectroscopie infrarouge | 97 |
| IV.1.2.3. | Analyse microstructurale des oxydes MEB | 98 |
| IV.1.2.4. | Analyse par spectroscopie de réflectance diffuse | 99 |
| IV.1.2.5. | BET | 100 |

Partie 2 : Application photocatalytique et antioxydante.

| | | |
|-----------------|--|------------|
| IV.2.1. | Détermination de l'activité photocatalytique | 101 |
| IV.2.1.1 | Recyclage de photocatalyseur | 102 |
| IV.2.2. | Détermination de l'activité antioxydante | 104 |
| | Conclusion | 106 |
| | Références | 107 |
| | Conclusion Générale | 107 |

Liste des Figures

Chapitre I

| | | |
|--------------------|--|-----------|
| Figure I.1 | Représentation schématique d'un maillage représentant la structure idéale en pérovskite. | 7 |
| Figure I.2 | Diagrammes d'empaquetage tridimensionnels de BaBiO ₃ . Les octaèdres Bi ¹ O ₆ et Bi ² O ₆ déformés sont reliés entre eux par un partage des angles. | 11 |
| Figure I.3 | Diffractogramme de DRX du BaBiO ₃ . | 11 |
| Figure I.4 | Spectre de conversion Kubelka-Munk de BaBiO ₃ : énergie de la bande interdite calculée par la méthode d'extrapolation. | 12 |
| Figure I.5 | Images MEB de poudres de BBO calcinées à a- 700 °C, b- 800 °C. | 12 |
| Figure I.6 | Températures de transformation des différentes phases de Bi ₂ O ₃ . | 14 |
| Figure I.7 | Description de la structure de δ-Bi ₂ O ₃ selon les modèles proposés par Sille Gattow, Schroeder et Willis. | 15 |
| Figure I.8 | Principe de la photocatalyse hétérogène. | 23 |
| Figure I.9 | Photocatalyse solaire (Almeria, Espagne). | 25 |
| Figure I.10 | Carte de l'irradiation solaire en Algérie publié par le CDER. | 25 |
| Figure I.11 | Les différentes formes des bactéries. | 26 |
| Figure I.12 | Structure bactérie à Gram positive (à gauche) / à Gram négative (à droite). | 27 |
| Figure I.13 | Schéma des voies de transmission des organismes pathogènes. | 29 |
| Figure I.14 | Structure développée de l'ascorbate et la Vit E. | 31 |
| Figure I.15 | Transformation du radical DPPH• en DPPHH. | 32 |
| Figure I.16 | Formation et piégeage du radical ABTS•+ par un antioxydant donneur de H•. | 32 |

Chapitre II

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Figure II.1 | Représentation schématique (A) d'un sol et (B) d'un gel. | 41 |
| Figure II.2 | Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano. | 44 |
| Figure II.3 | Représentation schématique d'une raie de diffraction. | 45 |
| Figure II.4 | Principe du spectromètre PerkinElmer UATR 2 en mode ATR. | 46 |
| Figure II.5 | Spectre d'absorption du RhB. | 50 |
| Figure II.6 | Illustration des différentes formes de la rhodamine B en solution aqueuse selon le pH. | 51 |
| Figure II.7 | Mécanisme de dégradation photocatalytique de la rhodamine B | 52 |
| Figure II.8 | Evolution de l'absorbance d'une solution de rhodamine B sous irradiation visible, a) par destruction de la structure chromophore, b) en présence d'un processus de N-dééthylation. | 53 |
| Figure II.9 | Photo-réacteur avec des lampes UV et visibles. | 54 |
| Figure II.10 | Image microscopique et en microscopie électronique à balayage | 55 |
| Figure II.11 | S. aureus – observation en microscopie électronique à balayage | 56 |
| Figure II.12 | Illustration de la méthode de diffusion sur disques | 57 |
| Figure II.13 | Réaction du piégeage du radical libre DPPH 2,2-diphényl-1-ptycril-hydrazyl par un antioxydant. | 58 |

Chapitre III

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Figure III.1 | Schémas de différentes étapes de synthèse de BaBiO ₃ par sol gel. | 63 |
| Figure III.2 | Poudre BBO avant et après calcination. | 63 |
| Figure III.3 | Courbes TG des précurseurs %Bi -BaBiO ₃ (0% et 20% Bi) chauffés à l'air à 5 °/min. | 64 |
| Figure III.4 | Diffractogrammes des RX des poudres BBO-BCO avec différents excès de Bi. | 65 |
| Figure III.5 | Evolution de la position des pics les plus intenses : 29,01° et 23,9° de BBO et BCO. | 67 |

| | | |
|----------------------|---|-----------|
| Figure III.6 | Composition du BCO et du BBO en fonction de la teneur en Bi (%). | 67 |
| Figure III.7 | Evolution du volume de BBO et BCO en fonction de taux de Bi. | 68 |
| Figure III.8 | Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux de Bi. | 69 |
| Figure III.9 | Spectres FTIR des échantillons de poudre de %Bi-BBO calcinés à 900°C. | 70 |
| Figure III.10 | Micrographes et histogrammes de la taille des particules pour BaBiO ₃ -BaCO ₃ ((a)- 0%Bi-BBO, (b)- 5%Bi-BBO, (c)- 10 %Bi- BBO, (d)- 15 %Bi- BBO, (e)- 20 %Bi-BBO) particules. | 71 |
| Figure III.11 | Spectre EDS de l'échantillon tel que préparé ((a)- 0%Bi-BBO, (b)- 5%Bi-BBO, (c)- 10 %Bi- BBO, (d)- 15 %Bi- BBO, (e)- 20 %Bi- BBO). | 72 |
| Figure III.12 | Variation d'abondance de Bi % en fonction de la teneur en Bi. | 73 |
| Figure III.13 | Spectre UV-Visible de réflectance des échantillons des BBO préparés. | 74 |
| Figure III.14 | L'estimation de la bande interdite de différentes poudres de Bi%-BBO. | 75 |
| Figure III.15 | Structure développée de Rhodamine B. | 76 |
| Figure III.16 | Spectre d'absorption du RhB. | 77 |
| Figure III.17 | Schémas du dispositif expérimental de photodégradation sous lumière solaire. | 78 |
| Figure III.18 | Les spectres d'absorption du RhB par les NPs BBO-BCO sous énergie solaire pour différents temps : (a) 0% Bi-BBO, (b) 5% Bi-BBO, (c) 10% Bi-BBO, (d) 15% Bi-BBO, (e) 20% Bi-BBO. | 79 |
| Figure III.19 | L'évolution de la taille moyenne des cristallites du Bi%- BBO en fonction de la teneur en Bi (%). | 80 |
| Figure III.20 | Ajustement non linéaire des modèles PPO et PSO pour la dégradation du RhB. | 81 |
| Figure III.21 | Illustration schématique du mécanisme de base. | 82 |
| Figure III.22 | Cycle de recyclage de RhB. | 83 |
| Figure III.23 | Schéma illustratif de l'activité antibactérienne. | 85 |
| Figure III.24 | Inhibition bactérienne (%) du BBO pur et du BBO avec différents excès de Bi (%) contre E. coli et S. aureus. | 86 |
| Figure III.25 | Schéma de Protocol expérimental de test de DPPH. | 87 |
| Figure III.26 | Activité de piégeage du radical DPPH du %Bi-BBO et de l'acide ascorbique. | 88 |
| Figure III.27 | Relation entre l'CI50 DPPH et la taille des cristallites. | 89 |

Chapitre VI

| | | |
|---------------------|---|------------|
| Figure IV.1 | Organigramme de différentes étapes de synthèse de B4B2 par sol gel. | 94 |
| Figure IV.2 | Diffractogrammes des RX de poudre préparée. | 95 |
| Figure IV.3 | Evolution de la position des pics de Bi ₄ O ₇ , Bi ₂ O ₃ et B4B2. | 97 |
| Figure IV.4 | Spectre FTIR d'échantillon de Bi ₄ O ₇ -Bi ₂ O ₃ . | 97 |
| Figure IV.5 | Micrographes et histogramme de la taille des particules pour Bi ₄ O ₇ -Bi ₂ O ₃ . | 98 |
| Figure IV.6 | Spectre EDS de l'échantillon préparé. | 99 |
| Figure IV.7 | (a) spectres de réflectance UV-visible, (b) graphique pour l'estimation du gap optique. | 99 |
| Figure IV.8 | Les spectres d'absorption du RhB par NPs préparés sous énergie visible pour différents temps(a- solaire, b- artificiel). | 101 |
| Figure IV.9 | L'évaluation de l'absorbance de RhB en fonction du temps d'irradiation. | 102 |
| Figure IV.10 | Cycles de RhB. | 103 |
| Figure IV.11 | Activité de piégeage du radical DPPH du Bi ₄ O ₇ -Bi ₂ O ₃ et de l'acide ascorbique. | 104 |
| Figure IV.12 | L'activité antioxydante de Bi ₄ O ₇ -Bi ₂ O ₃ par un test de piégeage des radicaux de DPPH à différents intervalles de temps. | 105 |
| Figure IV.13 | Régression linéaire pour déterminer la valeur CI50 de l'échantillon. | 105 |

Liste des Tableaux

Chapitre I

| | | |
|--------------------|--|-----------|
| Tableau I.1 | les différentes symétries supposées par la structure en pérovskite, en fonction du facteur de tolérance t. | 9 |
| Tableau I.2 | Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants. | 10 |
| Tableau I.3 | Classification des procédés d'oxydation avancée. | 22 |
| Tableau I.4 | Les caractères des bactéries Gram positif Vs Gram négatif | 27 |

Chapitre II

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Tableau II.1 | Propriétés de la Rhodamine B. | 50 |
| Tableau II.2 | Les longueurs d'onde d'absorbance et des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces éthylées de la rhodamine. | 52 |

Chapitre III

| | | |
|----------------------|---|-----------|
| Tableau.III.1 | Liste des réactifs, puretés et producteurs utilisés pour la synthèse de l'oxyde de BBO. | 62 |
| Tableau III.2 | Paramètres structurels des NPs BaBiO ₃ - BaCO ₃ (0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 % excès de Bi). | 66 |
| Tableau III.3 | Taille moyenne des échantillons %Bi-BaBiO ₃ (0, 5, 10, 15, 20 %). | 68 |
| Tableau III.4 | Taille des particules de Bi%-BBO. | 72 |
| Tableau III.5 | Surface spécifique et diamètre moyen des pores des oxydes synthétisés. | 73 |
| Tableau III.6 | Gap optique des particules de BBO synthétisés par sol gel. | 75 |
| Tableau III.7 | L'évolution initiale de la dégradation photocatalytique du RhB avec et sans lumière pendant 24 h. | 77 |
| Tableau III.8 | Paramètres calculés du taux d'ordre cinétique de la dégradation du RhB sur les NPs %Bi-BBO. | 82 |
| Tableau III.9 | Résultats des valeurs CI50 DPPH pour les différents NPs et l'acide ascorbique. | 88 |

Chapitre VI

| | | |
|---------------------|---|------------|
| Tableau IV.1 | Liste des réactifs, puretés et producteurs utilisés pour la synthèse de l'oxyde B7B4. | 94 |
| Tableau IV.2 | Paramètres structurels de l'oxyde synthétisé. | 96 |
| Tableau IV.3 | Taille moyenne des cristallites d'échantillon. | 97 |
| Tableau IV.4 | Surface spécifique et taille moyenne des pores des oxydes synthétisés. | 100 |

Introduction Générale

Introduction Générale

La nanotechnologie est devenue l'un des principaux domaines de la science et la sixième nouveauté la plus innovante et prometteuse, dont l'influence sur l'économie et la société internationales [1,2,3]. Les nanomatériaux sont des particules de taille nanométrique (1 à 100 nm) qui sont fréquemment utilisées dans les applications et la recherche en nanosciences [4,5]. En raison de leur conductivité thermique, de leur rapport surface-volume élevé, de leur réactivité catalytique et de leurs performances optiques non linéaires [6], ces nanoparticules (NPs) sont chimiquement stables.

La nanotechnologie prend de l'importance en raison de ses diverses applications, telles que l'électronique, le stockage de l'information, l'optoélectronique [7,8], les industries chimiques, l'environnement, les médicaments et les produits pharmaceutiques, la catalyse, l'antibactérien [9] et les antioxydants [10]. En raison des propriétés chimiques, physiques et biologiques uniques des NPs [11], qui comprennent leur activité catalytique élevée, leur stabilité chimique et leurs activités médicinales antibactériennes et antioxydantes [12,13], leurs applications sont nombreuses et variées.

Des nanoparticules de matériaux telles que CuO [11], ZnO [14,15], ZnFe₂O₄ [16] et LaNiO₃ [17] ont été étudiées pour leur application environnementale et biomédicale. D'autre part, BaBiO₃, depuis 1993, quand il a été fabriqué pour la première fois, a attiré l'intérêt des scientifiques [18], l'oxyde agit comme l'un de la classe des pérovskites ABO₃, avec des octaèdres BiO₆ interconnectés [19], et un arrangement structuré des ions Bismuth.

Des échantillons de particules de BaBiO₃ ont été synthétisés à l'aide de diverses techniques, dont les scientifiques des techniques hydrothermales [20], du sol-gel [21] et des réactions à l'état solide [22]. Il a été rapporté que la méthode de préparation a des effets subtils sur la structure électronique, la morphologie, la taille des particules et l'intensité lumineuse de ce composé [23, 24]. L'application de ce composé ternaire a été remarquée dans divers domaines de la supraconductivité [25], du photovoltaïque [26], des processus de fractionnement de l'eau photoélectrochimique [27] et de la photocatalyse [28].

Sur la base d'études antérieures, nous avons déterminé que l'oxyde susmentionné a été utilisé dans plusieurs applications et a donné des résultats très efficaces. Cependant, il n'a jamais été utilisé dans le domaine biologique comme antioxydant ou antibactérien. Pour cette raison, les poudres nanométriques BaBiO₃ ont été synthétisées via la méthode Sol-Gel avec un excès de nitrates de Bismuth avec différents pourcentages pour étudier leur pouvoir catalytique pour la dégradation du colorant Rhodamine B, l'un des colorants les plus difficiles à dégrader et dangereux sous la lumière du soleil, et ensuite étudié la possibilité de leur réutilisation pour plusieurs cycles. En outre, afin d'examiner l'activité antioxydante de la poudre préparée en utilisant la technique de réduction DPPH et l'activité antibactérienne de deux types de bactéries, E. coli et S. aureus, tout en tenant compte de

l'amélioration de ses propriétés physico-chimiques et catalytiques, un excès de masse de bi-nitrate a été ajouté pour déterminer leur effet sur les propriétés étudiées.

Notre travail est divisé en quatre chapitres:

- Introduction Générale.
- Le premier chapitre est consacré à une revue de la littérature couvrant d'une part les connaissances sur les oxydes mixtes de pérovskites, et aussi leurs applications photocatalytiques, antioxydantes et antibactériennes.
- Le deuxième chapitre fait l'objet de techniques expérimentales : méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimique et description de l'installation des essais photocatalytiques et Biologiques.
- Le troisième chapitre est consacré la synthèse de BaBiO₃ avec différents excès de Nitrate de Bi et ses résultats des analyses physicochimiques, une étude des propriétés photocatalytiques et biologique des oxydes préparés.
- Le quatrième chapitre présente la synthèse, la caractérisation et les propriétés photocatalytiques et antioxydantes des nanocomposites Bi₄O₇-Bi₂O₃.

Ce travail se termine par une conclusion générale.

Références

- [1] Larsson, S., Jansson, M., & Boholm, Å. (2019). Expert stakeholders' perception of nanotechnology: risk, benefit, knowledge, and regulation. *Journal of Nanoparticle Research*, 21, 1-17.
- [2] Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. In *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 199-322). Elsevier
- [3] Knell, M. (2011). Nanotechnology and the sixth technological revolution. *Nanotechnology and the challenges of equity, equality and development*, 127-143.
- [4] Aziz, N., Faraz, M., Pandey, R., Shakir, M., Fatma, T., Varma, A., ... & Prasad, R. (2015). Facile algae-derived route to biogenic silver nanoparticles: synthesis, antibacterial, and photocatalytic properties. *Langmuir*, 31(42), 11605-11612.
- [5] Darabi, R., Alown, F. E., Aygun, A., Gu, Q., Gulbagca, F., Altuner, E. E., ... & Karimi-Maleh, H. (2023). Biogenic platinum-based bimetallic nanoparticles: Synthesis, characterization, antimicrobial activity and hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(55), 21270-21284.
- [6] Khan, S. T., Musarrat, J., & Al-Khedhairi, A. A. (2016). Countering drug resistance, infectious diseases, and sepsis using metal and metal oxides nanoparticles: current status. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 146, 70-83.
- [7] Kaushal, S., Nanda, S. S., Samal, S., & Yi, D. K. (2020). Strategies for the development of metallic-nanoparticle-based label-free biosensors and their biomedical applications. *ChemBioChem*, 21(5), 576-600.
- [8] Yaraki, M. T., Zahed Nasab, S., Zare, I., Dahri, M., Moein Sadeghi, M., Koochi, M., & Tan, Y. N. (2022). Biomimetic metallic nanostructures for biomedical applications, catalysis, and beyond. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(22), 7547-7593.
- [9] Muthuvel, A., Jothibas, M., & Manoharan, C. (2020). Synthesis of copper oxide nanoparticles by chemical and biogenic methods: photocatalytic degradation and in vitro antioxidant activity. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5(2), 14.
- [10] Muthuvel, A., Jothibas, M., & Manoharan, C. (2020). Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnO-NPs using *Solanum nigrum* leaf extract and their photocatalytic, antibacterial and in-vitro antioxidant activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103705.
- [11] Zeghoud, S., Hemmami, H., Seghir, B. B., Amor, I. B., Kouadri, I., Rebiai, A., ... & Simal-Gandara, J. (2022). A review on biogenic green synthesis of ZnO nanoparticles by plant biomass and their applications. *Materials Today Communications*, 33, 104747.
- [12] Daneshvar, H., Kareshk, A. T., Sharifi, I., Keyhani, A., Oliaee, R. T., & Asadi, A. (2018). Host-parasite responses outcome regulate the expression of antimicrobial peptide genes in the skin of balb/c and c57bl/6 murine strains following leishmania major mrho/ir/75/er infection. *Iranian Journal of Parasitology*, 13(4), 515.
- [13] Ameen, F., Aygun, A., Seyrankaya, A., Tiri, R. N. E., Gulbagca, F., Kaynak, İ., ... & Sen, F. (2023). Photocatalytic investigation of textile dyes and *E. coli* bacteria from wastewater using Fe₃O₄@MnO₂ heterojunction and investigation for hydrogen generation on NaBH₄ hydrolysis. *Environmental Research*, 220, 115231.
- [14] Mohammed, L. H., Gulbagca, F., Tiri, R. N. E., Aygun, A., Bekmezci, M., & Sen, F. (2023). Hydrothermal-assisted synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles catalyst for sodium borohydride dehydrogenation and photodegradation of organic pollutants in water. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100495.
- [15] Darabi, R., Karimi-Maleh, H., Shahidi, S. A., Gulbagca, F., Tiri, R. N. E., Sefidan, A. M., ... & Sen, F. (2023). Hexamethylenetetramine-based nanomaterial synthesis, characterization, investigation of photocatalytic activity against Rhodamine B dye and kinetic study for hydrogen fuel production. *Fuel*, 352, 128841.
- [16] Aridi, A., Naoufal, D., El-Rassy, H., & Awad, R. (2023). Preparation and characterization of ZnFe₂O₄/Mn₂O₃ nanocatalysts for the degradation of nitrobenzene. *Chemistry Africa*, 6(4), 1913-

- 1926.
- [17] Jadhav, A. L., & Khetre, S. M. (2020). Antibacterial activity of LaNiO_3 prepared by sonicated sol-gel method using combination fuel. *International Nano Letters*, 10, 23-31.
 - [18] Scholder, R., Ganter, K. W., Gläser, H., & Merz, G. (1963). Über Alkali-und Erdalkalioxobismutate (V). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 319(5-6), 375-386.
 - [19] Shilna, K. V., Sahoo, S. C., & Thomas, K. J. (2022). Novel ferromagnetism and negative magnetoresistance in BaBiO_3 nanoparticles. *Applied Materials Today*, 27, 101427.
 - [20] Fleming, M. E. (2023). Pure and Dye-Doped Cytosine Monohydrate Crystals Under Thermal and Mechanical Stress (Doctoral dissertation, Georgetown University).
 - [21] Lobo, R. P., & Gervais, F. (1996). Infrared signature of charge disproportionation in BaBiO_3 and related compounds. *Solid state communications*, 98(1), 61-63.
 - [22] Chouhan, A. S., Athresh, E., Ranjan, R., Raghavan, S., & Avasthi, S. (2018). BaBiO_3 : A potential absorber for all-oxide photovoltaics. *Materials Letters*, 210, 218-222.
 - [23] Bhargava, R., Khan, S., Ahmad, N., & Ansari, M. M. N. (2018, May). Investigation of structural, optical and electrical properties of Co_3O_4 nanoparticles. In *AIP conference proceedings* (Vol. 1953, No. 1). AIP Publishing.
 - [24] Tahir, M. B., Sohaib, M., Sagir, M., & Rafique, M. (2022). Role of nanotechnology in photocatalysis. *Encyclopedia of smart materials*, 578.
 - [25] Guo, Q., Huang, Y., Xu, H., Luo, D., Huang, F., Gu, L., ... & Wu, J. (2018). The effects of solvent on photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ heterojunction under visible light irradiation. *Solid State Sciences*, 78, 95-106.
 - [26] Sleight, A. W. (2015). Bismuthates: BaBiO_3 and related superconducting phases. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514, 152-165.
 - [27] Ge, J., Yin, W. J., & Yan, Y. (2018). Solution-processed Nb-substituted BaBiO_3 double perovskite thin films for photoelectrochemical water reduction. *Chemistry of Materials*, 30(3), 1017-1031.
 - [28] Tang, J., Zou, Z., & Ye, J. (2007). Efficient photocatalysis on BaBiO_3 driven by visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12779-12785.

Chapitre I
Etude
Bibliographique

Partie 1 Généralité sur les Pérovskites

Introduction

Les oxydes mixtes, en tant que classe de matériaux, peuvent être définis de manière exhaustive comme des phases solides homogènes, comprenant une myriade de cations métalliques qui existent dans différents états d'oxydation. Ces cations métalliques se combinent de manière complexe avec des ions oxygène, appelés O^{2-} , pour former des structures cristallographiques bien définies qui sont intrinsèquement caractéristiques des oxydes mixtes.

Les méthodologies utilisées pour préparer ces matériaux, la nature chimique inhérente des cations constitutifs et la composition chimique globale de ces oxydes sont d'une importance capitale pour comprendre et manipuler leurs propriétés et fonctionnalités. Il est impératif de reconnaître que la présence et la disposition de ces cations dans les oxydes mixtes donnent lieu à un large éventail d'attributs physiques, notamment la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique. Par conséquent, ces variations induisent des modifications importantes et profondes du comportement électrochimique de ces matériaux, soulignant ainsi le rôle central que jouent les oxydes mixtes dans le domaine de l'électrochimie.

Le terme « pérovskite » a été inventé par Gustav Rose en 1839 en hommage au minéralogiste russe Lev. A. von Perovski. Initialement, il désignait un minéral précieux connu sous le nom de titanate de calcium ($CaTiO_3$), qui possédait une structure cubique simple. Cependant, le terme « pérovskite » englobe désormais un groupe de composés partageant le même arrangement atomique, à savoir ABO_3 , qui représente l'une des principales familles d'oxydes cristallins.

Dans la composition ABO_3 , **A** représente le plus gros cation, **B** le plus petit et **O** l'anion. Cet anion peut être un oxyde, un fluorure et, dans certains cas, un chlorure, un bromure, un iodure, un sulfure ou un hydruure. La structure de la pérovskite occupe une place prépondérante dans les systèmes ternaires connus par la composition ABO_3 . Ceci est attribué non seulement à sa présence généralisée, mais également à la gamme de propriétés intéressantes et précieuses associées à ce type de structure.

L'intérêt pour les oxydes à structure pérovskite ABO_3 , qui persiste depuis de nombreuses années, tient à la facilité avec laquelle la nature des cations A et B de la structure peut être modifiée. La modification de ces éléments entraîne une modification des propriétés inhérentes du matériau, ouvrant ainsi la voie à une variété de propriétés physiques basées sur les caractéristiques chimiques et électroniques des atomes A et B.

Un réseau de pérovskite typique présente une symétrie cubique, mais les structures voisines peuvent être plus ou moins déformées. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite comprend généralement un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde.

I.1.1. La structure pérovskite

La plupart des composés dont la formule chimique est ABO_3 présentent une structure cristalline connue sous le nom de pérovskite, qui est analogue à la structure de $CaTiO_3$. Dans un scénario idéal, cette structure est de forme cubique et appartient au groupe spatial $Pm3m$. Il peut être visualisé comme une série d'octaèdres réguliers empilés les uns sur les autres, avec des ions oxygène positionnés au sommet. Ces octaèdres sont occupés intérieurement par des cations B, tandis que les cations A résident au centre des cavités cuboctaédriques (Figure I.1) [1].

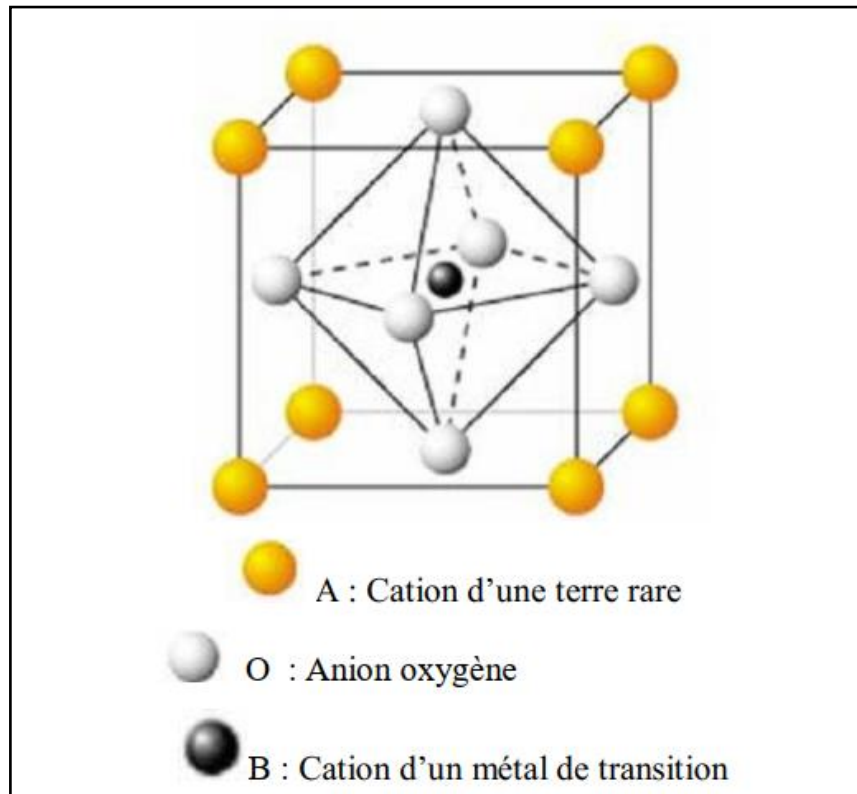


Figure I.1 - Représentation schématique d'un maillage représentant la structure idéale en pérovskite.

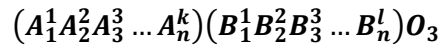
I.1.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

I.1.2.1. Condition d'électroneutralité :

Dans l'arrangement ABO_3 , les cations A et B possèdent la capacité de céder des électrons à l'oxygène, répondant ainsi à leurs exigences en matière de couche d'électrons 2p, tout en préservant la neutralité de la structure. Par conséquent, la valence combinée des cations A et B doit être égale à +6 afin de compenser la valence des trois oxygènes (-6), qui reste inchangée. Il convient de noter que les états de valence des cations A et B peuvent varier selon les différentes structures de pérovskite, ce qui donne des configurations telles que $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$, $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$, $A^{3+}B^{4+}O_3^{2-}$ et $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$.

Cependant, il est important de reconnaître que la représentation susmentionnée de six électrons positionnés sur les atomes d'oxygène et de six lacunes sur les cations est une simplification excessive. En réalité, les charges sont réparties de manière plus uniforme dans l'ensemble de la structure et redistribuées au sein du système.

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



Où (k et l) indiquent les catégories des cations A et B correspondant. La charge des cations nécessite la somme +6 pour neutraliser la charge des trois oxygènes selon l'équation suivante [2].

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} n_{Ai} + \sum_{j=1}^l X_{Bj} n_{Bj} = +6 \quad (\text{I.1})$$

Avec:

X_{Ai} : La fraction de moles au cation Ai .

X_{Bj} : La fraction de moles au cation Bj .

n_{Ai} : Nombre de valence de cation Ai .

n_{Bj} : Nombre de valence de cation Bj .

I.1.2.2. Condition Stœchiométrique :

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} n_{Ai} \quad , \quad 0 \leq X_{Ai} \leq 1 \quad (\text{I.2})$$

$$\sum_{j=1}^l X_{Bj} n_{Bj} \quad , \quad 0 \leq X_{Bj} \leq 1 \quad (\text{I.3})$$

I.1.2.3. Condition de Goldschmidt :

La détermination intuitive de l'existence et de la stabilité de cette configuration, qui englobe une large gamme de rayons ioniques, est dictée par des considérations stériques. Plus précisément, la taille adéquate de l'élément B est nécessaire pour permettre la formation d'octaèdres contenant des atomes d'oxygène, établissant ainsi la charpente de la structure. Par conséquent, les dimensions de l'élément A revêtent une importance significative car les perturbations qu'il induit dans le cadre à base d'oxygène peuvent entraîner des modifications de la disposition spatiale de la structure. En raison de la nature iono-covalente de la liaison entre les oxygènes et les atomes A et B, V.M. Goldschmidt a établi un critère de stabilité connu sous le nom de facteur de tolérance t. Ce critère facilite l'établissement d'une relation entre les rayons des cations A et B, ainsi que les anions O, comme suit :

$$t = \frac{(r_A - r_O)}{\sqrt{2}(r_B - r_O)} \quad (\text{I.4})$$

La structure cubique idéale de la pérovskite n'est pas couramment trouvée parmi les composés en raison des conditions restrictives nécessaires à sa formation. Plus précisément, la distance entre le site A et l'oxygène doit être d'environ 0,140 nm et le rayon ionique du site B doit être égal à $(\sqrt{2} - 1)r_O$.

Cette valeur particulière représente un écart par rapport à la symétrie parfaite au sein de la structure en pérovskite. Lorsque la valeur est égale à 1, la structure conserve une forme cubique. Cependant, si la valeur s'écarte légèrement de 1, une distorsion rhomboédrique appelée R3c peut se produire. Cette distorsion implique une rotation des octaèdres BO₆ autour d'une direction spécifique [3].

De plus, lorsque la valeur de t est inférieure à 1 (entre 0,86 et 0,9), le polyèdre autour des ions A se déforme. Cela conduit à des angles B-O-B inférieurs à 180° et entraîne une symétrie orthorhombique (Pbnm). En revanche, lorsque la valeur de t est inférieure à 0,86, les octaèdres sont remplacés par des pyramides. Cela fait que le cation de transition B se trouve dans une coordination plane carrée, formant des couches similaires à celles d'une structure de type fluorine. Inversement, lorsque la valeur de t est supérieure à 1, la structure hexagonale devient dominante.

Tableau I.1-les différentes symétries supposées par la structure en pérovskite, en fonction du facteur de tolérance t .

| <i>Valeur de t</i> | <i>Symétrie</i> |
|---------------------------------|--------------------------|
| $t < 0.85$ | De pérovskite à fluorine |
| $0.85 < t < 0.9$ | Orthorhombique |
| $0.9 < t < 1$ | Rhomboédrique |
| $t = 1$ | Cubique |
| $1 < t < 1.06$ | Hexagonale |

I.1.3. Les concepts fondamentaux relatifs aux défauts sur la structure cristalline

Tout écart par rapport à la régularité du réseau ou de la structure au sein d'un cristal est considéré comme un défaut [4]. Outre les vibrations thermiques, la présence de défauts est cruciale et liée à la technologie utilisée dans la fabrication du cristal. L'objectif est d'exercer le plus de contrôle possible sur la nature et la quantité des défauts ; il est toutefois important d'être prudent et de ne pas succomber à la notion d'impuretés. Par conséquent, l'incorporation d'impuretés sélectionnées de manière appropriée dans un semi-conducteur améliore ses propriétés conductrices.

Les défauts ont un impact sur les propriétés mécaniques d'un cristal et se traduisent généralement par un certain degré de fragilité. D'un point de vue électrique, ce qui est particulièrement pertinent ici, c'est que les défauts perturbent la distribution du potentiel généré par la structure, affectant par conséquent le mouvement des particules mobiles au sein du cristal [5].

Les défauts sont associés à la présence d'atomes étrangers dans un cristal parfait, selon deux scénarios simples : les impuretés en position de substitution et les impuretés en position interstitielle.

Il est essentiel de classer les atomes en deux grandes catégories :

1. Atomes dont le noyau reste inchangé dans les composés chimiques et les cristaux. Ces atomes possèdent des couches complètes dans leur noyau (noyaux stables) et des couches externes incomplètes constituées d'électrons de valence.
2. Atomes dont le noyau est plus ou moins modifié en composés chimiques ou en cristaux. Ces atomes ont des couches de valence incomplètes ainsi que des couches centrales incomplètes, et ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares [6].

I.1.4. Le Bismuth comme élément

Le Bismuth, un élément dont le numéro atomique est 83, a été découvert pour la première fois par Claude Geoffroy le Jeune en 1753. Cet élément particulier peut être classé comme un métal blanc avec des notes de rose, possédant une structure cristalline à la fois délicate et relativement dense, avec une valeur de densité d'environ 9,780. Fait intéressant, le bismuth présente quatre états d'oxydation différents, à savoir les degrés II, III, IV et V, qui sont respectivement désignés par Bi^{2+} , Bi^{3+} , Bi^{4+} et Bi^{5+} . Parmi ces états d'oxydation, le plus stable et le plus important est l'état d'oxydation +III.

Par conséquent, il existe un large éventail de structures d'oxyde associées au bismuth, présentant diverses compositions de ces états d'oxydation, comme le montre le Tableau I.2. De plus, il convient de souligner que les oxydes de bismuth ont tendance à présenter un comportement non stoechiométrique, ce qui signifie qu'ils ont une forte tendance à avoir un rapport déséquilibré d'atomes d'oxygène. Par conséquent, cette caractéristique entraîne l'existence de nombreuses structures déficientes en oxygène au sein des oxydes de Bismuth.

Tableau I.2 - Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants [7].

| <i>Nombre d'oxydation</i> | <i>Composé stœchiométrique</i> |
|---------------------------|--------------------------------|
| +II | BiO |
| +III | Bi_2O_3 |
| +III, +V | Bi_4O_7 |
| +IV | Bi_2O_4 |
| +V | Bi_2O_5 |

Sa nature multiforme lui permet d'être utilisé dans divers domaines, notamment les cosmétiques, les alliages, les extincteurs et les munitions, entre autres. Parmi ces diverses applications, le bismuth a été largement reconnu pour son rôle central en tant que constituant prédominant dans les formulations médicinales visant à soulager les maux d'estomac, comme en témoigne notamment le célèbre remède Pepto-Bismol, réputé pour ses bienfaits gastro-œsophagiens.

I.1.5. Bismuthate de Baryum BaBiO_3

Bismuthate de Baryum BaBiO_3 , depuis 1993, la date de sa première fabrication, a suscité l'intérêt des scientifiques [8], l'oxyde fait partie de la classe des pérovskites ABO_3 , avec des octaèdres BiO_6 interconnectés [9], et un arrangement structuré d'ions Bismuth. D'après les données de diffraction des rayons X [10], la structure cristalline de la pérovskite BaBiO_3 est dupliquée ($\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$) et comprend du Bismuth dans deux états de valence : Bi^{3+} et Bi^{5+} [11]. Différents groupes ont classé sa symétrie en monoclinique, orthorhombique, rhomboédrique et triclinique.

L'oxyde mixte BBO est un semi-conducteur de type p [12], avec une bande interdite faible (2 eV) et une capacité significative d'absorption de la lumière visible, résultant de l'hybridation des orbitales O 2p et Bi 6s dans les bandes de valence (VB), qui réduisent la bande interdite [13]. Des échantillons de particules de BaBiO_3 ont été synthétisés à l'aide de diverses techniques, dont les

techniques hydrothermales [14], sol-gel [15] et les réactions à l'état solide [16]. Il a été rapporté que la méthode de préparation a des effets subtils sur la structure électronique, la morphologie, la taille des particules et l'intensité lumineuse de ce composé [17], [18]. Les applications multiples de ce composé ternaire ont été remarquées dans divers domaines de la supraconductivité [19], de la photovoltaïque [13], des processus photoélectrochimiques de séparation de l'eau [20], et de la photocatalyse [21].

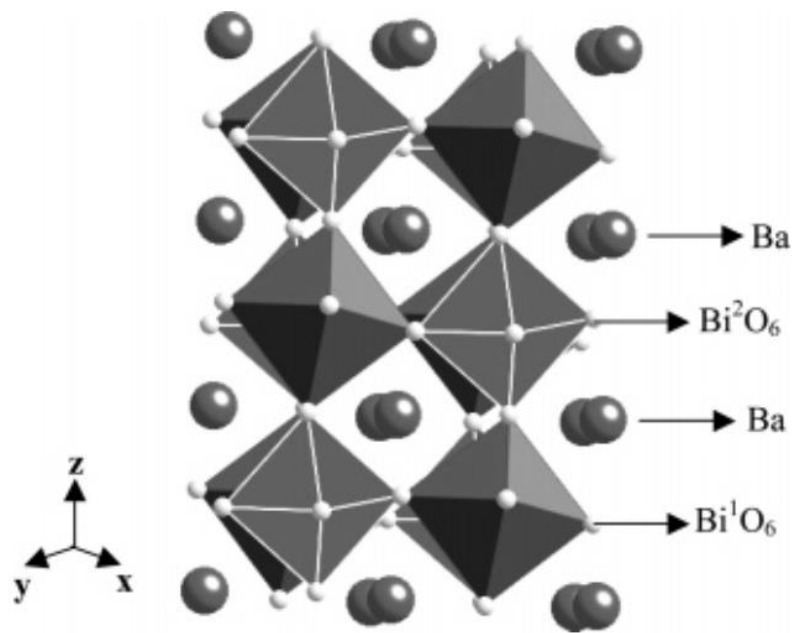


Figure I.2 - Diagrammes d'empaquement tridimensionnels de BaBiO₃. Les octaèdres Bi¹O₆ et Bi²O₆ déformés sont reliés entre eux par un partage des angles.

Selon Tang et al. [21], la pérovskite BBO synthétisée à partir de Ba(NO₃)₂ et de Bi(NO₃)₃.5H₂O par la méthode de chimie douce, a montré des propriétés photocatalytiques pour la dégradation de l'acétaldéhyde et du bleu de méthylène.

Les résultats de DRX montrent que l'oxyde de BBO se cristallise dans une structure monoclinique.

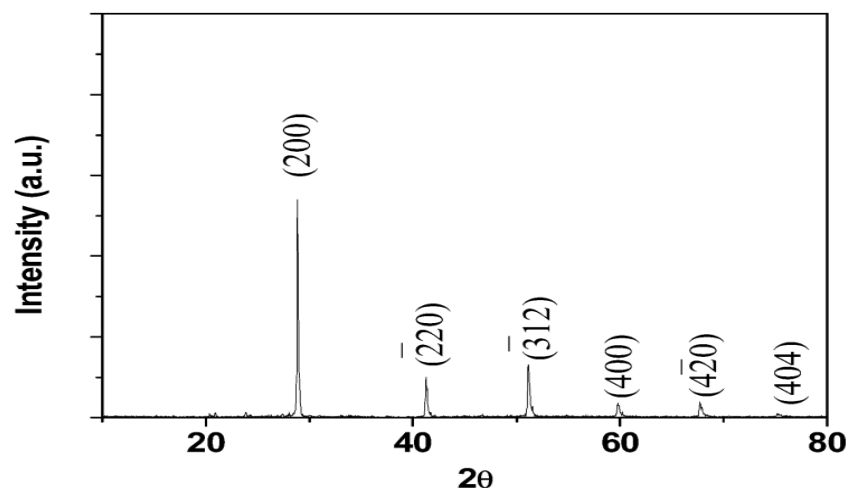


Figure I.3 - Diffractogramme de DRX du BaBiO₃.

La structure cristalline du matériau contient deux types d'octaèdres BiO_6 déformés : le premier est $\text{Bi}^{\text{I}}\text{O}_6$ de la valence +III le deuxième $\text{Bi}^{\text{II}}\text{O}_6$ de la valence +V, ce qui a été confirmé par XPS.

La surface spécifique de l'oxyde préparée est environ $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Le gap optique est évalué par UV-DRS en appliquant l'équation de Kubelka-Munk ou la valeur de gap est de 2.05 eV.

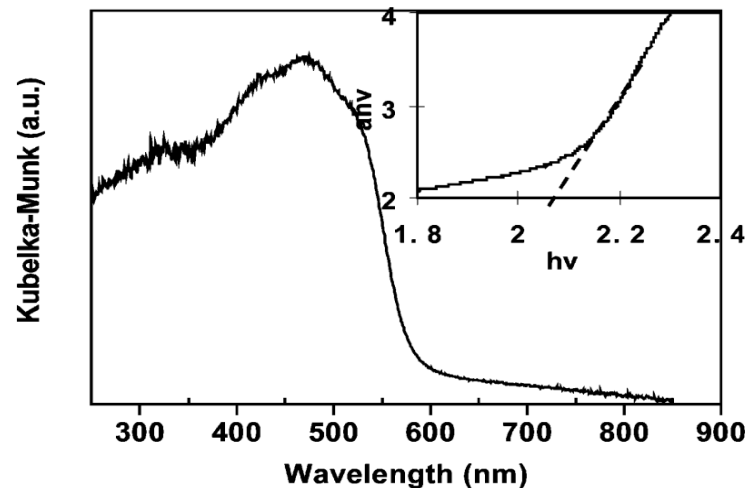


Figure I.4 - Spectre de conversion Kubelka-Munk de BaBiO_3 : énergie de la bande interdite calculée par la méthode d'extrapolation.

Le calcul théorique indique que ce matériau possède une bande interdite indirecte (semi-conducteur indirect). L'oxyde synthétisé peut alors décomposer le colorant bleu de méthylène avec un taux de dégradation de 75 % après 120 minutes d'irradiation par une lampe Xe.

La morphologie de BBO synthétisé par la méthode solide par Baoquan et al. [22] est présentée dans la figure I.5 montre l'existence d'une agglomération peut être due à la méthode de synthèse avec des formes des particules uniformes.

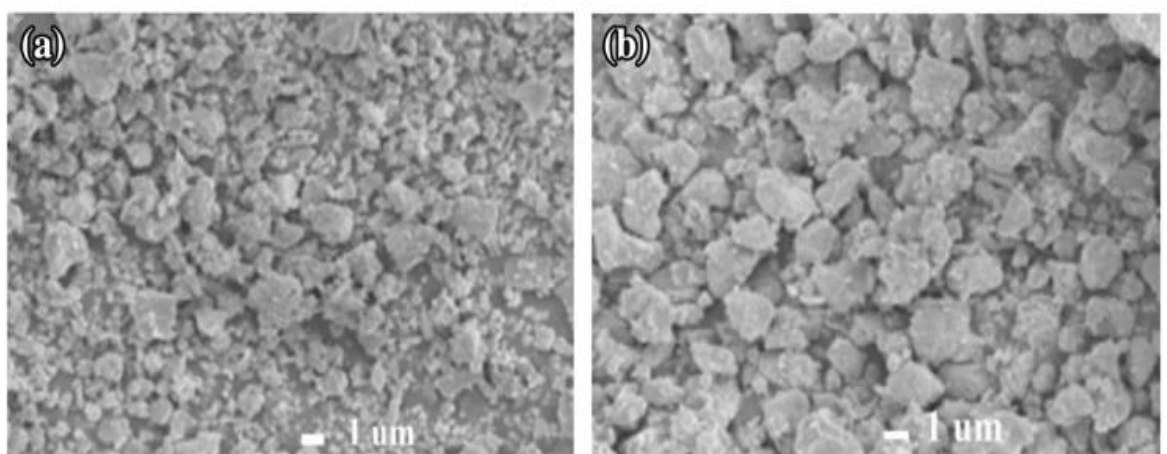


Figure I.5 - Images MEB de poudres de BBO calcinées à a- 700 °C, b- 800 °C.

Seema et al. [23] ont préparé le BBO à partir de nitrates de baryum et de bismuth en utilisant la méthode Pechini et ont confirmé la formation de la phase BaBiO_3 dans une structure monoclinique, la bande interdite a été calculée à partir de la DRS UV-VIS et s'est avérée être de 2,07 eV, puis la

pérovskite préparée a été utilisée comme photocatalyseur pour dégrader le médicament ibuprofène à la lumière visible. Le taux d'élimination était de 60 % après 180 minutes d'irradiation.

Sharma et al. [24] ont utilisé BaBiO₃ synthétisé par la voie Pechini comme photocatalyseur pour la dégradation du colorant vert malachite sous lumière visible. L'oxyde préparé, calciné à 800 °C, a une bande interdite optique de 2,07 eV et présente un bord d'absorption fondamental important à 600 nm. La décomposition du colorant vert malachite a suivi une cinétique de pseudo-premier ordre.

Les mesures magnétiques et de résistivité de ce bismuthate synthétisé par Kavil et al. [9] via une technique sol-gel à partir de nitrate de baryum (Ba(NO₃)₂), de nitrate de bismuth (Bi(NO₃)₃.5H₂O, dissous dans de l'éthylène glycol indiquent la présence de domaines ferromagnétiques.

Les recherches de Juan et al. [25] ont révélé que la phase structurale monoclinique de BaBiO₃ présentait des bandes interdites optiques comprises entre 2,07 et 1,81 eV. Ils ont également utilisé la DFT pour effectuer des calculs de premier principe et ont découvert que BaBiO₃ devrait être un oxyde conducteur de type p prometteur en raison de son excellente conductivité électrique (0,16 S.cm⁻¹) et de la masse effective des trous légers (0,445 m₀ - 0,563 m₀). En présence de BaBiO₃ préparé par synthèse en phase solide et calciné à haute température à l'aide de précurseurs Bi₂O₃ et BaCO₃ ; le bord de la bande d'absorption a été déterminé comme étant de 2,04 eV.

I.1.6. L'oxyde de Bismuth Bi₂O₃

En 1937, Sillen a mené la première étude de diffraction des rayons X sur l'oxyde de Bismuth Bi₂O₃, en examinant sa structure et en démontrant son polymorphisme [26]. Quatre phases distinctes de cet oxyde ont été observées : α , β , γ et δ . Les phases α et δ représentent les formes stables de l'oxyde de Bismuth. La phase α , qui présente une structure monoclinique, reste stable à basse température, tandis que la phase δ , caractérisée par une structure cubique à faces centrées, reste stable à haute température. La transition de α à δ se produit à une température de 729°C. La phase α , étant monoclinique, est également stable à 729°C. Les phases métastables, γ et β , sont obtenues par refroidissement de la phase δ et se transforment en phase α à des températures plus basses. La phase γ possède une structure cubique centrée, tandis que la phase β présente une structure quadratique. Ces transformations se produisent à des températures de 500°C pour le passage de γ à α , et de 330°C pour le passage de β à α . Les domaines de stabilité et de métastabilité des différentes phases de Bi₂O₃ sont illustrés sur la Figure I.6 [27].

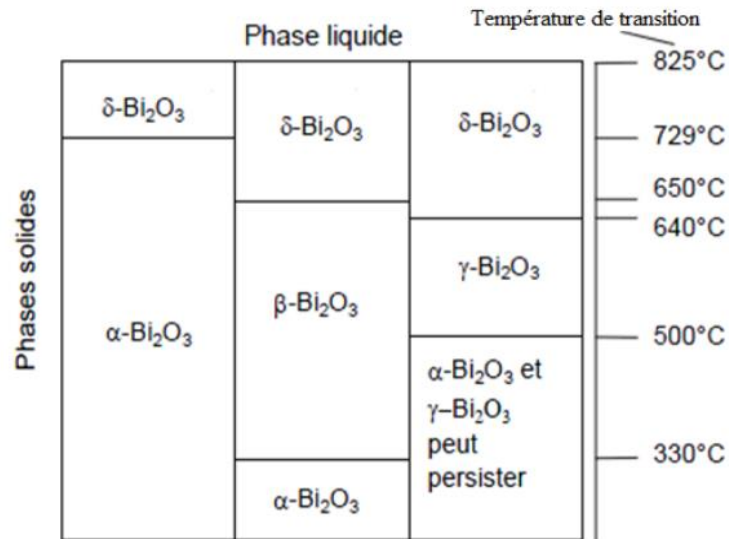


Figure I.6 - Températures de transformation des différentes phases de Bi_2O_3 [27].

En analysant cette figure, il devient évident que la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ n'existe qu'à 640 °C, ce qui indique une plage de température limitée pour son existence. En dessous de 729 °C, la phase δ se transforme en phase α à basse température. Selon la méthode de refroidissement utilisée, la phase δ peut également se transformer en phase β à 650 °C ou en phase γ à 640 °C. Par la suite, après un refroidissement supplémentaire, ces deux phases passent en phase α à environ 500 °C pour la transition $\gamma\text{-}\alpha$, et à 330 °C pour la transition $\beta\text{-}\alpha$.

I.1.6.1. Polymorphisme de l'oxyde de Bismuth (III)

Comprendre la structure des différentes phases de l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 est crucial pour comprendre leurs comportements physiques, mécaniques et optiques en raison de son polymorphisme. Par conséquent, nous allons approfondir les spécificités de ces structures distinctes.

Phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ représente la forme stable de l'oxyde de Bismuth (III) à température ambiante. Il se cristallise dans un réseau monoclinique avec les paramètres de réseau suivants : $a = 584,9$ pm, $b = 816,9$ pm, $c = 751,2$ pm et $\beta = 112,98^\circ$ dans le groupe spatial $p21/c$ [26]. Semblable à la fluorite, la phase α possède une structure ordonnée de lacunes, un quart des sites d'oxygène étant vacants.

Phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est une forme métastable obtenue au cours du processus de refroidissement à partir de la phase δ . Elle existe dans une plage de températures allant de 650 °C à 330 °C. La structure de la phase bêta est quadratique [26]. Deux groupes spatiaux ont été proposés pour cette phase : $P421c$ selon Harwig [27] et $P4b2$ selon Sillen [26]. À environ 330 °C, la phase β passe à la phase α monoclinique. La structure quadratique de la phase bêta peut être considérée comme une version déformée de la phase δ cubique à environ 330 °C. La phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ peut être caractérisée comme une structure de fluor lacunaire déformée avec des sites d'oxygène vacants ordonnés [28].

Phase γ -Bi₂O₃

La phase γ -Bi₂O₃ se forme également pendant le processus de refroidissement de la phase δ . Cette phase particulière n'est pas stable et peut être observée à température ambiante en même temps que la phase α . L'arrangement des atomes dans cette phase suit une structure cubique centrée avec un paramètre de réseau de : $a = 1\,025\text{pm}$ [29].

Phase δ -Bi₂O₃

La phase δ -Bi₂O₃ désigne la phase d'oxyde de Bismuth qui reste stable à haute température. Son apparition se produit à une température de 729°C suite au chauffage de la phase α , et il conserve sa stabilité jusqu'à atteindre son point de fusion à 825°C (qui est la température de fusion de Bi₂O₃). La structure de cette phase particulière est classée comme cubique à faces centrées (cfc), avec un paramètre de réseau a mesurant 553 pm [26]. Cette structure peut être comparée à celle d'une structure de type fluor (CaF₂), caractérisée par un déficit en oxygène. Dans cette phase, les atomes de Bi³⁺ forment un réseau de CFC, tandis que les atomes d'oxygène occupent les trois quarts des sites tétraédriques de la cellule. Malgré l'existence de différents modèles proposés, la distribution exacte de l'oxygène au sein du maillage reste un sujet de controverse.

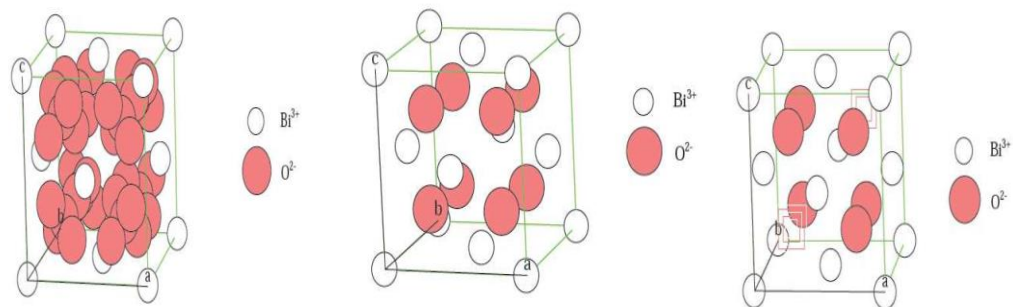


Figure 1.7 - Description de la structure de δ -Bi₂O₃ selon les modèles proposés par Sillen [26] Gattow, Schroeder [30] et Willis [31].

Partie 2 La Photocatalyse & pollution d'eau

I.2.1. La pollution d'eau

La pollution est définie comme la détérioration de l'environnement causée par l'introduction de substances qui ne sont pas d'origine naturelle ou présentes en faibles concentrations dans l'air, l'eau ou le sol. Ce phénomène perturbe l'écosystème et entraîne des risques pour la santé humaine [32].

La pollution de l'eau, quant à elle, dénote une modification de la qualité de l'eau qui la rend dangereuse pour la santé publique, l'irrigation et perturbe l'existence des organismes aquatiques. Il englobe à la fois les plans d'eau de surface tels que les rivières et les sources d'eau souterraine. En particulier dans les pays en développement où les ressources techniques et financières pour la mise en œuvre de procédés de purification avancés font défaut, la pollution de l'eau reste un défi important en raison des ressources en eau limitées [33].

Pour atténuer la propagation et atténuer les effets néfastes de la pollution, des normes strictes de qualité de l'eau potable sont en cours d'établissement et les réglementations sont mises à jour pour s'aligner sur les progrès des techniques analytiques. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) émet régulièrement des recommandations concernant les normes de qualité de l'eau potable [34].

I.2.2. Les sources de pollution d'eau

Les causes de la contamination de l'eau sont multiples : qu'elles proviennent de sources naturelles ou qu'elles résultent de diverses activités humaines telles que les activités domestiques, agricoles ou industrielles.

a) Pollution naturelle

La présence d'éléments indésirables dans l'eau n'est pas uniquement due à l'activité humaine ; certains phénomènes naturels peuvent également en être la cause. L'eau qui entre en contact avec des dépôts minéraux par érosion ou dissolution entraîne des accumulations anormales de métaux lourds. Les précipitations apportent également des polluants de l'atmosphère dans le sol, dépassant les niveaux prescrits par l'Organisation mondiale de la santé. De plus, les éruptions volcaniques et les rejets sous-marins d'hydrocarbures peuvent contribuer à la contamination de l'eau [35].

b) Pollution domestique

Les eaux usées domestiques, ainsi que l'eau rejetée par les installations collectives telles que les hôpitaux et les magasins, font l'objet de cette discussion. Ces installations collectives, par leurs différentes activités et opérations, contribuent à l'ensemble des eaux usées rejetées dans l'environnement. Afin de gérer et de traiter correctement ces eaux usées, il est essentiel de comprendre les sources et les caractéristiques des eaux usées domestiques et collectives. Ce faisant, nous pouvons mettre en œuvre des stratégies et des technologies efficaces pour garantir l'élimination sûre et durable de ces eaux usées.

c) Pollution agricole

Le sujet principal de cette affaire concerne les produits dérivés de l'action de disperser des substances, telles que des engrais et des pesticides, dans des solutions à base d'eau [36]. Cela implique que l'accent est mis sur les produits contenant de l'eau comme composant principal et provenant du processus de diffusion de diverses substances. Ces substances sont généralement utilisées dans les pratiques agricoles dans le but d'améliorer la fertilité des sols ou de lutter contre les ravageurs et les mauvaises herbes.

d) Pollution industrielle

De nombreux composés ont été identifiés comme polluants résultant de l'activité industrielle, comme l'indiquent diverses sources [37] : il s'agit notamment des colorants générés par les industries textiles, des produits pharmaceutiques produits par les industries pharmaceutiques ainsi que par les hôpitaux, des hydrocarbures émis par les industries pétrolières et les systèmes de transport, des métaux lourds libérés par les tanneries, des traitements de surface, de la galvanoplastie et de la métallurgie, des acides, des bases et une gamme d'autres produits chimiques, qui sont fabriqués par des produits chimiques les industries et les tanneries, les matières organiques et les graisses, qui sont produites par les abattoirs et les industries alimentaires, et enfin, les matières radioactives, présentes dans les centrales nucléaires et également produites lors du traitement des déchets radioactifs.

I.2.3. Les principaux types de contaminations

La pollution de l'eau est la conséquence de la présence de nombreuses substances dangereuses (également appelées contaminants), de nature chimique ou biologique, les rendant ainsi potentiellement nocives pour le bien-être des êtres humains, car elles ont tendance à provoquer des maladies ou des infections.

a) Contamination par voie chimique

Le risque chimique provient de la présence d'éléments géologiques ou de contaminants générés par les activités humaines. L'application excessive d'engrais introduit de l'azote et du phosphore supplémentaires dans les plans d'eau et les sources d'eau souterraines. Les pesticides constituent une importante préoccupation environnementale [38]. Les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le mercure et le manganèse ne sont pas biodégradables. Ces métaux constituent un groupe de polluants qui constituent un grave danger pour le règne animal [39]. Lorsque les plantes absorbent ces métaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire.

b) Contamination par voie microbiologique

Des agents pathogènes microbiens, notamment des bactéries et des virus, peuvent être présents dans l'eau. Les principales sources de contamination microbienne des ressources en eau sont les rejets des usines de traitement des eaux et des hôpitaux [40]. Par conséquent, ces contaminations peuvent entraîner le développement d'épidémies, limitant ainsi la consommation quotidienne d'eau

[41]. La virulence de certaines épidémies a démontré que les méthodes classiques de désinfection, notamment par chloration, éliminent efficacement la plupart des bactéries pathogènes. Cependant, il peut ne pas toujours être efficace contre d'autres microorganismes résilients et peut produire des sous-produits dangereux, tels que le chlore gazeux [42].

I.2.4. Les différents types de polluants

I.2.4.1. Les pesticides

Les pesticides trouvent une application dans la régulation des organismes qui constituent une menace pour le bien-être des humains, des animaux et de l'écosystème environnant [43]. D'un point de vue chimique, différentes catégories de pesticides peuvent être distinguées en fonction de leurs différents niveaux de persistance [44]. En raison de leur utilisation agricole, souvent à des concentrations excessives, de nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement, principalement dans les plans d'eau naturels. Par la suite, ces composés, qui présentent une longévité et une toxicité pour les organismes vivants, sont ingérés et accumulés, entraînant ainsi une contamination tout au long de la chaîne alimentaire [45]. Ils sont susceptibles de provoquer le cancer ou de provoquer des anomalies chez les nouveau-nés. De plus, leur biodégradabilité est limitée, tandis que leur efficacité est perceptible même à des doses infimes. Par conséquent, leur emploi et la vitesse à laquelle ils sont rejetés dans les sources d'eau sont soumis à des réglementations strictes [46- 47].

I.2.4.2. Métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments inorganiques naturels dont la densité dépasse 5 g/cm^3 . Ils sont présents à l'état de traces dans tous les compartiments de l'environnement et, au-delà d'un seuil critique spécifique, ils deviennent hautement toxiques. Certains métaux, tels que le cuivre, le zinc et le fer, sont essentiels au métabolisme cellulaire des organismes vivants à des concentrations extrêmement faibles. Cependant, une fois que leurs concentrations dépassent un certain seuil, ils deviennent toxiques. D'autre part, des métaux comme le mercure, le plomb, le chrome, l'arsenic et le cadmium sont considérés comme hautement toxiques et ne jouent aucun rôle dans le métabolisme cellulaire, même à de très faibles concentrations [48].

Le rejet incontrôlé de métaux lourds dans le milieu aquatique pose d'importants défis environnementaux. La toxicité de ces métaux est influencée par leur forme chimique, leur degré d'oxydation et leur concentration [49].

I.2.4.3. Les produits Pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques présentes dans le milieu aquatique ont des origines diverses, notamment les effluents des hôpitaux, les effluents de l'industrie pharmaceutique, les traitements vétérinaires utilisés pour les animaux de ferme et les eaux urbaines contaminées. Ces sources contribuent à la contamination des eaux de surface, telles que les rivières et les lacs. La principale source de contamination des eaux de surface est le rejet de substances pharmaceutiques par les

centres hospitaliers, qui sont ensuite collectées dans des stations d'épuration des eaux urbaines (STEP). Il convient toutefois de noter que certaines substances peu biodégradables peuvent échapper au processus de traitement biologique et finir par être rejetées dans les rivières. Cela représente une menace importante pour la qualité des écosystèmes aquatiques et des organismes qui les habitent [50].

I.2.4.4. Les Colorants

Les colorants, quant à eux, sont des composés qui ont la capacité de colorer un substrat lorsqu'ils sont appliqués dans des conditions spécifiques. Ils peuvent être de nature biologique, naturelle ou synthétique. L'industrie des colorants joue un rôle crucial dans divers domaines, notamment l'industrie textile, la production de fourrure et de cuir, la fabrication de plastiques, l'industrie du bâtiment (peintures et céramiques), ainsi que l'industrie pharmaceutique et le secteur des cosmétiques [51].

Pour classer les colorants, deux principes principaux sont couramment utilisés : La structure chimique et les méthodes d'application sur différents substrats (tels que les textiles, le papier et les plastiques). Ces principes de classification fournissent des informations précieuses aux fabricants et aux utilisateurs de colorants. Par exemple, les fabricants peuvent être intéressés par la classification chimique des colorants, tandis que les utilisateurs, tels que les teinturiers, préfèrent une classification basée sur les domaines d'application. Ces informations incluent la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres et la nature du processus de fixation.

À titre d'exemple, les colorants acides (anioniques) sont solubles dans les milieux aqueux en raison de la présence de groupes sulfonate ou carboxylate. L'affinité entre le colorant et la fibre est établie par des liaisons ioniques entre les anions sulfonate du colorant et les groupes ammonium de la fibre textile. Les colorants acides sont couramment utilisés pour teindre les fibres de polyamide, de laine, de soie et d'acrylique [52].

D'autre part, les colorants basiques (cationiques) sont constitués de grosses molécules et sont des sels qui peuvent se dissoudre dans l'eau. Ils présentent une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent également être utilisés pour teindre le coton [53].

Les colorants réactifs, comme leur nom l'indique, contiennent des fonctions chimiques réactives, telles que la triazine ou le vinylsulfone, qui forment de fortes liaisons covalentes avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans les milieux aquatiques et sont composés de groupes chromophores provenant principalement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Les colorants réactifs sont couramment utilisés pour teindre le coton, la laine et les polyamides [53].

L'industrie textile est une grande consommatrice de colorants, représentant plus de 60 % de la production mondiale de colorants. Par conséquent, l'industrie a besoin de volumes d'eau importants pour dissoudre les colorants. Malheureusement, plus de la moitié de ces volumes sont rejetés dans les milieux aquatiques sans aucune restriction ni contrôle [54]. Ce rejet incontrôlé constitue une grave menace pour la qualité des ressources en eau et des organismes qui y résident. Les effluents de

l'industrie textile sont particulièrement problématiques en raison de leur toxicité en milieu aquatique. Ces effluents se caractérisent par une couleur intense, des niveaux de pH relativement élevés, une teneur élevée en matières en suspension (MES) et une forte demande chimique en oxygène (DCO) [55]. La nature toxique et récalcitrante des colorants textiles, qui ne sont pas facilement biodégradables dans des conditions aérobies, aggrave encore le problème. Leurs structures chimiques complexes, principalement composées de cycles aromatiques, contribuent à leur persistance dans l'environnement pendant de longues périodes. Par conséquent, la présence de colorants textiles dans les écosystèmes aquatiques perturbe les mécanismes naturels, a un impact négatif sur la flore et la faune, contamine les sources d'eau utilisées à des fins agricoles et représente un risque important pour la santé publique [56-57].

La dégradation de l'environnement causée par l'industrie textile est principalement attribuée au rejet de colorants récalcitrants et de colorants auxiliaires dans les milieux aquatiques. Ces auxiliaires peuvent comprendre des sels, des tensioactifs et des acides organiques. Par conséquent, l'industrie devient une source importante de pollution et d'eutrophisation, avec un potentiel de bioaccumulation tout au long de la chaîne alimentaire, affectant en fin de compte la santé humaine [58].

I.2.5. Techniques de Traitement des eaux

Pour atténuer ces problèmes environnementaux, divers procédés de traitement peuvent être utilisés pour les effluents industriels, notamment des procédés physiques, membranaires, thermiques, biologiques ou chimiques. Le choix d'un procédé de traitement spécifique dépend de paramètres tels que le débit, la composition et la concentration de l'effluent, les exigences de réutilisation et la taille de l'installation de traitement [59].

a) Traitements physiques

Les processus physiques visent à séparer les polluants de l'eau par des méthodes telles que la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration, la flottation, l'extraction et l'adsorption [60]. Bien que ces techniques soient relativement simples et puissent être facilement étendues, elles entraînent essentiellement le transfert de pollution d'un environnement à un autre. Cependant, lorsqu'elles sont associées à des processus de destruction des polluants, les méthodes physiques peuvent atténuer efficacement la pollution lors du traitement des eaux usées.

b) Traitement thermique

Les traitements thermiques, quant à eux, reposent sur l'utilisation de températures élevées pour induire la décomposition de molécules organiques, ce qui entraîne leur minéralisation en dioxyde de carbone (CO₂) et en eau (H₂O). Actuellement, la méthode de traitement thermique la plus utilisée en milieu industriel est l'incinération. Il convient toutefois de noter que ces procédés nécessitent des quantités d'énergie importantes et sont donc les mieux adaptés au traitement des effluents riches en matière organique. En effet, la combustion de cette matière organique permet de

compenser l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau. En outre, dans certains cas, la mise en œuvre d'un dispositif de traitement des fumées dédié peut être nécessaire afin de traiter correctement les émissions résultant du processus de traitement [61].

c) Traitements membranaires

Ces traitements sont des procédés de séparation qui utilisent une membrane comme agent responsable de la séparation des différents composants. Cette dernière, qui peut être définie comme une barrière physique qui divise efficacement deux compartiments, joue un rôle crucial en empêchant le passage de substances indésirables telles que les polluants, les bactéries et les molécules de colorant, ne laissant ainsi passer que de l'eau purifiée de manière sélective. Pour ce faire, le fonctionnement du traitement membranaire nécessite une force motrice externe, qui est utilisée pour élever la pression à laquelle s'écoule la phase aqueuse à filtrer. Dans le domaine du traitement de l'eau, différents types de membranes sont utilisés à des fins différentes, notamment :

- Membranes poreuses dont le diamètre des pores varie de 100 à 10 000 nm, couramment utilisées pour la microfiltration.
- Membranes poreuses ou le diamètre des pores varie de 1 à 100 nm, utilisées pour l'ultrafiltration.
- Membranes poreuses avec des diamètres de pores allant de 0,1 à 1 nm, spécialement conçues pour la nanofiltration.
- Les membranes denses, telles que les membranes échangeuses d'ions et les membranes d'osmose inverse, qui trouvent une application dans des processus tels que le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultrapure [62].

d) Traitement Biologique

La présence de polluants organiques dans l'eau constitue une menace importante, et la dégradation de ces polluants par les microorganismes représente un moyen naturel de purification utilisé par les écosystèmes dans divers environnements naturels. Ces processus de traitement biologique peuvent être globalement classés en deux modes : les traitements aérobies, qui ont lieu en présence d'oxygène, et les traitements anaérobies, qui ont lieu en son absence [63].

e) Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancés (AOP) sont basés sur la génération in situ de radicaux instables et hautement réactifs, tels que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les radicaux superoxydes ($-\text{O}_2\bullet$). Ces radicaux présentent un pouvoir oxydant remarquable et sont capables de minéraliser partiellement ou totalement une large gamme de composés organiques. Ils peuvent ainsi convertir des molécules récalcitrantes en substances biologiquement dégradables et en composés minéraux, notamment du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau (H_2O) et divers sels inorganiques. Les AOP se sont révélées particulièrement efficaces pour traiter les effluents contenant de faibles concentrations de polluants, ce qui les rend aptes à être mis en œuvre en fin de chaîne de traitement.

Une classification de ces processus peut être trouvée dans le tableau I.3 [64, 65].

Tableau I.3 : Classification des procédés d'oxydation avancée [66].

| Procédé | Principe |
|--|---|
| Photolyse | Lumière seule |
| Fenton | H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ |
| Peroxonation | H ₂ O ₂ /O ₃ |
| Photolyse avec H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ /U.V. |
| Ozonolyse | O ₃ /U.V. |
| Photocatalyse homogène : photo-Fenton | Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /U.V. |
| Photocatalyse hétérogène | Catalyseur/lumière |

I.2.5.1. La photocatalyse hétérogène

Depuis de nombreuses années, la communauté scientifique et industrielle considère la photocatalyse comme une méthode viable pour atténuer l'impact néfaste des faibles teneurs en polluants organiques présents dans l'environnement. Cette approche s'est révélée très efficace et économiquement viable, ce qui en fait une option intéressante pour améliorer la qualité globale de l'environnement. Il convient néanmoins de mentionner que le développement et la mise en œuvre de procédés commerciaux dans ce domaine n'ont vu le jour que très récemment, ce qui représente une avancée significative dans le domaine de la dépollution [67].

La photocatalyse hétérogène est une technique utilisée pour décontaminer l'eau, l'air et, plus récemment, le sol. Cette méthode repose sur l'utilisation d'un catalyseur semi-conducteur, capable de minéraliser totalement ou partiellement de nombreuses molécules organiques qui constituent des sources de pollution. Ces molécules peuvent inclure des colorants, des médicaments, des pesticides, des solvants, des composés organiques volatils, ainsi que des métaux lourds et d'autres composés minéraux [68].

Principe

Le principe de la photocatalyse hétérogène est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (SC) par absorption de photons suffisamment énergétiques ($h\nu > E_g$), où E_g représente le gap optique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) du matériau. Cette excitation conduit à la génération de paires électron/trou (e^-/h^+), les électrons excités passant de la bande de valence à la bande de conduction. Simultanément, une position vacante appelée « trou » (h_{BV}^+) se forme dans la bande de valence [68].



L'électron excité peut participer à des réactions de réduction, tandis que le trou peut participer à des réactions d'oxydation. Par exemple, l'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbée, ce qui entraîne la formation d'un radical superoxyde ($\bullet O_2^-$), qui peut contribuer davantage aux réactions d'oxydation.



D'autre part, le trou peut oxyder une molécule d'eau adsorbée à la surface du catalyseur, entraînant la formation de radicaux hydroxyles hautement réactifs [69].

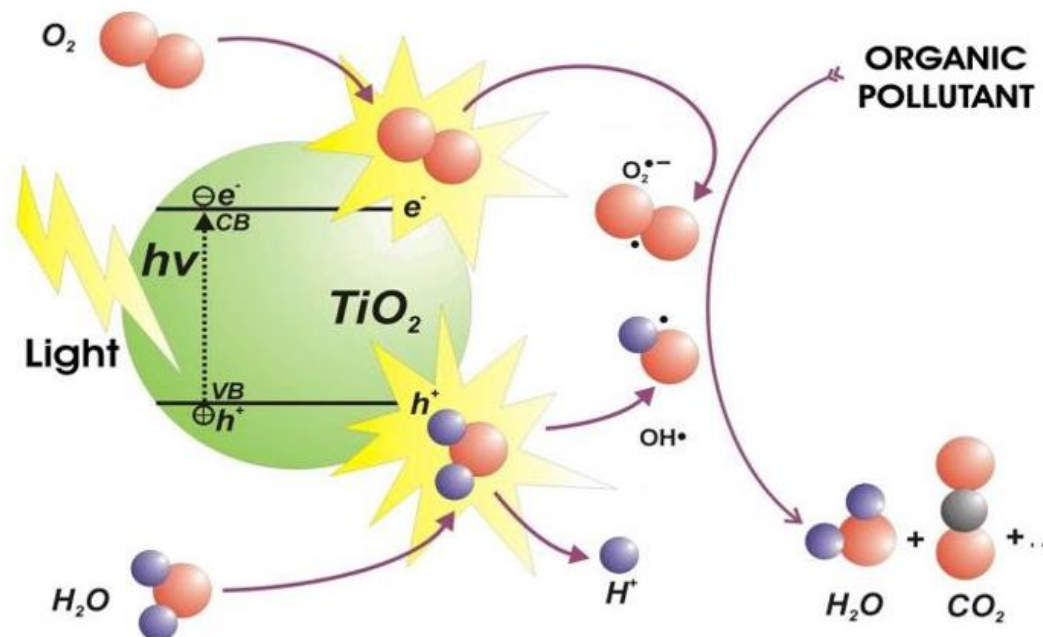


Figure I.8 - Principe de la photocatalyse hétérogène [68].

I.2.5.2. Paramètres influençant la photocatalyse

Plusieurs paramètres peuvent influencer de manière significative l'efficacité de la réaction de photocatalyse. Ces paramètres peuvent être attribués à divers facteurs, notamment aux conditions de fonctionnement, à la nature du polluant ciblé et aux caractéristiques du catalyseur lui-même. Certains des paramètres clés qui jouent un rôle essentiel dans la détermination de l'efficacité du processus sont les suivants :

Concentration du catalyseur

La vitesse initiale de la réaction photocatalytique est directement proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisée. Toutefois, au-delà d'un certain seuil, ce taux devient constant et, dans certains cas, peut même diminuer. Cette limite correspond à la quantité maximale de catalyseur pouvant être utilisée, garantissant que toutes les particules exposées à la surface reçoivent un éclairage suffisant. Si de plus grandes quantités de catalyseur sont utilisées, un effet de filtrage entre les particules peut se produire, masquant efficacement une partie importante de la surface photosensible [70].

Concentration initiale du polluant

L'efficacité de la réaction photocatalytique diminue généralement à mesure que la concentration initiale (C_0) du polluant augmente. Des concentrations plus élevées du polluant entraînent une augmentation du nombre de molécules adsorbées à la surface du catalyseur, réduisant

ainsi la pénétration des photons et entraînant par la suite une diminution de l'efficacité de photodégradation [71].

La Structure cristalline du catalyseur

La vitesse de la réaction photocatalytique dépend du catalyseur utilisé et de sa morphologie, qui est déterminée par le mode de synthèse qui peut donner différentes cristallites. De plus, il a été démontré que les taux de recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+) peuvent différer en fonction des structures cristallographiques d'un même matériau. Ce phénomène est illustré par l'anatase et le TiO_2 rutile. La recombinaison a un effet néfaste sur le taux de photodégradation des polluants car elle entrave la formation de radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions photocatalytiques [72].

Le flux lumineux

L'efficacité de l'élimination des polluants par photocatalyse est directement proportionnelle à l'intensité de la lumière (I) jusqu'à une certaine valeur seuil d'environ 25 mW/cm^2 , au-delà de laquelle la vitesse de réaction devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité.

Le pH

Le pH de la solution est un paramètre critique qui influe sur l'efficacité de la réaction photocatalytique. Selon la valeur du pH de la solution, la surface du catalyseur peut porter une charge positive, une charge négative ou, rarement, rester neutre. En fait, le pH auquel la charge de surface d'un catalyseur est égale à zéro est connu sous le nom de point de charge zéro (PHPzC) [73].

I.2.5.3. La photocatalyse entre avantages et inconvénients

La photocatalyse, comme toute autre technique de traitement, présente ses propres avantages et inconvénients [74], [75].

Les avantages

Les principaux avantages de la photocatalyse sont :

- La simplicité de son processus d'installation.
- L'absence d'additifs chimiques.
- La production in situ de radicaux.
- La possibilité d'exécution à température ambiante.
- La synthèse de catalyseurs à partir de réactifs facilement disponibles sans nuire à l'environnement.
- Un processus favorisé par le rayonnement solaire entraînant une faible consommation d'énergie coûts et contributions à la protection de l'environnement et à la capacité de régénération des catalyseurs garantissant la durabilité du procédé.

Inconvénients de la photocatalyse

- La formation potentielle de sous-produits.
- La nécessité de recourir à des procédés supplémentaires tels que la séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension, ce qui peut augmenter le coût global du traitement.

I.2.5.4. La photocatalyse solaire

La photocatalyse solaire trouve de nombreuses applications dans le domaine de la dépollution de l'eau. Au cours du processus de photocatalyse, la génération de photons pour exciter les catalyseurs entraîne un coût énergétique. Pour réduire ce coût, le rayonnement solaire peut être exploité en tant que source de rayonnement renouvelable, propre et facilement disponible. L'application de la photocatalyse solaire pour le traitement de l'eau a déjà été mise en œuvre à l'échelle industrielle, plusieurs usines de traitement de l'eau par photocatalyse solaire étant actuellement opérationnelles dans le monde entier. L'efficacité du rayonnement solaire pour dégrader les polluants récalcitrants dans les environnements aqueux a été démontrée grâce aux travaux menés sur la plateforme solaire d'Almeria (Figure I.9) [76].



Figure I.9 - Photocatalyse solaire (Almeria, Espagne).

La photocatalyse solaire est très prometteuse pour les régions où la lumière du soleil est abondante, comme l'Algérie, qui possède l'un des gisements solaires les plus élevés au monde, avec un ensoleillement annuel moyen compris entre 2600 heures par an dans le nord et 3500 heures par an dans le sud.

En 2019, le Centre pour le développement des énergies renouvelables (CDER) a publié une carte illustrant la moyenne annuelle de l'irradiation mondiale horizontale.

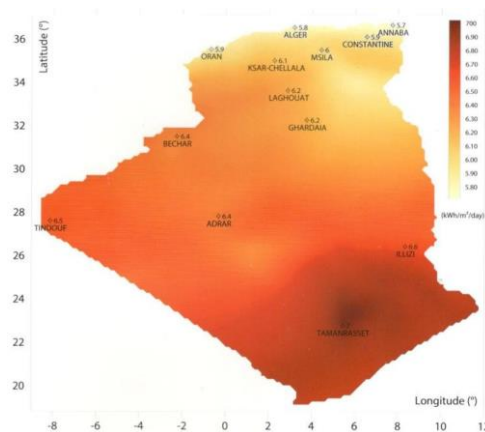


Figure I.10 - Carte de l'irradiation solaire en Algérie publié par le CDER.

Partie 3 l'activité biologique

I.3.1. Définition des Bactéries

Les bactéries, en tant qu'organismes unicellulaires procaryotes dépourvus de noyau, présentent une ubiquité remarquable dans les environnements colonisés et constituent le principal réservoir de biomasse, participant à de nombreux processus biologiques.

La définition des bactéries repose sur deux caractéristiques principales : la morphologie et la nature de la paroi cellulaire. La morphologie est la caractéristique la plus visible car elle peut être observée directement au microscope. Les bactéries existent principalement sous trois formes : sphériques (cocci), allongées (bacilles) et très allongées (vibrion ou spirille) (Figure I.11).

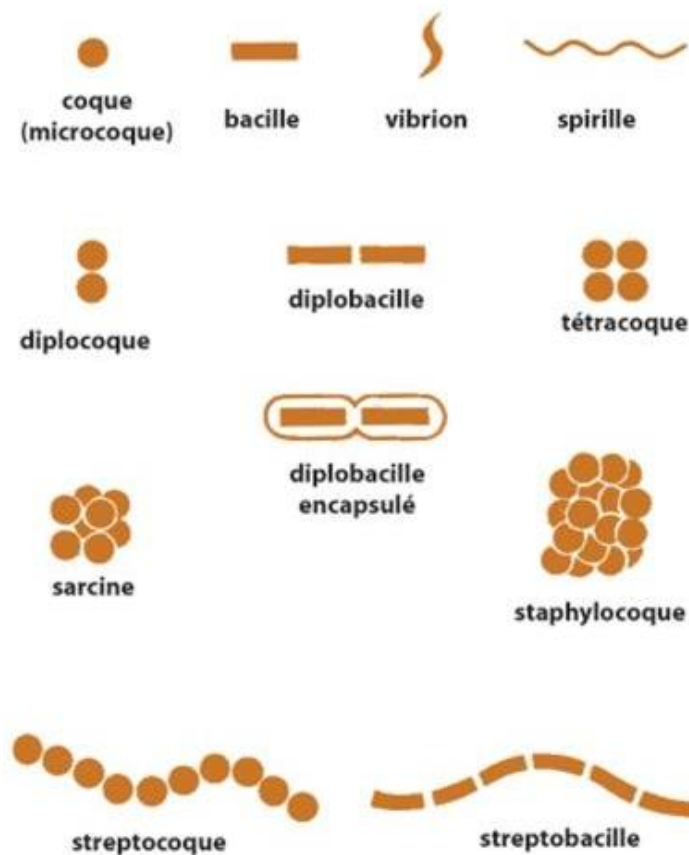


Figure I.11 - Les différentes formes des bactéries.

La paroi cellulaire des bactéries représente une autre caractéristique cruciale. Il peut être classé en deux groupes en fonction de la couleur que présente la bactérie après la coloration de Gram, du nom du bactériologiste Hans Christian Joachim Gram, qui l'a développée en 1884.

Les bactéries à Gram positif possèdent une structure peptidoglycane importante, ce qui explique leur coloration différentielle avec la coloration de Gram en raison de la diffusion lente du solvant utilisé. De plus, certaines bactéries gram-positives sont capables de former des spores, ce qui leur permet de survivre dans des conditions extrêmes et peut entraîner une recontamination.

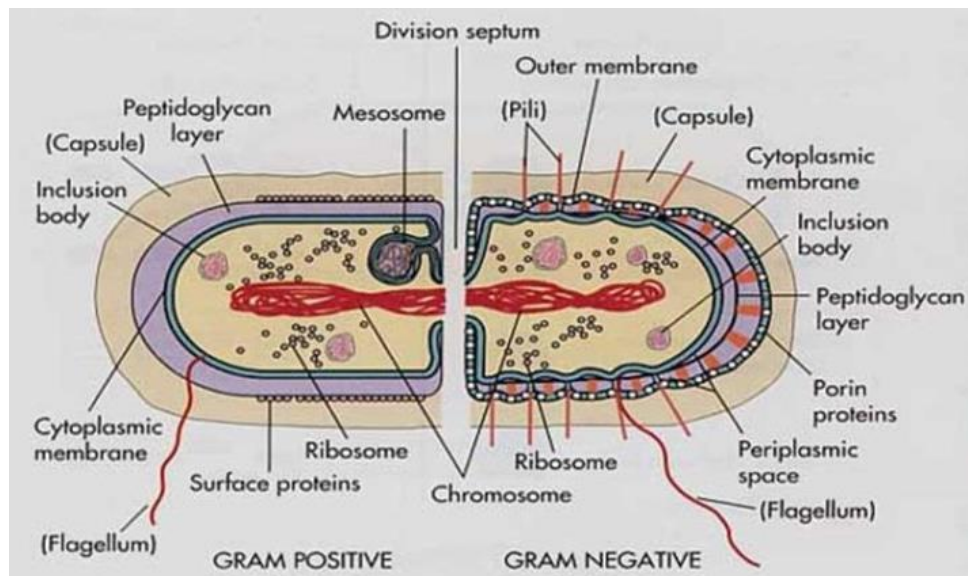


Figure I.12 - Structure bactérie à Gram positive (à gauche) / à Gram négative (à droite).

La figure I.12 fournit une représentation schématique des structures de la paroi cellulaire des bactéries gram-positives et gram-négatives. Chez les bactéries à Gram positif, la paroi cellulaire est constituée d'une couche épaisse, allant de 20 à 80 nm, composée de peptidoglycane. Le peptidoglycane est un assemblage réticulé de chaînes de polysaccharides et de peptides, composés d'acides aminés, étroitement associé à la membrane cytoplasmique. Cette structure de paroi cellulaire chez les bactéries gram-positives est imperméable à l'éthanol. D'autre part, les bactéries gram-négatives ont une structure de paroi cellulaire plus complexe. Il est composé d'une membrane externe et d'une couche plus mince, de seulement 10 nm d'épaisseur, de peptidoglycane qui est insérée entre la membrane externe et la membrane cytoplasmique. Il est crucial de comprendre ces différences dans la structure de la paroi cellulaire entre les bactéries gram-positives et gram-négatives, car elles ont un impact significatif sur les interactions de ces bactéries avec leur environnement. Ces différences jouent également un rôle dans la détermination de l'accessibilité de la cible bactérienne pour les antibiotiques. Un résumé complet de toutes les différences entre ces deux types de bactéries se trouve dans le tableau ci-joint.

Tableau I.4 - Les caractères des bactéries Gram positif Vs Gram négatif

| Caractéristiques | Gram positif | Gram négatif |
|--|--|---|
| Nombre de couches constituant la paroi | Une | Deux |
| Épaisseur de la paroi | 20-80nm | 8-10nm |
| Membrane externe | Absente | Présente |
| Espace périplasmique | Présent sur certains | Présent |
| Composition chimique | Peptidoglycane, acide téichoïque et acide lipotéichoïque | Lipopolysaccharide, lipoprotéines et peptidoglycane |
| Peptidoglycane | couche épaisse | couche fine |
| Protéines porines | Absentes | Présentes |
| Lipides | Peu(1 à 2,5 % de la paroi) | Beaucoup(20% de la paroi) |

I.3.2. Les sources de contaminations

En ce qui concerne les sources de contamination bactérienne, les hôpitaux sont confrontés à une multitude de réservoirs potentiels de contamination bactérienne. Un rapport publié par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en 2002 [77] identifie deux sources principales de bactéries impliquées dans les infections nosocomiales.

La première source est le corps humain lui-même. Le corps humain héberge un grand nombre de bactéries, dont certaines sont considérées comme commensales et ne sont pas nocives dans des conditions normales. Cependant, il existe également des bactéries qui peuvent agir comme des agents pathogènes opportunistes ou qui sont intrinsèquement pathogènes. Ces bactéries peuvent être transmises par contact direct entre individus, les mains étant le principal mode de transmission de ces agents pathogènes.

La deuxième source de contamination est l'environnement. Semblable à la transmission interhumaine, ce mode de contamination exogène implique la colonisation et l'infection potentielle de patients sains par contact avec des surfaces ou des objets contaminés [78], [79]. Les aliments contaminés [80] ou même l'inhalation d'air contaminé peuvent également contribuer à ce mode de transmission [81]. Les bactéries peuvent survivre sur les textiles ou les plastiques couramment utilisés dans les hôpitaux pendant plusieurs semaines, tout en conservant leur potentiel pathogène dans des conditions de température et d'humidité typiques. Compte tenu de la multitude de textiles, d'objets et de surfaces potentiellement contaminés dans les hôpitaux [82], le contrôle de ces types de contaminations pose des défis importants.

Il peut être difficile de déterminer l'origine exacte de la contamination en raison de l'abondance des sources potentielles. Gastmeier et al. soutiennent que le mode de contamination varie considérablement en fonction des bactéries spécifiques en question. Par exemple, la transmission entre individus est le mode prédominant des staphylocoques, représentant près de 80 % des cas. En revanche, la transmission par l'environnement prédomine pour les bactéries de l'espèce *Pseudomonas*, représentant 80 % des cas. La figure I.13 fournit une représentation schématique des différentes voies de transmission des organismes pathogènes, illustrant les différents modes de contamination.

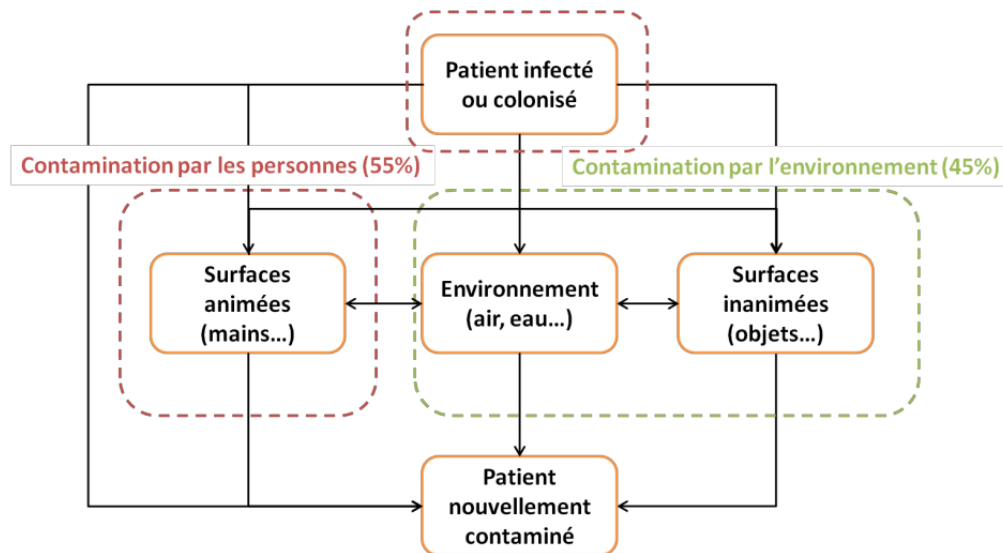


Figure I.13 - Schéma des voies de transmission des organismes pathogènes.

I.3.3. L'activité antibactérienne

Lors de l'évaluation de l'activité antibactérienne d'un agent antibactérien, diverses techniques peuvent être utilisées *in vitro*. Cependant, avant d'approfondir ces techniques, il est important de définir quelques concepts clés.

L'activité antibactérienne fait référence à la capacité d'une substance à perturber le fonctionnement normal des bactéries. Ce concept englobe deux notions sous-jacentes. Premièrement, l'activité bactériostatique fait référence à la capacité d'une substance à inhiber la croissance et la reproduction des bactéries sans les tuer directement.

Deuxièmement, l'activité bactéricide fait référence à la capacité d'une substance à tuer directement les bactéries. Ces concepts servent de base à l'évaluation de l'efficacité des agents antibactériens.

I.3.4. Antioxydant et système de défense

En ce qui concerne le rôle des antioxydants et des systèmes de défense dans les organismes, il est important de comprendre que les espèces réactives de l'oxygène (ROS) peuvent constituer une menace importante pour la santé cellulaire. Pour contrer ces attaques des ROS, les organismes ont développé des systèmes d'action antioxydantes qui visent à éliminer les espèces réactives de l'oxygène et les catalyseurs responsables de leur formation. Ces systèmes induisent également la synthèse d'antioxydants et augmentent l'activité des mécanismes de réparation et d'élimination des molécules endommagées.

a. Définition

Lorsqu'il s'agit de définir les antioxydants, toute substance capable de ralentir ou d'inhiber l'oxydation cellulaire est considérée comme un antioxydant. Cette définition fonctionnelle englobe un large éventail de substances, notamment des enzymes dotées de propriétés catalytiques spécifiques ainsi que de petites molécules solubles dans l'eau ou dans les lipides. Les diverses propriétés physico-chimiques des antioxydants leur permettent d'être présents dans tous les

compartiments de l'organisme, que ce soit intracellulaire, au sein des membranes ou dans l'espace extracellulaire [83 -84].

b. L'acide ascorbique

Un antioxydant spécifique qui mérite d'être mentionné est l'acide ascorbique, plus communément appelé vitamine C. L'acide ascorbique est une vitamine hydrosoluble réputée pour ses puissantes propriétés réductrices. Il est largement utilisé comme antioxydant dans l'industrie alimentaire et des boissons, et il possède également une valeur thérapeutique importante. Outre ses actions antioxydantes, l'acide ascorbique joue un rôle crucial dans l'activation de la réponse immunitaire, la cicatrisation des plaies, l'ostéogénèse, la détoxification, l'absorption du fer, la biosynthèse du collagène, la prévention de la coagulation des vaisseaux sanguins et de nombreux autres processus métaboliques [85 -86].

L'ascorbate, connu sous le nom de vitamine C, possède des propriétés remarquables en tant que puissant piègeur de radicaux libres oxygénés. Sa nature antioxydante exceptionnelle provient de sa forme ionisée abondante (AsCH^-), qui réagit facilement avec les radicaux libres et génère le radical ascorbate tricarbonyle (AsCh^\bullet) qui est stabilisé par résonance. L'ascorbate présente notamment une réactivité non seulement vis-à-vis des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), mais également vis-à-vis des radicaux superoxydes (O_2^\bullet) et des radicaux peroxyde (RO_2^\bullet). Par sa réaction avec ces divers radicaux oxygénés, l'ascorbate subit une oxydation et se transforme en un radical ascorbyle ($\text{Asc}^{\bullet-}$) qui présente une relative inertie vis-à-vis des matériaux biologiques [87].

De plus, l'ascorbate a le potentiel de régénérer deux autres antioxydants, à savoir le glutathion et l' α -tocophérol, à partir de leurs formes radicalaires. Cette capacité de régénération est facilitée, au moins partiellement, par la dismutation du radical ascorbyle ($\text{Asc}^{\bullet-}$) [88].

c. La α -tocophérol

Ensuite, la vitamine E, connue sous le nom d' α -tocophérol, est un antioxydant liposoluble qui joue un rôle crucial dans la protection des structures membranaires et des lipoprotéines. Plus précisément, il réside dans les interstices entre les chaînes d'acides gras des phospholipides constituant les membranes et les lipoprotéines. La principale fonction de l' α -tocophérol est de capturer les radicaux peroxydes lipidiques (RO_2^\bullet) qui propagent les chaînes de peroxydation. En raison de la présence d'un groupe phénol réducteur dans sa structure moléculaire, l' α -tocophérol donne facilement un atome d'hydrogène, ce qui entraîne la formation d'un radical α -tocophéryle, tout en réduisant simultanément le radical peroxyde en une molécule d'hydroperoxyde.

Malgré la concentration relativement faible d' α -tocophérol in vivo, son recyclage par des systèmes réducteurs, l'ascorbate étant le plus important, lui permet de remplir à plusieurs reprises son rôle d'antioxydant [89].

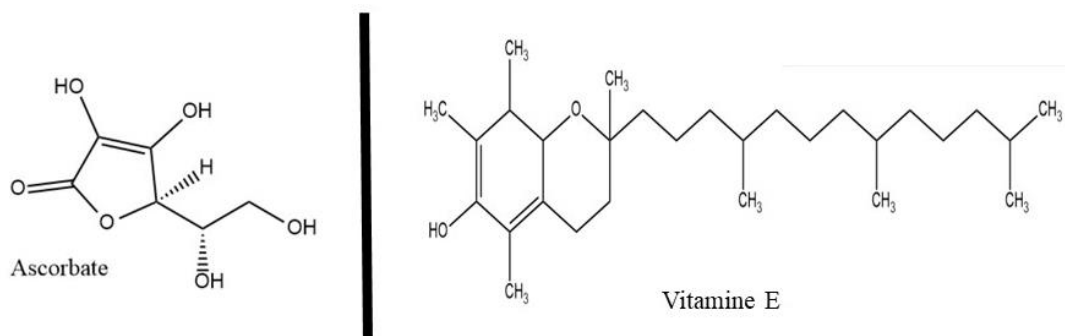


Figure I.14 - Structure développée de l'ascorbate et la Vit E.

I.3.5. L'activité antioxydante

Au cours des dernières décennies, l'évaluation de l'activité antioxydante a fait l'objet de recherches approfondies, qui ont conduit à la mise au point de différents tests. Ces méthodologies permettent d'évaluer différents aspects physico-chimiques du potentiel antioxydant dans diverses conditions.

a. Evaluation de l'activité antioxydante

L'évaluation de l'activité antioxydante de substances ou d'extraits naturels implique l'utilisation de nombreuses techniques. Cependant, en raison de la complexité et de la multitude des mécanismes d'oxydation, la standardisation de ces méthodes est très difficile, et aucun test idéal n'a encore été identifié. Pour obtenir une indication précise du potentiel antioxydant d'un échantillon, il est conseillé d'utiliser une combinaison de plusieurs méthodes. Ces méthodes impliquent souvent l'utilisation de radicaux libres (tels que le TEAC, le DPPH, le TRAP) ou d'ions métalliques (tels que Folin-Ciocalteu, FRAP) [90].

b. Activité antiradicalaire au DPPH•

Une méthode remarquable, développée par Blois en 1958, est le test α , α -diphényl- β -picrylhydrazyl (DPPH), qui détermine l'activité antioxydante en utilisant un radical libre stable [91].

Ce test est simple et largement utilisé. Il est basé sur la réduction du radical DPPH violet par le composé antioxydant via un mécanisme de transfert d'atomes d'hydrogène, entraînant un changement de couleur en molécules de DPPH jaune pâle stables. Le radical violet DPPH restant est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à environ 515 à 250 nm pour déterminer l'activité antioxydante. Le test DPPH fournit des informations précieuses sur la capacité d'un composé à donner des atomes d'hydrogène, sa capacité réductrice et le mécanisme qui sous-tend l'interaction entre le radical libre et l'antioxydant [92].

Ce test particulier fournit des données précieuses et informatives concernant la capacité d'un antioxydant à donner des atomes d'hydrogène. En outre, il fournit des informations sur la capacité de la réaction à subir une réduction et met en lumière le mécanisme qui se produit entre le radical libre et l'antioxydant. Il convient de noter que la simplicité de ce test provient de son association uniquement avec le réactif radicalaire DPPH et l'antioxydant.

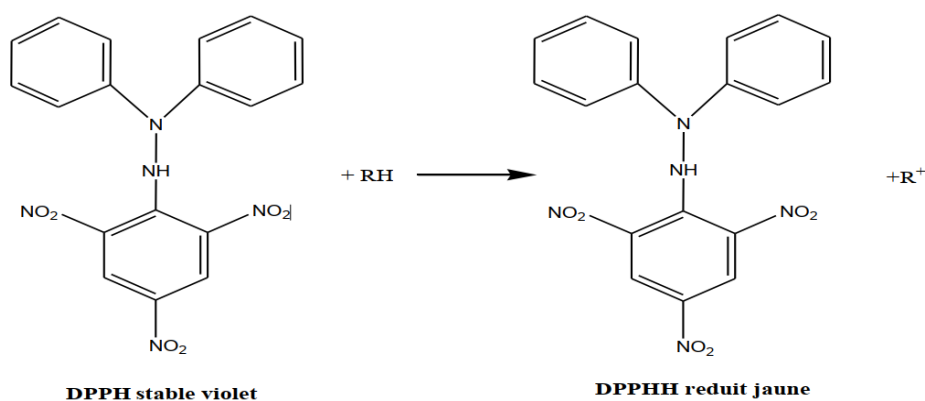


Figure I.15 - Transformation du radical DPPH• en DPPHH [93].

c. Activité du piégeage du cation radical ABTS•⁺

En outre, dans le domaine des tests de la capacité antioxydante de divers échantillons alimentaires, le test TEAC occupe une place importante. Ce test utilise l'ABTS comme substrat pour la peroxydase qui, lorsqu'elle est soumise à une oxydation par des radicaux peroxydes ou d'autres oxydants en présence de H₂O₂, génère un radical cationique remarquablement stable et intensément coloré appelé ABTS•⁺. La surveillance spectrophotométrique dans la plage de 600 à 750 nm permet de mesurer la capacité antioxydante des composés, en particulier la diminution de la couleur résultant d'une réaction directe avec le radical ABTS•⁺. En fin de compte, cette capacité est exprimée par rapport au Trolox, établissant ainsi une métrique quantifiable de l'efficacité antioxydante [94].

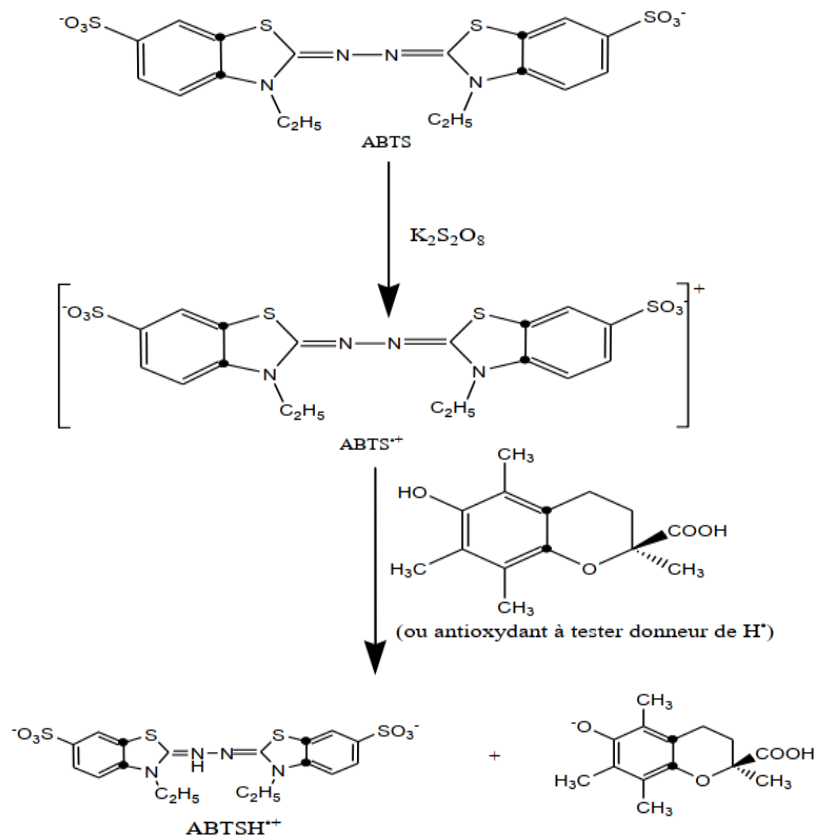


Figure I.16 : Formation et piégeage du radical ABTS•⁺ par un antioxydant donneur de H• [93].

Références

- [1] Smyth, D. M. (1985). Defects and order in perovskite-related oxides. *Annual Review of Materials Science*, 15(1), 329-357.
- [2] Menasra, H. (2015). Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [3] Tsuda, N. (2000). *Electronic conduction in oxides* (Vol. 94). Springer Science & Business Media.
- [4] Ngô, C., & Ngô, H. (2012). *Physique des semi-conducteurs-4e édition*. Dunod.
- [5] Teyssier, J. L., & Brunet, H. (1992). *Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi-conducteurs avec exercices résolus*. Dunod.
- [6] M.Brousseau, Masson, *Physique des solides propriétés électroniques*, Paris (1992) 81
- [7] Pourbaix, M. (1965). A comparative review of electrochemical methods of assessing corrosion and the behaviour in practice of corrodible material. *Corrosion Science*, 5(10), 677-700.
- [8] Lobo, R. P., & Gervais, F. (1995). Bismuth disproportionation in BaBiO_3 studied by infrared and visible reflectance spectra. *Physical Review B*, 52(18), 13294.
- [9] Chouhan, A. S., Athresh, E., Ranjan, R., Raghavan, S., & Avasthi, S. (2018). BaBiO_3 : A potential absorber for all-oxide photovoltaics. *Materials Letters*, 210, 218-222.
- [10] Cox, D. E., & Sleight, A. W. (1979). Mixed-valent $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$: structure and properties vs temperature. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(1), 1-10.
- [11] Lobo, R. P., & Gervais, F. (1996). Infrared signature of charge disproportionation in BaBiO_3 and related compounds. *Solid state communications*, 98(1), 61-63.
- [12] Kumar, N., Golledge, S. L., & Cann, D. P. (2016). Synthesis and electrical properties of BaBiO_3 and high resistivity BaTiO_3 - BaBiO_3 ceramics. *Journal of Advanced Dielectrics*, 6(04), 1650032
- [13] Tahir, M. B., Sohaib, M., Sagir, M., & Rafique, M. (2020). Role of nanotechnology in photocatalysis. Reference module in materials science and materials engineering.
- [14] Guo, Q., Huang, Y., Xu, H., Luo, D., Huang, F., Gu, L., ... & Wu, J. (2018). The effects of solvent on photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ heterojunction under visible light irradiation. *Solid State Sciences*, 78, 95-106.
- [15] Sleight, A. W. (2015). Bismuthates: BaBiO_3 and related superconducting phases. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514, 152-165.
- [16] Ge, J., Yin, W. J., & Yan, Y. (2018). Solution-processed Nb-substituted BaBiO_3 double perovskite thin films for photoelectrochemical water reduction. *Chemistry of Materials*, 30(3), 1017-1031.
- [17] Tang, J., Zou, Z., & Ye, J. (2007). Efficient photocatalysis on BaBiO_3 driven by visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12779-12785.
- [18] Jain, S., Sharma, K., & Chandrawat, U. (2016). Photocatalytic Degradation of Anti-inflammatory Drug on Ti Doped BaBiO_3 Nanocatalyst under Visible Light Irradiation. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, 7(1), 64-71.
- [19] Sharma, K., Jain, S., & Chandrawat, U. (2016). BaBiO_3 Assisted Photodegradation of Malachite Green Dye Under Visible Light Irradiation: Adsorption and Degradation Kinetics. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, 7(3), 274-281.
- [20] Gao, J., Zeng, W., Tang, B., Zhong, M., & Liu, Q. J. (2020). Optical, electronic, and mechanical properties of p-type conductive oxide BaBiO_3 : A density functional theory study. *Chemical Physics Letters*, 761, 138054.
- [21] Khraisheh, M., Khazndar, A., & Al-Ghouti, M. A. (2015). Visible light-driven metal-oxide photocatalytic CO_2 conversion. *International journal of energy research*, 39(8), 1142-1152.
- [22] Men, B., Zhang, J., Diao, C., Li, X., Liu, X., & Zheng, H. (2018). Photoluminescence, surface photovoltage and photocatalytic properties of BaBiO_3 powders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 12729-12734.
- [23] W. Jaidee, W. Maneerat, R.J. Andersen, B.O. Patrick, S.G. Pyne, S. Laphookhieo, Antioxidant neolignans from the twigs and leaves of *Mitrephora wangii* HU, *Fitoterapia* 130 (2018) 219–224

- [24] Sharma, K., Jain, S., & Chandrawat, U. (2016). BaBiO₃ Assisted Photodegradation of Malachite Green Dye Under Visible Light Irradiation: Adsorption and Degradation Kinetics. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, 7(3), 274-281.
- [25] Gao, J., Zeng, W., Tang, B., Zhong, M., & Liu, Q. J. (2020). Optical, electronic, and mechanical properties of p-type conductive oxide BaBiO₃: A density functional theory study. *Chemical Physics Letters*, 761, 138054.
- [26] Sillén, L. G. (1937). X-ray studies on bismuth trioxide. *Almqvist & Wiksell*.
- [27] Harwig, H. A. (1978). On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α , β , γ , and δ -Phase. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 444(1), 151-166.
- [28] Helfen, A. (2004). Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible: δ -Bi₂O₃ (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [29] Radaev, S. F., Simonov, V. I., & Kargin, Y. F. (1992). Structural features of γ -phase Bi₂O₃ and its place in the sillenite family. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 48(5), 604-609.
- [30] Gattow, G., & Schröder, H. (1962). Über Wismutoxide. III. Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von Wismut (III)-oxid (δ -Bi₂O₃). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 318(3-4), 176-189.
- [31] Willis, B. T. M. (1965). The anomalous behaviour of the neutron reflexion of fluorite. *Acta Crystallographica*, 18(1), 75-76.
- [32] Tassalit, D., Laoufi, A. N., & Bentahar, F. (2011). Photocatalytic deterioration of tylosin in an aqueous suspension using UV/TiO₂. *Science of Advanced Materials*, 3(6), 944-948.
- [33] Bouhelassa, M., & Nafrouchau, E. (2012). Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en suspension et en lit fixe de dioxyde de titane.
- [34] World Health Organization. (2004). *Guidelines for drinking-water quality (Vol. 1)*. World Health Organization.
- [35] France. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, & Miquel, G. (2001). *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Assemblée nationale.
- [36] Gareau, P., Gariépy, A., Gingras, S., & Rasmussen, P. (1999). La problématique de la pollution agricole, ses impacts sur la santé des cours d'eau et la santé humaine. Pour une politique de transition à l'agriculture biologique au Québec. Bureau d'Audiences Publiques sur l'Environnement (BAPE), Montréal.
- [37] Seid, L. (2019). Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co²⁺ et Cd²⁺ par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse (Doctoral dissertation).
- [38] Karlsson, H., Muir, D. C., Teixeira, C. F., Burniston, D. A., Strachan, W. M., Hecky, R. E., ... & Rosenberg, B. (2000). Persistent chlorinated pesticides in air, water, and precipitation from the Lake Malawi area, southern Africa. *Environmental science & technology*, 34(21), 4490-4495.
- [39] Barrett, B., Charles, J. W., & Temte, J. L. (2015). Climate change, human health, and epidemiological transition. *Preventive medicine*, 70, 69-75.
- [40] Jung, A. V., Le Cann, P., Roig, B., Thomas, O., Baurès, E., & Thomas, M. F. (2014). Microbial contamination detection in water resources: interest of current optical methods, trends and needs in the context of climate change. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(4), 4292-4310.
- [41] Mougeot, G. (2001). Infections à protozoaires et environnement. *Revue Française des Laboratoires*, 2001(336), 25-31.
- [42] Koivusalo, M., & Vartiainen, T. (1997). Drinking water chlorination by-products and cancer. *Reviews on Environmental Health*, 12(2), 81-90.
- [43] Chaturvedi, M., Sharma, C., & Chaturvedi, M. (2013). Effects of pesticides on human beings and farm animals: a case study. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*, 1(3), 14-19.
- [44] Garcia, F. P., Ascencio, S. C., Oyarzún, J. C. G., Hernandez, A. C., & Alavarado, P. V. (2012). Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks. *J. Res. Environ. Sci. Toxicol*, 1(11), 279-293.

- [45] Burrows, H. D., Santaballa, J. A., & Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*, 67(2), 71-108.
- [46] Infante-Rivard, C., & Weichenthal, S. (2007). Pesticides and childhood cancer: an update of Zahm and Ward's 1998 review. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10(1-2), 81-99.
- [47] I. Konstantinou, « Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 42, n° 4, p. 319-335, juin 2003.
- [48] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60.
- [49] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology*, 133-164.
- [50] Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., & Kroiss, H. (2005). The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water research*, 39(1), 97-106.
- [51] M. N. Crepy, « Dermatose professionnelles aux colorants ». fiche d'Allergologie-Dermatologie Professionnelle 100 TA 71, Allemagne-2004.
- [52] De Reguardati, S., & Barthe, W. (2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie. *Museum National d'Histoire Naturelle*.
- [53] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [54] Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, M., Bouguerra, S., & Elleuch, B. (2009). Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 974-981.
- [55] Yu, X., Zuo, J., Tang, X., Li, R., Li, Z., & Zhang, F. (2014). Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewaters using the alga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vibrio fischeri*. *Journal of hazardous materials*, 266, 68-74.
- [56] Boutra, B., Trari, M., Nassrallah, N., & Bellal, B. (2016). Adsorption and photodegradation of solophenyl red 3BL on nanosized $ZnFe_2O_4$ under solar light. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 52, 303-309.
- [57] Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, 16, 1193-1226.
- [58] Samchetshabam Gita, S. G., Ajmal Hussan, A. H., & Choudhury, T. G. (2017). Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment.
- [59] Haddou, M. (2010). Dégénération de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [60] Gandhimathi, R., Durai, N. J., Nidheesh, P. V., Ramesh, S. T., & Kanmani, S. (2013). Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. *Iranian journal of environmental health science & engineering*, 10, 1-7.
- [61] De Boom, A., & Degrez, M. (2007). Etat de l'art des traitements des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM). *Environnement, Ingénierie & Développement*.
- [62] Ravanchi, M. T., Kaghazchi, T., & Kargari, A. (2009). Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*, 235(1-3), 199-244.
- [63] Bertin, L., Colao, M. C., Ruzzi, M., Marchetti, L., & Fava, F. (2006). Performances and microbial features of an aerobic packed-bed biofilm reactor developed to post-treat an olive mill effluent from an anaerobic GAC reactor. *Microbial Cell Factories*, 5, 1-11.
- [64] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- [65] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.

- [66] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.
- [67] M. Faure, F. Gérardin, Zahra, O. Rastoix, & J. C. André, Photocatalyse et applications en dépollution : quelques problèmes avant une industrialisation sûre. *Environnement, Risques & Santé*, 8(4) (2009), 335-342
- [68] Ibhaddon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218.
- [69] Buchalska, M., Kobielski, M., Matuszek, A., Pacia, M., Wojtyła, S., & Macyk, W. (2015). On oxygen activation at rutile-and anatase-TiO₂. *ACS Catalysis*, 5(12), 7424-7431.
- [70] Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in catalysis*, 34, 49-65.
- [71] Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., & Singh, V. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and pigments*, 68(1), 53-60.
- [72] Gilja, V., Kratofil Krehula, L., Katančić, Z., Krehula, S., Hrnjak-Murgić, Z., & Travas-Sejdic, J. (2018). Influence of Titanium Dioxide Preparation Method on Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *Croatica Chemica Acta*, 91(3), 323-334.
- [73] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and pigments*, 68(2-3), 133-142.
- [74] Tao, Y., Wu, C. Y., & Mazyck, D. W. (2006). Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration. *Chemosphere*, 65(1), 35-42.
- [75] Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y., & Tabrizi, N. S. (2005). Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 112(1-3), 191-196.
- [76] Malato, S., Maldonado, M. I., Fernandez-Ibanez, P., Oller, I., Polo, I., & Sánchez-Moreno, R. (2016). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 15-23.
- [77] Duce, G., Fabry, J., & Nicolle, L. (2002). Prevention of hospital acquired infections: a practical guide. *Prevention of hospital acquired infections: a practical guide.*, (Ed. 2).
- [78] Weinstein, R. A., & Hota, B. (2004). Contamination, disinfection, and cross-colonization: are hospital surfaces reservoirs for nosocomial infection?. *Clinical infectious diseases*, 39(8), 1182-1189.
- [79] Fijan, S., & Šostar Turk, S. (2012). Hospital textiles, are they a possible vehicle for healthcare-associated infections?. *International journal of environmental research and public health*, 9(9), 3330-3343.
- [80] Navajas, M. F. C., Chacon, D. J., Solvas, J. G., & Vargas, R. G. (1992). Bacterial contamination of enteral feeds as a possible risk of nosocomial infection. *Journal of Hospital Infection*, 21(2), 111-120.
- [81] Cole, E. C., & Cook, C. E. (1998). Characterization of infectious aerosols in health care facilities: an aid to effective engineering controls and preventive strategies. *American journal of infection control*, 26(4), 453-464.
- [82] Neely, A. N. (2000). A survey of gram-negative bacteria survival on hospital fabrics and plastics. *The Journal of burn care & rehabilitation*, 21(6), 523-527.
- [83] Carrocho, M., & Ferreira, I. C. (2013). A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. *Food and chemical toxicology*, 51, 15-25.
- [84] Godic, A., Poljšak, B., Adamic, M., & Dahmane, R. (2014). The role of antioxidants in skin cancer prevention and treatment. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2014.
- [85] Kamiloglu, S., Toydemir, G., Boyacioglu, D., Beekwilder, J., Hall, R. D., & Capanoglu, E. (2016). A review on the effect of drying on antioxidant potential of fruits and vegetables. *Critical reviews in food science and nutrition*, 56(sup1), S110-S129.
- [86] Granger, M., & Eck, P. (2018). Dietary vitamin C in human health. *Advances in food and nutrition research*, 83, 281-310.

- [87] Gardès-Albert, M., Bonnefont-Rousselot, D., Abedinzadeh, Z., & Jore, D. (2003). Espèces réactives de l'oxygène. *L'actualité chimique*, 91.
- [88] Barrouin-Melo, S. M., Morejón Terán, Y. A., Anturaniemi, J., & Hielm-Björkman, A. K. (2018). Interaction between nutrition and metabolism. *Metabolic Interaction in Infection*, 29-114.
- [89] Pisoschi, A. M., & Pop, A. (2015). The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: A review. *European journal of medicinal chemistry*, 97, 55-74.
- [90] Merck, F. (2017). La biodiversité végétale au service des ingrédients naturels: étude des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes d'extraits végétaux et développement d'un conservateur naturel pour l'industrie cosmétique (Doctoral dissertation, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019)).
- [91] Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181(4617), 1199-1200.
- [92] Sirivibulkovit, K., Nouanthavong, S., & Sameenoi, Y. (2018). based DPPH assay for antioxidant activity analysis. *Analytical sciences*, 34(7), 795-800.
- [93] Gülcin, I. (2012). Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of toxicology*, 86, 345-391.
- [94] Karadag, A., Ozcelik, B., & Saner, S. (2009). Review of methods to determine antioxidant capacities. *Food analytical methods*, 2, 41-60.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Partie 1 : Méthodes de synthèse.

Introduction

Il existe plusieurs voies pour créer la structure d'oxydes mixtes, telles que le spinelle, la pérovskite et le pyrochlore. La détermination de la voie à suivre dépend de l'application prévue de ces oxydes, car ce choix a un impact direct sur les caractéristiques physiques du solide obtenu et, par conséquent, sur ses propriétés globales [1]. Lorsqu'il s'agit de synthétiser des oxydes, deux grandes catégories de méthodes peuvent être utilisées : les réactions à l'état solide, également appelées réactions céramiques, et les méthodes chimiques [2]. Ces méthodes peuvent être subdivisées en fonction de leurs approches et techniques respectives utilisées au cours du processus de synthèse.

II.1.1. Synthèses par voie solide

L'élaboration par voie solide est une procédure facile à mettre en œuvre et rentable. Cette méthodologie est largement utilisée dans le secteur industriel en raison de son approche simple dans la préparation de poudres céramiques. Il existe deux approches distinctes de la synthèse solide qui méritent d'être prises en compte :

- La voie solide par calcination.
- La voie solide par activation mécanique ou broyage à sec (en l'absence de liquide) [3].

II.1.2. Synthèses par voie liquide

L'apparition de la chimie douce en 1974 a coïncidé avec la crise énergétique, ce qui a suscité un vif intérêt chez les chercheurs pour la réduction des dépenses énergétiques liées au développement des matériaux. L'avancement de cette méthode, dépassant l'approche céramique conventionnelle en termes de complexité, a été rendu possible grâce à l'utilisation d'instruments analytiques améliorés qui ont permis des examens ciblés, notamment la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) [4].

La synthèse chimique ou liquide a fait des progrès importants ces dernières années. L'un de ses principaux avantages réside dans la possibilité d'acquérir des produits très homogènes. Les méthodes utilisées varient principalement par la façon de réaliser :

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

Parmi les procédés les plus fréquemment utilisés la synthèse par la Co précipitation, l'hydrothermale et la synthèse sol-gel.

II.1.2.1. Synthèse par Co-précipitation

Le procédé considéré est la plus ancienne technique chimique employée pour la synthèse d'oxydes mixtes, qui implique la création d'une solution liquide homogène comprenant différentes espèces. Cette procédure implique la préparation d'une solution liquide homogène contenant divers composés chimiques, Afin d'obtenir les poudres souhaitées, il est impératif de réguler les paramètres physico-chimiques de la solution, notamment le niveau de pH, la force ionique et la température [5].

Facilitant ainsi la formation ultérieure d'un précipité final sous la forme d'un composé hydroxyde, dont la formule générale peut être représentée par $MR(OH)_x$.

II.1.2.2. Synthèse hydrothermale

La technique hydrothermale est utilisée depuis environ trois décennies pour revêtir une variété de matériaux. Les oxydes, les alcoolates ou les hydroxydes sont généralement utilisés comme substances initiales. Le concept fondamental de cette approche consiste à soumettre les matériaux à des températures et à des pressions élevées dans un autoclave rempli d'une solution à base d'eau [6].

II.1.2.3. Synthèse par auto combustion

La synthèse autopropagée à haute température (SHS), découverte vers 1967 par Mezhanov, Shkiro et Borovinsky, est un processus chimique exothermique qui est généralement très rapide et auto-entretenu [7]. Repose sur la combustion de précurseur pour former la phase désirée et un combustible qui peut être : saccharose, urée, glycine, acide citrique. Le combustible joue aussi le rôle d'agent chélatant, contribuant à la distribution uniforme des cations en solution [8].

Ce mélange nécessite un apport d'énergie minimal (par exemple, par chauffage sur une surface chaude) pour initier la formation de gel. Une fois le seuil de gélification atteint, la réaction commence spontanément, entraînant un processus de combustion qui entraîne la combustion complète de tous les résidus organiques du mélange, pour finalement produire l'oxyde. Les cendres résultant du processus de combustion sont pulvérisées pour produire la poudre finale. Il est possible que cette poudre soit une seule phase ou qu'elle nécessite une calcination supplémentaire [9].

La synthèse de matériaux solides par combustion est classée comme synthèse par combustion en phase gazeuse en raison des aspects physiques des précurseurs métalliques [10].

II.1.2.4. Synthèse par Sol gel

Le terme sol-gel, dérivé de l'expression « gélification en solution », désigne une suspension colloïdale d'oligomères de diamètres nanométriques appelée « sol ». Ce sol peut subir des réactions chimiques pour former un réseau très visqueux appelé « gel ». Le concept fondamental du procédé sol-gel implique la transformation d'une solution de précurseur liquide en un matériau solide par le biais de réactions chimiques, qui se produisent généralement à température ambiante. Cette caractéristique de fonctionnement à température ambiante est ce qui le définit comme une forme de chimie « douce ».

La transition dans le procédé sol-gel implique la conversion de la phase sol en phase gel. Ces gels, une fois hydratés, peuvent ensuite être transformés en substances sèches amorphes par des traitements impliquant des conditions supercritiques (aérogel) ou une simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). La dernière étape du procédé implique la calcination pour obtenir un état cristallisé du matériau.

Le terme « sol » fait référence à la dispersion de particules métalliques solides dans un solvant, la solvataion permettant la formation d'un ensemble de volumes plus important. Lorsque les particules

sont de l'échelle d'une molécule, celle-ci est considérée comme un véritable sol, tandis que les particules plus grosses, environ dix nanomètres, sont classées dans la catégorie des sols colloïdaux.

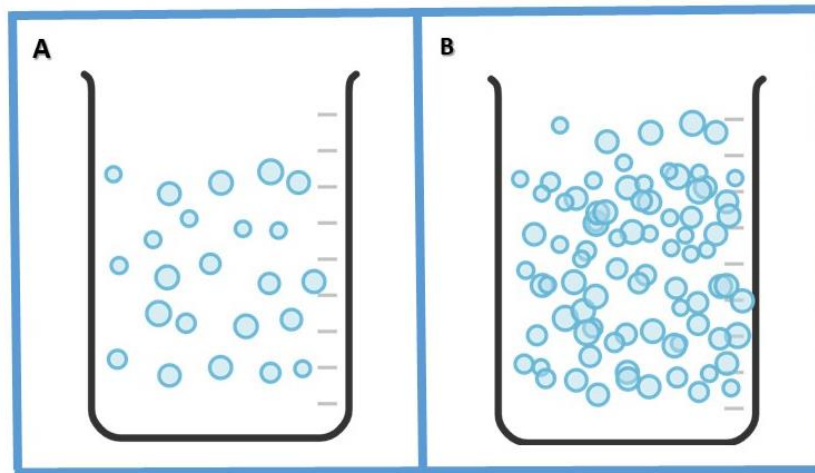


Figure II.1 - Représentation schématique (A) d'un sol et (B) d'un gel.

La stabilité du sol est régie par diverses interactions, notamment électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [11].

La combinaison ou la polymérisation de ces composants initiaux entraîne la création d'une structure tridimensionnelle robuste et interconnectée connue sous le nom de gel [12].

Un gel est un assemblage tridimensionnel solide et informe de macromolécules, gonflé par un solvant et présentant des pores submicrométriques. Si le réseau solide comprend des particules colloïdales, alors le gel est un gel colloïdal ou physique (particules d'une centaine d'Å) [5]. Si le réseau solide est composé de macromolécules, le gel est appelé gel polymère ou chimique. Les précurseurs couramment utilisés comprennent les alcoolates ou les alcoxydes, sous forme liquide qui peut être mélangée avec un solvant organique approprié.

II.1.2.4.1. Sol-gel Citrate

Un exemple de méthode sol-gel est le citrate sol-gel, dans lequel les oxydes sont synthétisés à l'aide de citrates. Cela implique de dissoudre les précurseurs de nitrate de divers métaux dans un minimum d'eau, puis de mélanger ces solutions avec de l'acide citrique dans des proportions spécifiques où $n \text{ acide citrique} = n_A + n_B$. La solution obtenue est homogénéisée, agitée et soumise à une évaporation dans un évaporateur rotatif à des températures contrôlées. Le gel formé après évaporation du solvant est séché dans une étuve pendant plusieurs heures à une température supérieure à 60°C. Avant la calcination, les nitrates contenus dans la poudre sont décomposés dans un four à moufle, ce qui entraîne une réaction exothermique. Enfin, la poudre est calcinée à haute température pour cristallisation [13].

II.1.2.4.2. Sol-gel Péchini

Une autre variante de la méthode sol-gel est le procédé Péchini, qui permet une meilleure homogénéisation des métaux et l'incorporation de métaux provoquant des défauts. Dans cette méthode, les précurseurs nitrates des métaux sont dissous dans un minimum d'eau et combinés et ensuite

mélangées avec l'acide citrique avec $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{Métaux}}$. Le mélange est homogénéisé, agité, puis soumis à une évaporation sous vide dans un évaporateur rotatif pour former une solution uniforme. L'éthylène glycol (EG) est ajouté dans un rapport volumique égale à $n_{\text{EG}} = 2 * n_{\text{Acide citrique}}$ à la solution est évaporée. Le gel obtenu est séché et les nitrates contenus dans la poudre sont décomposés dans un four à moufle à des températures contrôlées. Ensuite, la poudre est calcinée dans l'air à haute température pour un traitement ultérieur.

II.1.2.4.2. La méthode sol-gel entre avantages et inconvénients

Avantages de la méthode sol-gel

- Meilleur contrôle de la structure, y compris de la porosité et de la taille des particules possibilité d'incorporer des nanoparticules et des matériaux organiques dans les oxydes obtenus par voie sol-gel
- Elle permet la fabrication de n'importe quelle composition d'oxyde, mais aussi de certains non-oxydes, ainsi que la fabrication d'autres matériaux.
- Meilleure homogénéité : grâce au mélange au niveau moléculaire
- Grande pureté
- Moins de consommation d'énergie: il n'est pas nécessaire d'atteindre la température de fusion, puisque la structure du réseau peut être obtenue à des températures relativement basses.
- Pas besoin d'équipement spécial ou coûteux.

Inconvénients de la méthode sol-gel

- Coût des précurseurs
- Rétrécissement d'un gel humide lors du séchage, ce qui conduit souvent à une fracture en raison de la génération d'importantes contraintes capillaires et, par conséquent, d'une perte d'efficacité.
- Difficulté d'éviter la porosité résiduelle et les groupes OH.

Calcination

Les poudres séchées ont été calcinées à des températures élevées pendant un certain temps en fonction des deux détails de traitement extraits de la littérature ou déterminés empiriquement. En général, la plage de température de calcination était de 500 à 1200 °C avec un temps de trempage de 4 heures à laquelle la réaction était terminée et la phase pure était obtenue. Le processus de calcination a été effectué dans une atmosphère d'air avec un taux de chauffage et de refroidissement de 5 °C / min contrôlé par un four programmable. Les poudres séchées étaient contenues dans un creuset d'alumine fermé pour les calcinations. Après la calcination, les poudres calcinées ont été à nouveau broyées pour obtenir une poudre finement calcinée [14].

Partie 2 : Techniques de Caractérisation

Introduction

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour l'analyse des catalyseurs afin de déterminer leur composition, leur texture et leur structure. Il est essentiel de comprendre les diverses propriétés des solides pour élucider leurs changements de comportement dans les réactions catalytiques et photocatalytiques. Dans cette étude, plusieurs méthodes d'analyse physicochimique telles que l'analyse thermique (ATG/DTG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le spectromètre à rayons X (FRX), la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la réflectance diffuse (RD) ont été utilisées. L'interprétation des comportements et des mécanismes catalytiques nécessite une compréhension approfondie de ces propriétés. Cependant, l'établissement de la relation entre les propriétés physicochimiques et les performances du catalyseur nécessite l'utilisation de techniques de caractérisation in situ qui permettent d'approximer les conditions de réaction en temps réel.

II.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode utilisée pour évaluer les variations de poids dues à l'échauffement du flux de gaz par rapport à la température. Cette technique permet de déterminer à la fois la stabilité thermique de l'échantillon et, si la sensibilité de l'analyse le permet, d'identifier la quantité de produits et de résidus présents ou adsorbés sur la surface après le test catalytique.

Le concept fondamental de cette méthode implique la surveillance continue de la variation de masse d'un échantillon par rapport à la température. L'échantillon est logé dans un creuset en alumine suspendu à un bras d'équilibre et placé dans une chambre à température contrôlée. La compensation électromagnétique assure l'équilibre de la balance. Les variations de masse, détectées par le système de rééquilibrage, sont enregistrées en fonction de l'augmentation de température.

II.2.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

La diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins est largement considérée comme la technique de caractérisation la plus couramment utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Comprendre les propriétés structurales et microstructurales des échantillons en poudre ou polycristallins est essentiel pour de nombreuses applications. La diffraction des poudres joue donc un rôle essentiel dans l'étude des caractéristiques physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

Dans notre scénario, la technique de caractérisation préférée est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, il permet de suivre la progression des réactions et de vérifier la pureté des matériaux sous forme de poudre. En fin de compte, son objectif principal est la détermination de la structure, en particulier l'identification des positions atomiques au sein du réseau cristallin.

Figure II.2 présente le schéma d'un diffractomètre à poudre doté d'une configuration de réflexion de Bragg-Brentano, qui est utilisé pour déterminer les angles de diffraction dans les échantillons

pulvérisés. L'échantillon, généralement sous la forme d'une plaque plate, repose sur un point pivot permettant une rotation le long d'un axe perpendiculaire à la page. Un faisceau de rayons X monochromatique est émis depuis la source vers l'échantillon, l'intensité des faisceaux diffractés étant captée par un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous situés dans le même plan.

Le détecteur est placé sur un chariot mobile capable de tourner le long d'un axe perpendiculaire à la page, sa position angulaire étant désignée par (2θ) . Le chariot est relié mécaniquement à l'échantillon, de sorte qu'une rotation de (θ) de l'échantillon correspond à une rotation de (2θ) du détecteur, en maintenant des angles d'incidence et de réflexion égaux. Lorsque le détecteur se déplace à une vitesse angulaire constante, un appareil d'enregistrement (PC) trace la courbe d'intensité du faisceau diffracté (tel que détecté par le détecteur) par rapport à (2θ) .

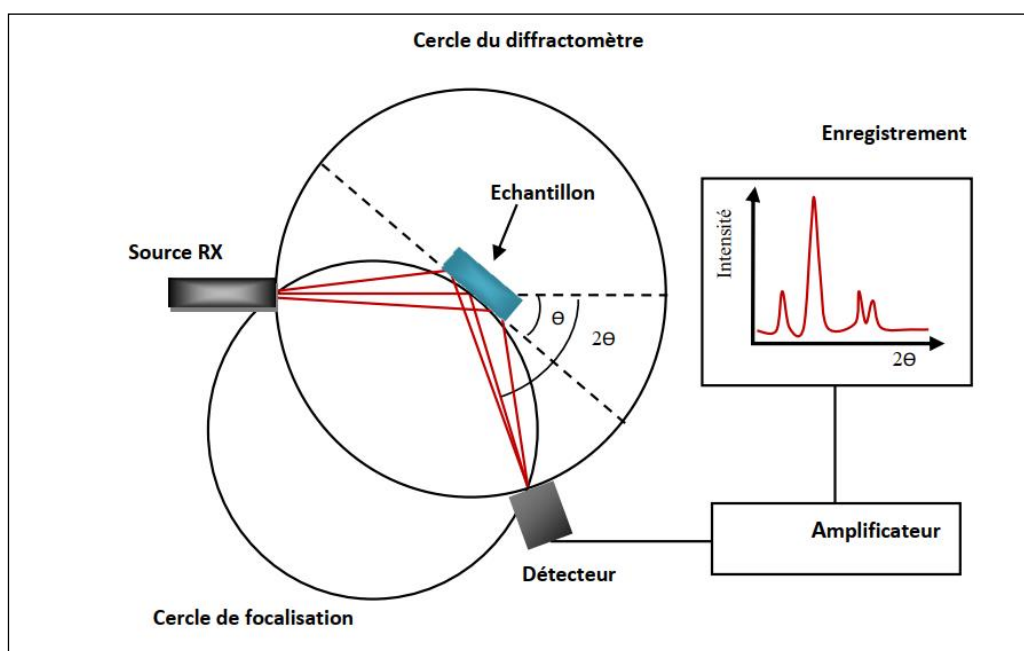


Figure II. 2 - Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

La méthode par poudre présente un ensemble de valeurs (d_{hkl}, I_{hkl}) qui sont distinctives d'une espèce cristalline particulière. Les valeurs d_{hkl} sont propres au réseau et impliquent les paramètres du maillage et les angles entre les axes du maillage. D'autre part, les valeurs d' I_{hkl} sont spécifiques à la structure, englobant le type et la disposition des atomes au sein de la cellule.

Le diffractogramme sur poudre fonctionne comme l'identifiant unique des espèces cristallines, permettant une identification par comparaison avec une base de données complète (fichiers JCPDS-ICDD) contenant des informations détaillées sur les espèces connues. Un logiciel spécialisé permet une identification semi-automatique grâce à un programme qui compare les positions et les intensités, en utilisant éventuellement des critères de tri basés sur les éléments de l'échantillon.

Les diffractogrammes de poudre ont été capturés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre à poudre Bruker AXS D8 advance équipé d'un système goniométrique $(\theta / 2\theta)$ et d'un monochromateur arrière pour éliminer la raie $K\beta$ de l'anticathode en cuivre. Le rayonnement utilisé

correspond à la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). L'acquisition des données a été réalisée à l'aide de la technique de Bragg Brentano, les échantillons étant chargés sur le porte-échantillon.

L'affinement des paramètres de maille est déterminé à l'aide de la méthode de Rietveld.

II.2.2.1. Détermination de la taille des cristallites

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre permet d'estimer diverses informations :

- Le paramètre de maille peut être déterminé à partir des positions des lignes.
- En analysant l'intensité des raies, la position et la proportion des différents atomes dans la cellule cristalline peuvent être identifiées.
- La microstructure, y compris la taille des cristallites et le taux de déformation, peut être évaluée par une analyse du profil de ligne.

Une ligne de diffraction est définie par trois facteurs : l'intensité, la position et le profil de la ligne.

Nous nous concentrons uniquement sur les profils de lignes afin de déterminer la taille des cristallites dans le cadre de nos recherches.

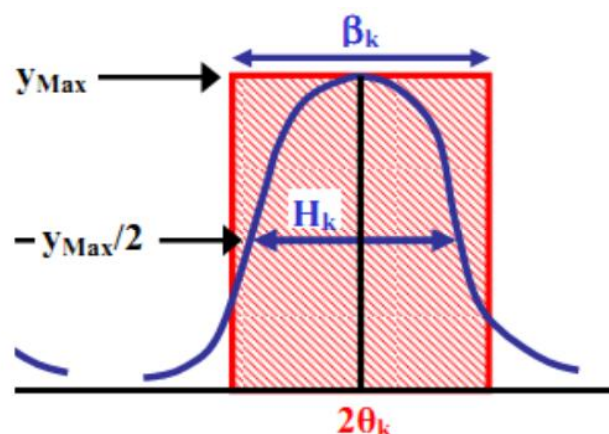


Figure II.3 - Représentation schématique d'une raie de diffraction.

L'équation de Scherrer [15] est utilisée pour calculer la taille des cristallites sur la base des largeurs à mi-hauteur observées dans les raies de diffraction.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.1})$$

Où :

D : taille des cristallites en (nm)

λ : longueur d'onde de la radiation $\text{Cu}_{K\alpha}(1.54\text{ \AA})$

β : Largeur à mi- hauteur en (rad), FWHM (Full Width at Half Maximum).

θ : angle de diffraction.

II.2.3. Spectroscopie Infrarouge en mode ATR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) implique la transmission d'un rayonnement infrarouge à travers un matériau à des fins d'analyse. Cette méthode détecte les vibrations

spécifiques aux liaisons chimiques, ce qui permet d'identifier les fonctions chimiques présentes. En mode réflexion totale atténuée (ATR) de la spectroscopie FT-IR, un cristal (diamant) est utilisé en contact avec l'échantillon, éliminant ainsi la nécessité de préparer l'échantillon.

Nos échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer UATR 2 en mode ATR dans le domaine des fréquences ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). Les échantillons ont été analysés directement sous forme de poudre.

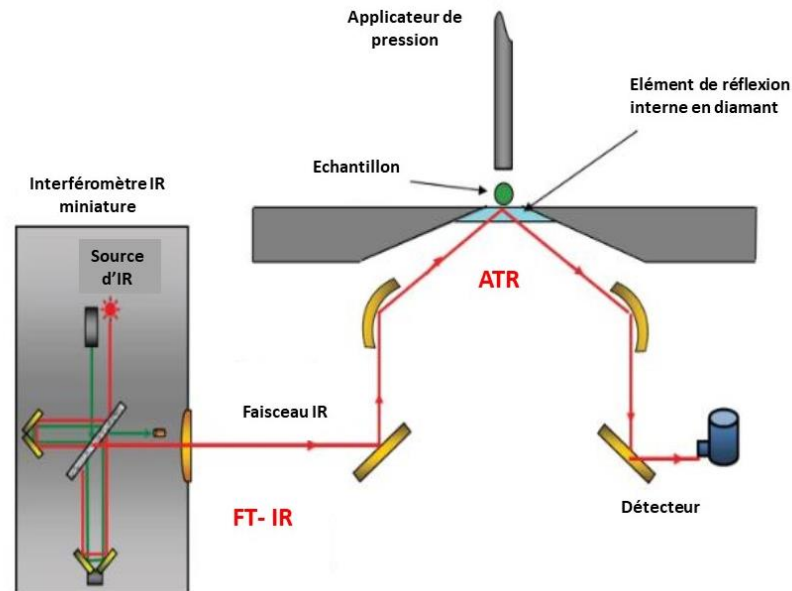


Figure II.4 - Principe du spectromètre PerkinElmer en mode ATR.

II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) / Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électron-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser, en réponse, il réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs, permettant ainsi de reconstituer une image virtuelle de l'objet observé par le MEB en trois dimensions à partir de la surface [16].

Le microscope est équipé d'un système de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse chimique des éléments dans la zone d'analyse. Les analyses qualitatives et quantitatives, la cartographie élémentaire et les scans linéaires sont tous réalisables avec ce système.

Le mode EDS implique la collecte séquentielle de rayons X et la mesure de l'énergie $h\nu$ de chaque photon émis. Grâce à la relation d'Einstein $\Delta E = h\nu$ (où ΔE représente la différence d'énergie entre les niveaux atomiques fondamentaux et excités de l'atome spécifique), l'identification des atomes émetteurs devient simple. La quantification peut être réalisée en déterminant la quantité de photons détectés dans un laps de temps spécifique pour un élément particulier [17].

II.2.5. Spectrophotomètre UV-Vis RDS

La réflectance diffuse à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible est une méthode courante pour déterminer les propriétés optiques des solides, en particulier des semi-conducteurs, afin d'estimer les valeurs de bande interdite et les coefficients d'absorption.

Cette technique consiste à éclairer un échantillon avec une lumière monochromatique, en émettant des rayons réfléchis et diffusés. La sphère d'intégration collecte les rayons diffusés et les dirige vers le détecteur UV-visible sous forme de rayons unidirectionnels, tout en annulant les rayons réfléchis. La théorie de la réflectance diffuse a été établie par Munk-kubelka en 1931, et la mesure du coefficient d'absorption suit la relation [18,19].

$$\alpha = \frac{k}{S} = \frac{(1-R)^n}{2R} \quad (\text{II.2})$$

Où :

k : coefficient d'absorption.

S : coefficient de réflectance diffuse.

R : réflectance diffuse.

$$(\alpha h\nu)^n = a(h\nu - E_g) \quad (\text{II.3})$$

Où,

h : constante de Planck.

ν : exprimé par c/λ .

a : constante qui ne dépend pas de l'énergie.

E_g : énergie de gap.

n : caractérise l'absorption optique, il dépend de la nature de transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction ($n = 2$ pour une transition directe et $n = 1/2$ pour une transition indirecte).

II.2.6. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique fondamentale utilisée pour analyser et caractériser des molécules en visualisant leurs zones d'absorption. Cette méthode consiste à mesurer la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde spécifique, ce qui donne un spectre d'absorption qui montre des variations de densité optique en fonction des longueurs d'onde. Selon la loi de Beer Lambert, la densité optique ($D_{o\lambda}$) est déterminée par la concentration (C) de la solution, le coefficient d'extinction molaire ($\epsilon\lambda$) et la longueur du trajet optique (L).

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon.C.L \quad (\text{II.4})$$

Avec :

I_0 : intensité lumineuse incidente I : intensité lumineuse transmise,

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

ϵ : coefficient d'extinction molaire du soluté (L/mol/cm),

L : épaisseur de la cuve (cm) et **C** : concentration du soluté (mol/L).

La détermination de la concentration d'espèces dans une solution implique la création d'une courbe d'étalonnage $A = f([C])$.

Les mesures de spectrophotométrie UV-visible ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de Uviline 9400 dans des conditions de fonctionnement bien définies.

II.2.7. Adsorption – désorption d'azote

Les propriétés physiques des échantillons ont été déterminées par physisorption d'azote. Cette technique permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la distribution poreuse (méthode BJH) et le volume des pores. De plus, l'examen de la forme d'isotherme et d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption fournit des informations cruciales sur la morphologie du composé étudié.

Mesure de la surface spécifique

Brunauer, Emmet et Teller [20] ont introduit une théorie de l'adsorption physique en 1938, établissant une corrélation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et la nature solide. Le procédé consiste à adsorber une monocouche d'azote sur la surface solide à une température de -196°C . La surface spécifique est déterminée à partir de la section linéaire de la courbe BET.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (\text{II. 5})$$

P : Pression d'équilibre.

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure.

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P.

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat.

C : Constante caractéristique du système gaz - solide étudié.

Néanmoins, cette équation présente des limites car elle n'est valide que dans une plage de pression relative P/P_0 comprise entre 0,05 et 0,35. Au-delà de cette plage, la nature hétérogène de la surface à basse pression et les interactions entre les molécules d'adsorbat à haute pression s'écartent des hypothèses avancées par Brunauer, Emmet et Teller. Pour déterminer avec précision la surface spécifique, ces facteurs ne peuvent être ignorés.

La surface spécifique S_{BET} s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{\sigma V_m N}{V_m} \quad (\text{II.6})$$

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : $1,62 \text{ nm}^2$ à 77°K pour l'azote .

N : Nombre d'Avogadro.

V_m : Volume occupé par une mole de gaz : $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

La distribution poreuse est analysée à l'aide de la méthode BJH sur la branche de désorption de l'isotherme. En appliquant l'équation de Kelvin et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, le volume adsorbé pour une pression P donnée peut être lié au rayon des pores.

Avec :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(-f \cdot V_m \cdot \gamma)}{(r_p - t) \cdot RT} \quad (\text{II.7})$$

f : facteur propre à la forme des pores ($f = 2$ pour un pore cylindrique).

V_m : volume molaire de l'azote liquide ($V_m = 34,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

γ : tension superficielle de l'azote liquide ($\gamma = 8,88 \cdot 10^{-3} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$).

r_p : rayon du ménisque t , épaisseur de la monocouche adsorbée.

R : constante des gaz parfaits T , température absolue en K.

Partie 3 : Principes de l'activités photocatalytique et biologique

II.3.1. Activité photocatalytique

Les colorants organiques sont de plus en plus utilisés dans différents secteurs industriels, notamment les textiles, le papier, les cosmétiques chimiques, etc. Cependant, 30 à 40 % de ces colorants restent dans les eaux usées, ce qui pose de graves problèmes pour la santé et l'environnement [21]. L'un de ces colorants organiques, très stable et très difficile à dégrader, est la rhodamine B. La rhodamine B (RhB) est un pigment cationique d'une coloration rose, soluble dans l'eau [22]. Elle est fréquemment utilisée comme traceur dans les sciences pathologiques, histologiques et microbiologiques [23,24]. Le RhB peut provoquer des cancers, des infections respiratoires et des dermatites, parmi de nombreux autres problèmes [25, 26]. En raison de sa difficulté à se dégrader, son élimination constitue toujours un défi et nous devons trouver un moyen efficace, économique et respectueux de l'environnement pour y parvenir [27, 28].

Tableau II.1- Propriétés de la Rhodamine B.

| | |
|----------------------|--|
| Formule brute | $C_{28}H_{32}ClN_2O_3$ |
| Masse molaire | 480.018 g/mol |
| Mp/°C | 165 |
| Solubilité | 15 g/l |
| Soluble à | s H ₂ O, EtOH, eth, bz, xyl |

II.3.1.1. Spectre d'absorption de colorant étudié

Une solution ayant une concentration de $2,087 \times 10^{-4}$ M de colorant a servi à la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Le spectre obtenu est représenté sur la figure III.5:

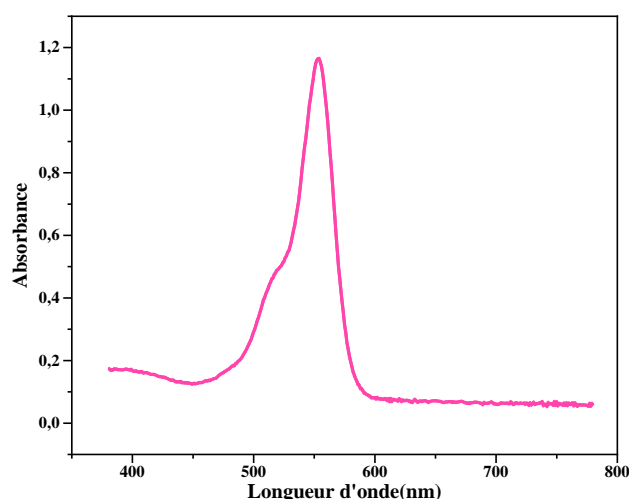


Figure III.5 - Spectre d'absorption du RhB.

Ce spectre, réalisé dans le domaine de 200 à 800 nm, montre des pics d'absorption aux longueurs d'onde dans l'UV et le visible : le pic d'absorption principal est à $\lambda = 554$ nm, possède une

densité optique supérieure à celle du domaine ultraviolet. C'est cette longueur d'onde qui est utilisée pour exploiter la dégradation de colorant par mesure de la densité optique.

Il existe sous forme de diacide, présent à l'état cationique à un pH inférieur à 3,2. Au-delà de cette valeur de pH, il se transforme en un état zwitterionique et sa lactonisation peut se produire dans un environnement alcalin (Figure II.6) [29].

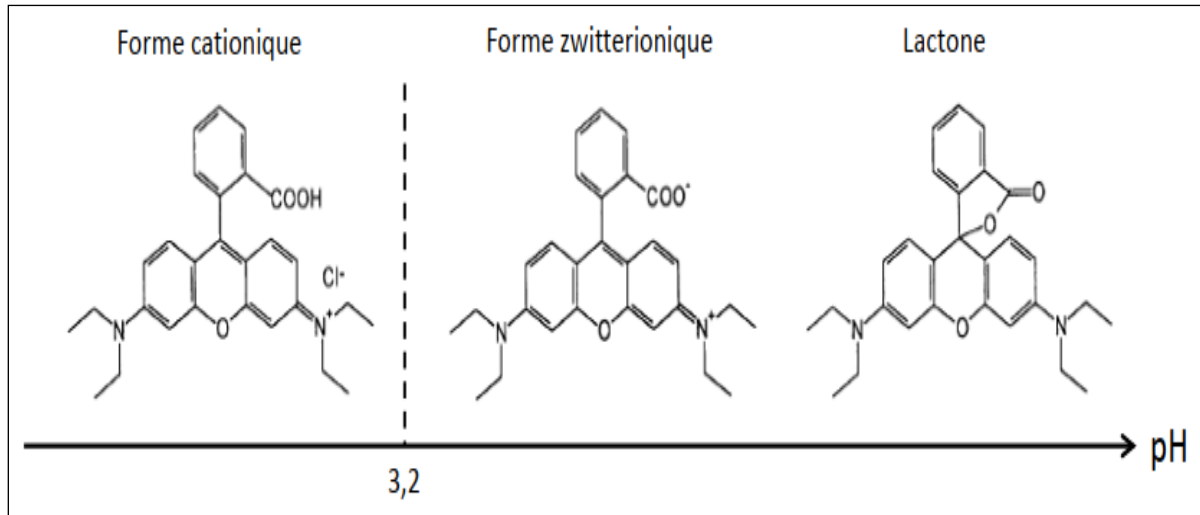


Figure II.6 : Illustration des différentes formes de la rhodamine B en solution aqueuse selon le pH.

II.3.1.2. Mécanisme de dégradation

Deux voies de dégradation photocatalytique de la rhodamine B ont été illustrées en présence d'un photocatalyseur (Figure II.7) [30].

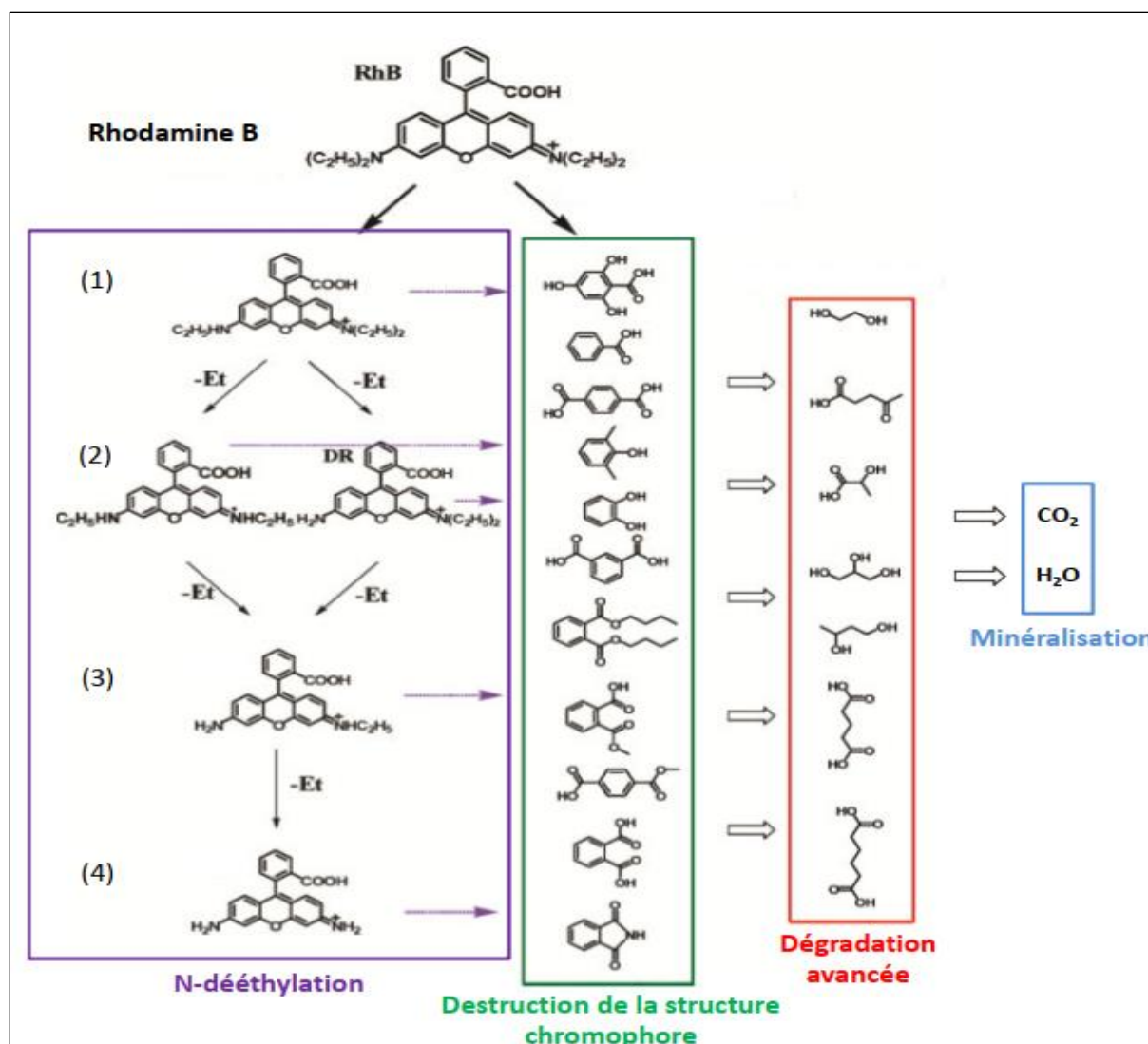


Figure II.7 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de la rhodamine B.

La voie initiale implique la perturbation de la structure conjuguée du chromophore, entraînant des modifications de la spectroscopie UV-visible par une réduction du pic d'absorbance de la rhodamine B à 554 nm (Figure II.8.a).

La deuxième voie, qui peut se produire simultanément, a été identifiée par Fu et al en utilisant la RMN ¹H et implique une N-déséthylation progressive de la rhodamine B [31].

Tableau II.2 - Les longueurs d'onde d'absorbance et des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces éthylées de la rhodamine.

| Molécule | Longueur d'onde d'absorbance (nm) | Coefficient d'extinction molaire (L.mol ⁻¹ .cm × 10 ⁴) |
|----------------------|-----------------------------------|---|
| Rhodamine B | 554 | 11.5 |
| N,N,N' rhodamine (1) | 539 | 5.5 |
| N,N' rhodamine (2) | 522 | 7.2 |
| N rhodamine (3) | 510 | 6.1 |
| Rhodamine (4) | 498 | 6.4 |

Les espèces déméthylées présentent des variations dans leurs longueurs d'onde d'absorption maximales, comme le montre le Tableau II.2. Ce type de dégradation peut être distingué en spectroscopie UV-visible en observant un décalage de la longueur d'onde de l'absorbance maximale de la solution, comme le montre la Figure II.8.b. Néanmoins, les coefficients d'extinction molaire de ces espèces diffèrent et, par conséquent, les maxima d'absorbance ne peuvent pas être comparés directement.

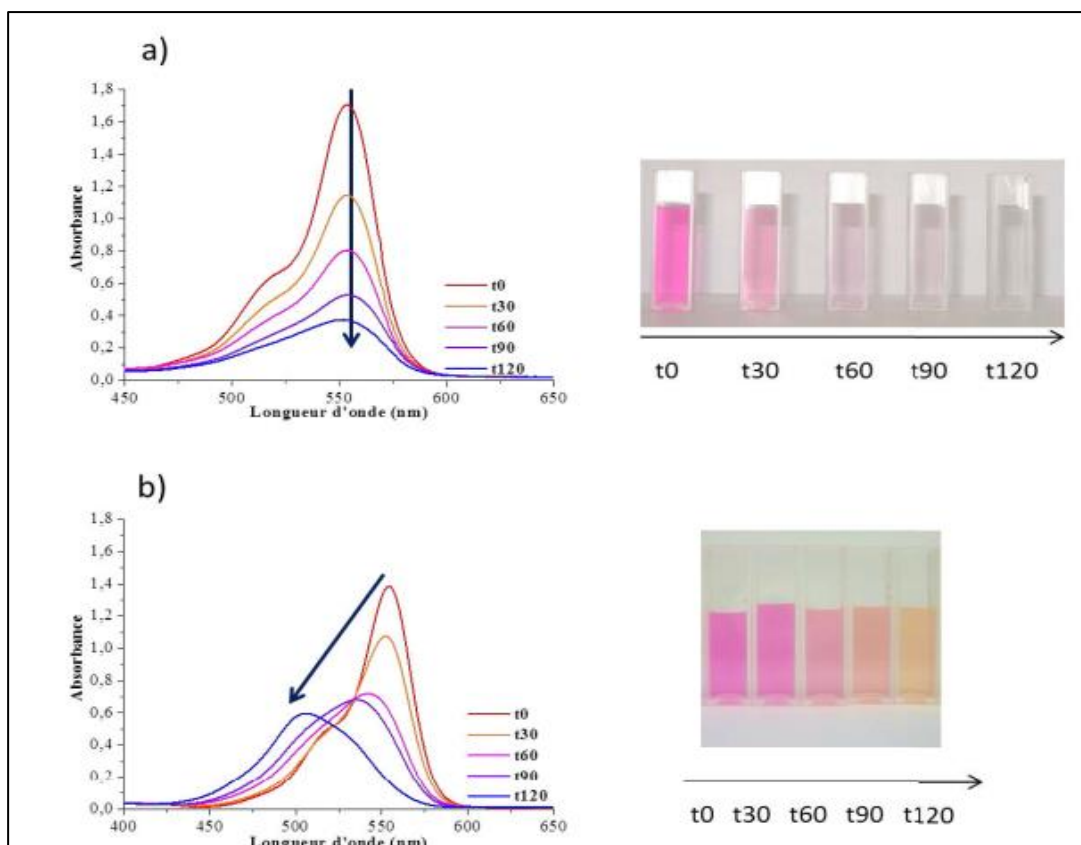


Figure II.8 - Evolution de l'absorbance d'une solution de rhodamine B sous irradiation visible, a) par destruction de la structure chromophore, b) en présence d'un processus de N-dééthylation.

Wang et al. ont démontré que la rhodamine B subit une dégradation par N-dééthylation sur TiO_2 , selon que la rhodamine B est adsorbée via son groupe amine ou carboxylate [32,33].

Fu et al. ont également mis en évidence que la N-dééthylation était la principale voie de dégradation induite par la photosensibilisation [34]. Dans le cadre de tests photocatalytiques sous lumière visible avec des colorants, la rhodamine B absorbe le rayonnement, passe à un état excité et transfère l'électron excité vers la bande de conduction du photocatalyseur, contribuant ainsi à la dégradation des polluants.

Les tests photocatalytiques ont aussi utilisé un photo-réacteur cylindrique avec des lampes (UV) 4*4W associé avec un agitateur magnétique (Figure II.9).

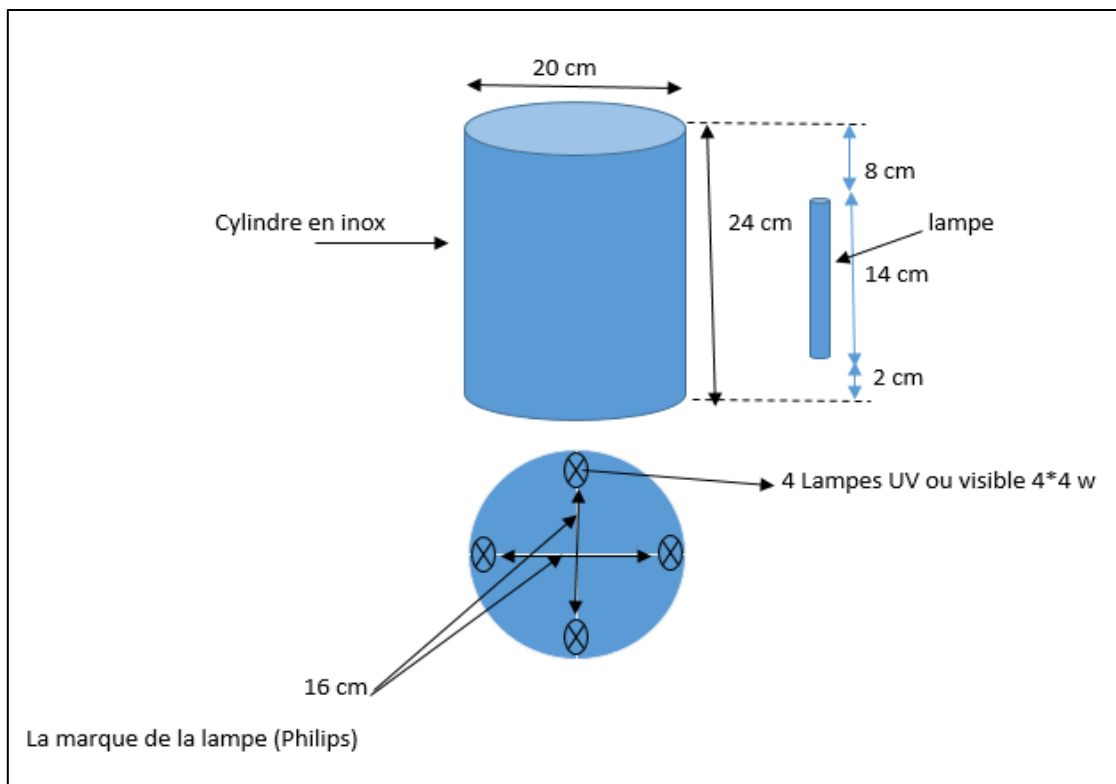


Figure II.9- Photo-réacteur avec des lampes UV et visibles.

II.3.2. Activité antibactérienne

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires dotés d'une structure cellulaire simple dépourvus d'organites liés au noyau ou à la membrane. L'information génétique des bactéries est contenue dans une seule boucle d'ADN (chromosome) ou dans des cercles génétiques supplémentaires appelés plasmides. Les plasmides sont souvent porteurs de gènes qui présentent des avantages, tels que la résistance à certains biocides, par rapport aux bactéries qui en sont dépourvues.

II.3.2.1. Les souches bactériennes

L'étude s'est concentrée sur deux espèces connues pour provoquer des infections nosocomiales chez l'homme : une entérobactérie à Gram négatif (*E. coli*) et une coquille à Gram positif (*S. aureus*). Ces bactéries sont des organismes d'essai standard utilisés pour évaluer l'efficacité de divers désinfectants.

Escherichia coli

Escherichia coli (*E. coli*) (Figure II.10) est une bactérie à Gram négatif que l'on trouve couramment dans la flore intestinale des mammifères. Elle se présente sous forme de bâtonnets allongés d'environ $2\ \mu\text{m}$. Il prospère dans des environnements aérobies à des températures similaires à celles des mammifères à sang chaud (35 à $38\ ^\circ\text{C}$) et peut être pathogène en raison de la production de facteurs de virulence spécifiques, entraînant des infections telles que la gastro-entérite et les infections des voies urinaires.

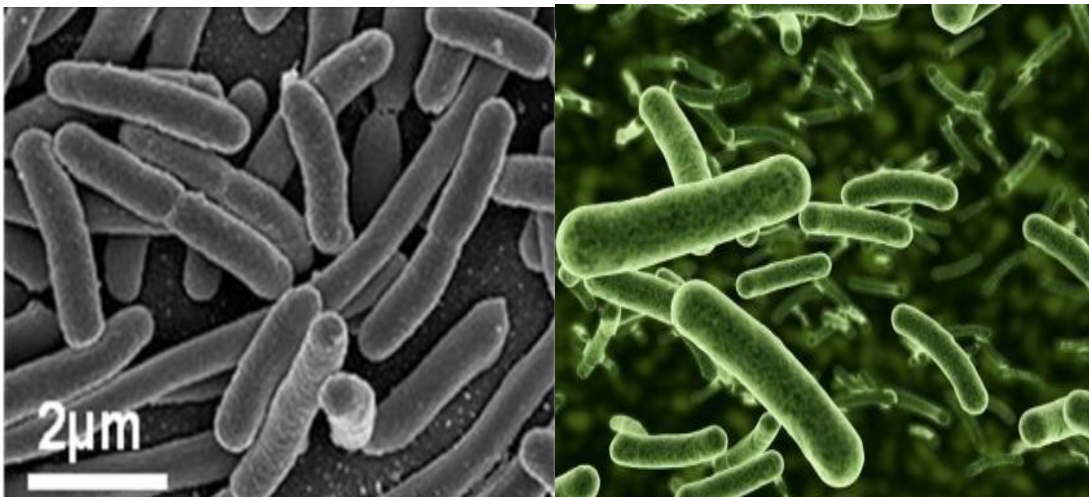


Figure II.10 - Image microscopique et en microscopie électronique à balayage d'E.coli [35]

Staphylococcus aureus

Le staphylocoque doré, communément appelé *S. aureus* (Figure II.10), est une bactérie gram-positive présente dans le microbiote humain, souvent associée à des porteurs sains. Cette bactérie se présente sous la forme de structures sphériques de moins de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre, regroupées en grappes. Bien que *S. aureus* soit reconnu comme un agent pathogène, sa présence est généralement conditionnelle et provoque diverses infections telles que des infections cutanées, des intoxications alimentaires et une septicémie.

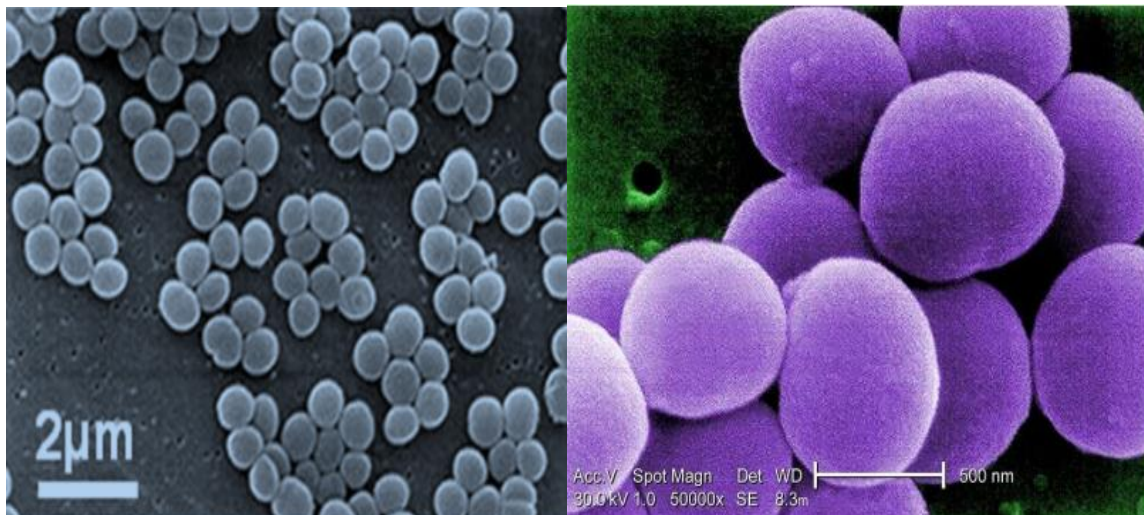


Figure II.11 - S. aureus – observation en microscopie électronique à balayage.

II.3.2.2. Méthodes d'étude de l'activité antibactérienne des nanoparticules

Diverses méthodes expérimentales sont utilisées pour évaluer l'activité antibactérienne des nanoparticules, en fonction des espèces bactériennes et des exigences en matière de données. L'incubation des bactéries à 37 °C dans un milieu de croissance est standard, car cette température favorise la multiplication des germes infectieux d'origine animale.

Parmi les techniques utilisées pour évaluer et explorer l'efficacité antibactérienne en laboratoire, la diffusion sur disques et puits, La méthode de dilution.

Méthode des disques

Également connue sous le nom de test antibiotique Kirby-Bauer (test KB), cette méthode consiste à verser du milieu gélosé Mueller-Hinton dans une boîte de Pétri dont le pH est généralement maintenu à 7,4. Une suspension bactérienne de concentration connue est ensuite appliquée sur le milieu [36].

Des disques en papier filtre imprégnés d'un solvant spécifique et d'un volume donné de sols nanoparticulaires sont préparés dans des conditions stériles. Ces disques, ainsi qu'un disque témoin imbibé uniquement de solvant, sont séchés et placés sur la boîte de Pétri. Les boîtes sont ensuite incubées à 37°C pendant 24 heures dans des conditions de croissance bactérienne optimales. Après incubation, une zone d'inhibition dépourvue de croissance bactérienne est observée autour du disque, dont la taille dépend de la concentration des sols chargés. La concentration minimale à laquelle les nanoparticules présentent des propriétés antimicrobiennes est appelée concentration minimale d'inhibition (CMI), tandis que la zone dépourvue de croissance bactérienne autour du disque est appelée zone d'inhibition.

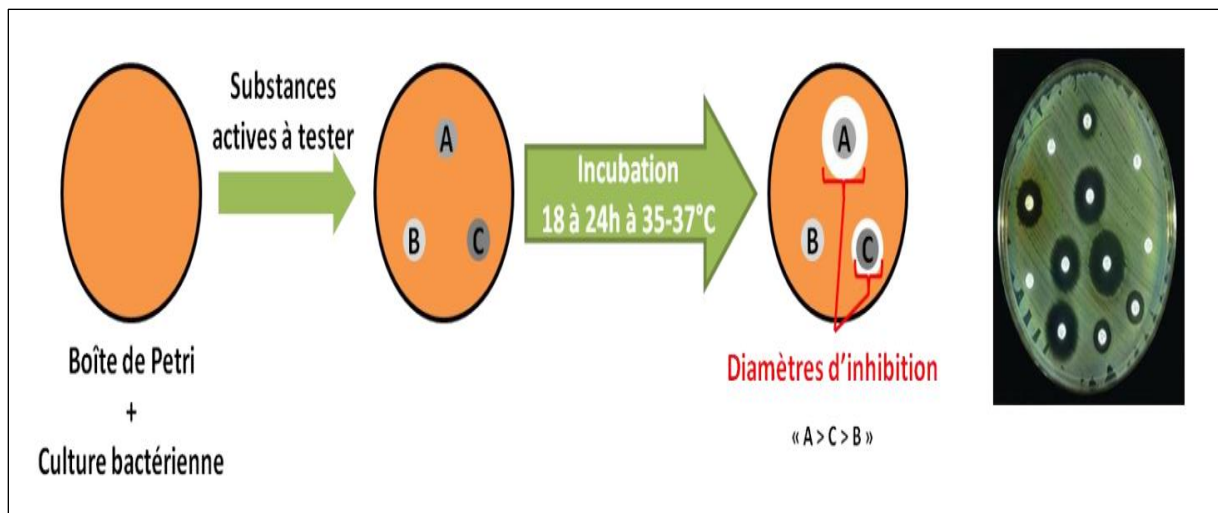


Figure II.12 - Illustration de la méthode de diffusion sur disques.

Méthode de dilution

La méthode de dilution consiste à utiliser un milieu liquide dans des tubes ou des microplaques, généralement composés de 96 puits disposés en 12 colonnes x 8 rangées, permettant un criblage efficace. La procédure consiste à préparer les puits de microplaques en ajoutant du milieu de culture liquide (généralement 100 μ L) et en déposant une solution avec la plus forte concentration de la substance dans le puits 1 de la lignée avec le milieu de culture (généralement 100 μ L). Ensuite, des dilutions avec un ratio de 2 sont effectuées sur la ligne pour générer une gamme de concentrations. Chaque puits d'une ligne est ensuite inoculé avec une suspension de bactéries à une concentration fixe et connue. Les colonnes 11 et 12 sont généralement utilisées pour le contrôle de la stérilité (sans bactéries) et le contrôle de la croissance (avec des bactéries mais sans la molécule). Après la période d'incubation, les résultats sont ensuite analysés pour évaluer l'efficacité des agents antimicrobiens testés contre les microorganismes cibles.

II.3.3. L'activité antioxydante

De nombreuses techniques sont utilisées pour évaluer les propriétés antioxydantes des nanoparticulaires. Ces techniques reposent sur l'altération de la couleur d'un réactif dans l'environnement réactionnel, comprenant l'évaluation de la capacité antioxydante totale (CAT) et la capture du radical libre DPPH.

II.3.3.1. Piégeage du radical DPPH

L'évaluation de la capacité d'élimination des radicaux libres de diverses substances antioxydantes a largement utilisé le test DPPH. Cette méthodologie est centrée sur la capacité des antioxydants à diminuer le radical libre 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle, soit par la libération d'un atome d'hydrogène par le groupe hydroxyle, soit par un électron. Le radical présente une absorption maximale détectable par spectrophotométrie à 517 nm, et sa neutralisation par un antioxydant est facilement détectable par spectrophotométrie UV/Vis.

Un avantage notable de la méthode DPPH est l'exposition prolongée du radical libre DPPH à l'ensemble de l'échantillon, ce qui facilite les interactions même avec des antioxydants plus faibles. L'efficacité d'un antioxydant est mesurée par la réduction de l'intensité de la couleur bleue due à la neutralisation des radicaux DPPH. Comme il n'existe pas de mesure absolue de la capacité d'un antioxydant, les résultats sont souvent comparés à ceux d'un antioxydant de référence.

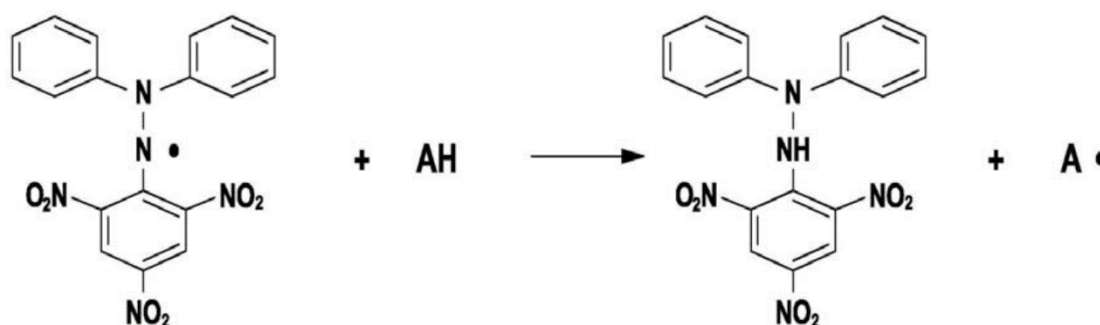


Figure II.13 - Réaction du piégeage du radical libre DPPH 2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyl par un antioxydant.

Protocole :

L'activité antiradicalaire de divers extraits a été évaluée selon la méthode de Sánchez-Moreno. Une solution de 0,2 mM de DPPH a été fraîchement préparée dans du méthanol. Par la suite, 50 μ L de solutions d'extrait et différentes concentrations d'un antioxydant de référence ont été mélangés à 1,95 ml de DPPH. Le mélange a été incubé dans l'obscurité pendant 30 minutes, et la réduction de couleur par rapport au témoin contenant uniquement du DPPH a été mesurée à 515 nm sur un blanc de méthanol. Le contrôle négatif contenait tous les réactifs à l'exception de l'extrait d'essai, remplacé par un volume équivalent de méthanol. L'acide ascorbique a servi de témoin positif.

Le pourcentage d'activité antiradicalaire, exprimé en pourcentages d'inhibition, a été calculé à l'aide de la formule :

$$PI (\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (II.7)$$

Où A_0 est l'absorbance du témoin, A_t représente l'absorbance de l'échantillon testé

II.3.3.2. Évaluation du potentiel antiradicalaire : calcul des CI50

L'évaluation de l'activité antioxydante est quantifiée en termes de CI50. Ce paramètre, indicatif de la concentration entraînant une réduction de 50 % de l'activité de la DPPH, est essentiel pour estimer les prouesses antioxydantes. Les valeurs IC50 sont déterminées graphiquement par régression linéaire ou logarithmique de graphiques tracés, illustrant les pourcentages d'inhibition par rapport à la concentration de nanoparticules.

L'activité antiradicalaire présente une relation inverse avec la valeur de la CI50, ce qui reflète l'efficacité des composés antioxydants.

References

- [1] Hill, R. J., Craig, J. R., & Gibbs, G. V. (1979). Systematics of the spinel structure type. *Physics and chemistry of minerals*, 4(4), 317-339.
- [2] Cahn, R. W., Haasen, P., & Kramer, E. J. (Eds.). (1991). *Materials Science and Technology: Structure and properties of ceramics* (Vol. 11). Wiley-VCH.
- [3] Megaw, H. (1973). *Crystal structures. A working approach*, Studies in physics and chemistry, 10.
- [4] Ouzaout, K. (2007). *Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite* (Doctoral dissertation, Université du Sud Toulon Var).
- [5] Chadli, I. (2017). *Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode solgel* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [6] Djani, F. (2016). *Etude physicochimique du système LaMM'O₃ à base de métaux divalents et trivalents* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [7] González-Cortés, S. L., & Imbert, F. E. (2013). Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 452, 117-131.
- [8] Miquel, P. (2009). *Réduction catalytique de NOx par les hydrocarbures sur des catalyseurs à base de perovskite: application à la dépollution de moteurs Diesel* (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [9] B. LEV ASSEUR, "Effet es cations A et B dans la structure pérovskite ABO₃ sur la catalyse de l'oxydation du méthanol", thèse de doctorat, Université Laval, 2009.
- [10] Mukasyan, A. S. (2011). Solution combustion as a promising method for the synthesis of nanomaterials. *Advances in Science and Technology*, 63, 187-196
- [11] Kaoula, A., & Bouchekirou, N. (2022). *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de matériaux composites Spinelle-Nickelâtes de lanthane* (Doctoral dissertation, université de jijel).
- [12] Pierre, A. C. (1992). *Introduction aux procédés sol-gel*. Ed. Septima.
- [13] Epherre, R. (2010). *Perovskites de manganese nanométriques: vers des applications biomédicales* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [14] Triamnak, N. (2013). *Relaxor characteristic and phase evolution of complex perovskite barium titanate bismuth zinc titanate ceramics*.
- [15] Ran, R., Wu, X., & Weng, D. (2006). Effect of complexing species in a sol-gel synthesis on the physicochemical properties of La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Cu_{0.3}O_{3+λ} catalyst. *Journal of alloys and compounds*, 414(1-2), 169-174.
- [16] Ural, N. (2021). The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview. *Open Geosciences*, 13(1), 197-218.
- [17] Gaya, U. I., & Gaya, U. I. (2014). Principles of heterogeneous photocatalysis. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, 1-41.
- [18] Kubelka, P. (1954). New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part II: Nonhomogeneous layers. *Josa*, 44(4), 330-335.
- [19] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637.
- [20] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- [21] Nassar, M. Y., Ahmed, I. S., & Samir, I. (2014). A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 329-334.
- [22] Vigneshwaran, S., Park, C. M., & Meenakshi, S. (2021). Designed fabrication of sulfide-rich bi-metallic-assembled MXene layered sheets with dramatically enhanced photocatalytic performance for Rhodamine B removal. *Separation and Purification Technology*, 258, 118003.
- [23] Wessely, Z., Shapiro, S. H., Klavins, J. V., & Tinberg, H. M. (1981). Identification of Mallory bodies with rhodamine B fluorescence and other stains for keratin. *Stain technology*, 56(3), 169-176.

- [24] Shapiro, S. H., & Wessely, Z. E. L. M. A. (1988). Rhodamine B fluorescence as a stain for amniotic fluid squames in maternal pulmonary embolism and fetal lungs. *Annals of Clinical & Laboratory Science*, 18(6), 451-454.
- [25] [25] Cui, H., Dong, S., Wang, K., Luan, M., & Huang, T. (2021). Synthesis of a novel Type-II $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunction photocatalyst: Excellent photocatalytic performance and degradation mechanism for Rhodamine B. *Separation and Purification Technology*, 255, 117758.
- [26] [26] Ahmad, M., Rehman, W., Khan, M. M., Qureshi, M. T., Gul, A., Haq, S., ... & Mena, F. (2021). Phytogenic fabrication of ZnO and gold decorated ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104725.
- [27] [27] Vattikuti, S. P., Devarayapalli, K. C., Reddy Nallabala, N. K., Nguyen, T. N., Nguyen Dang, N., & Shim, J. (2021). Onion-ring-like carbon and nitrogen from ZIF-8 on $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanostructure for overall electrochemical water splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(25), 5909-5918.
- [28] [28] Mousavi-Kamazani, M. (2019). Facile sonochemical-assisted synthesis of $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites under vacuum: Optical and photocatalytic studies. *Ultrasonics sonochemistry*, 58, 104636.
- [29] [29] Preininger, C., Mohr, G. J., Klimant, I., & Wolfbeis, O. S. (1996). Ammonia fluorosensors based on reversible lactonization of polymer-entrapped rhodamine dyes, and the effects of plasticizers. *Analytica Chimica Acta*, 334(1-2), 113-123.
- [30] Yu, K., Yang, S., He, H., Sun, C., Gu, C., & Ju, Y. (2009). Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO_3 : pathways and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(37), 10024-10032.
- [31] Fu, H., Pan, C., Yao, W., & Zhu, Y. (2005). Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi_2WO_6 . *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(47), 22432-22439.
- [32] Wang, Q., Chen, C., Zhao, D., Ma, W., & Zhao, J. (2008). Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO_2 and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation. *Langmuir*, 24(14), 7338-7345.
- [33] Chen, F., Zhao, J., & Hidaka, H. (2003). Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite photocatalyst. *International Journal of Photoenergy*, 5, 209-217.
- [34] Fu, H., Zhang, L., Yao, W., & Zhu, Y. (2006). Photocatalytic properties of nanosized Bi_2WO_6 catalysts synthesized via a hydrothermal process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1-2), 100-110.
- [35] Karve, S. (2017). E. coli: Why so famous. *Livemint.com*.
- [36] Bauer, A. W. (1996). Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disc method. *Am. J. of Clin. Path.*, 45, 149-158.

Chapitre III

**L'effet de l'excès de Bi sur les
propriétés photocatalytiques et
Biologique de BaBiO₃**

Introduction

Le procédé sol-gel, acronyme de « solution-gélification », est similaire au procédé utilisé par les chimistes pour créer des matériaux polymères. Plus précisément, l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires conduisent à la formation de réseaux d'oxydes polymères. L'intérêt porté aux gels est non seulement à leurs propriétés physico-chimiques mais aussi et surtout aux possibilités importantes offertes par l'état colloïdal dans le domaine du développement des matériaux. Différentes poudres précurseurs de nitrate de Bismuth et de Baryum avec différents pourcentages d'excès de Bismuth ont été synthétisés par la méthode dite chimie douce et calcinés à 900 °C.

Ces précurseurs conduisent aux oxydes mixtes à structure pérovskite Bi%-BaBiO₃ qui ont ensuite été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que l'évolution thermique, et la morphologie des échantillons ont été examinés par analyse thermogravimétrique (ATG) et microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse Brunauer-Emmett-Teller et analyse Barrett Joyner-Halenda.

Ensuite, une évaluation de l'efficacité photocatalytique, antibactérienne et antioxydante est examinée en utilisant le RhB comme colorant contaminant, deux souches bactériennes gram-positives et gram-négatives, le DPPH comme capteur de radicaux, respectivement. Finalement, une analyse succincte des résultats acquis a été réalisée.

Partie 1 : Synthèse et caractérisation.

III.1.1. Synthèse par voie Sol-gel

Les nitrates de Baryum et de Bismuth, avec une quantité excessive de 0 %, 5 %, 10 %, 15 % et 20 % de la masse de Bismuth, sont solubilisés dans de l'eau distillée puis mélangés avec 2 moles d'acide citrique tout en subissant un processus de chauffage à une température de 80 °C pendant une durée de 12 heures, jusqu'à l'obtention d'un gel blanc. Ce gel est ensuite placé dans une étuve et soumis à une température de 100 °C pendant une nuit pour séchage. Après la pulvérisation de la poudre desséchée, une analyse thermogravimétrique (TG) est réalisée dans le but de déterminer la température de calcination.

La poudre obtenue est ensuite soumise à un traitement thermique à une température de 900 °C pendant 8 h, 5°C/min.

Les précurseurs utilisés dans la synthèse ainsi leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau.III.1 - Liste des réactifs, puretés et producteurs utilisés pour la synthèse de l'oxyde de BBO.

| Précurseur | Pureté | Producteur |
|--|--------|------------|
| Ba(NO ₃) ₂ | 99.0 % | Panreac |
| Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O | 99.0 % | Biochem |
| C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O | 99.5 % | Biochem |

Le schéma ci-dessous présente les différentes étapes de synthèse de notre matériaux (Fig.III.1) :

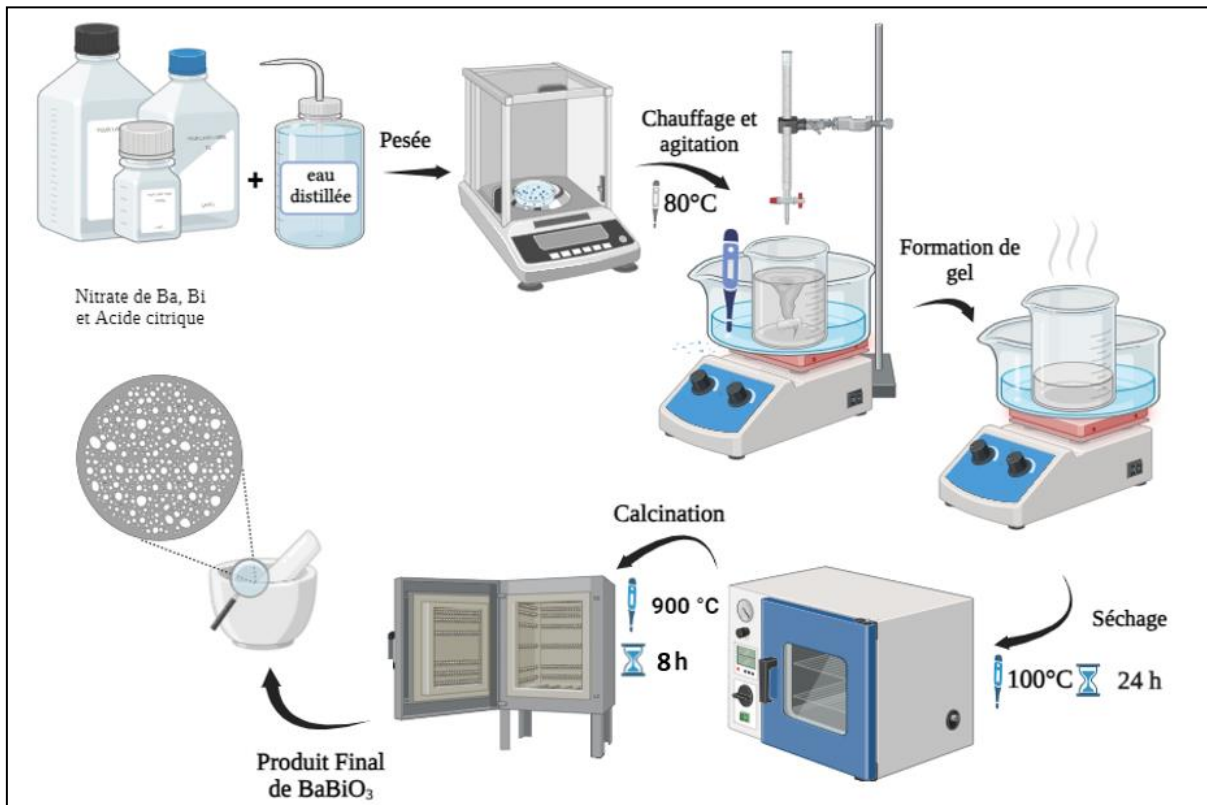


Figure III.1 - Schémas de différentes étapes de synthèse de $BaBiO_3$ par sol gel.



Figure III.2 - Poudre BBO avant et après calcination.

III.1.2. Caractérisation des poudres de BaBiO_3 :

III.1.2.1. Analyse thermique (ATG) du précurseur

Afin d'estimer de manière préliminaire la température à laquelle le processus de calcination peut être conduit pour produire un oxyde bien cristallisé, les précurseurs de 0% Bi- BaBiO_3 et 20% Bi- BaBiO_3 ont été analysés par thermogravimétrie (ATG), via un instrument de type METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+, sous flux d'air et dans une plage de température de 25 à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Il convient de noter qu'une masse initiale de 50 mg a été utilisée pour cette analyse, les résultats obtenus pour les composés précurseurs sont représentés sur la figure III.3 :

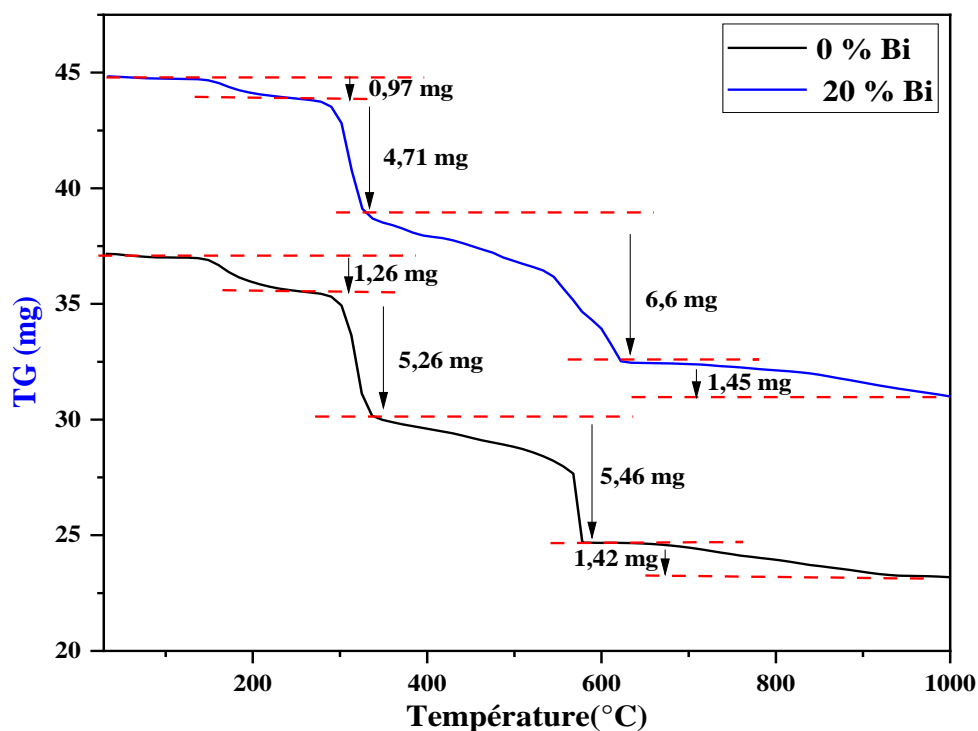


Figure III.3 - Courbes TG des précurseurs %Bi - BaBiO_3 (0% et 20% Bi) chauffés à l'air à 5 °/min.

Les thermogrammes de l'ATG des deux précurseurs 0%Bi-BBO et 20%Bi-BBO présentés dans la figure III.3 ont subi 4 pertes de masse au cours de chauffage de RT à 1000 °C avec une perte de masse totale de 37,5 % (14,40mg) et 30,64 % (13,73 mg) pour les échantillons 0%Bi-BBO et 20%Bi-BBO respectivement :

- La première perte de masse de 30 à 240 °C peut être attribuée à l'évaporation de l'eau résiduelle et de composé organique (une décomposition partielle de la chaîne d'acide citrique) [1].
- Une deuxième perte de masse entre 240 et 330 °C est liée à la pyrolyse et la combustion de la matière organique [2] et la formation de BaCO_3 .
- La troisième est de 330 et 625 °C due à la combustion des nitrates (décomposition).
- La dernière perte de masse détectée à partir de 625 jusqu'à 1000 °C est relativement faible et est attribuée à la formation de la structure pérovskite.

Enfin la température optimale de calcination pour obtenir la phase prévue (désiré) est 900 °C.

III.1.2.2. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX) :

a. Identification de la structure :

L'information cristallographique des poudres d'échantillons a été obtenue avec un diffractomètre à rayons X sur poudre (Bruker AXS D8 advance) utilisant un rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,542 Å dans la plage 2θ de 5° à 90° d'où la vitesse de balayage est $0.02^\circ/\text{min}$. Les phases cristallines ont été identifiées en les comparant au standard JCPDS à l'aide du programme X pert high score qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, La taille des cristallites des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en utilisant l'équation de Scherrer [3].

Les diffractogrammes de poudre calcinée à 900°C avec différents excès de Bi sont représentés sur la Figure III.4

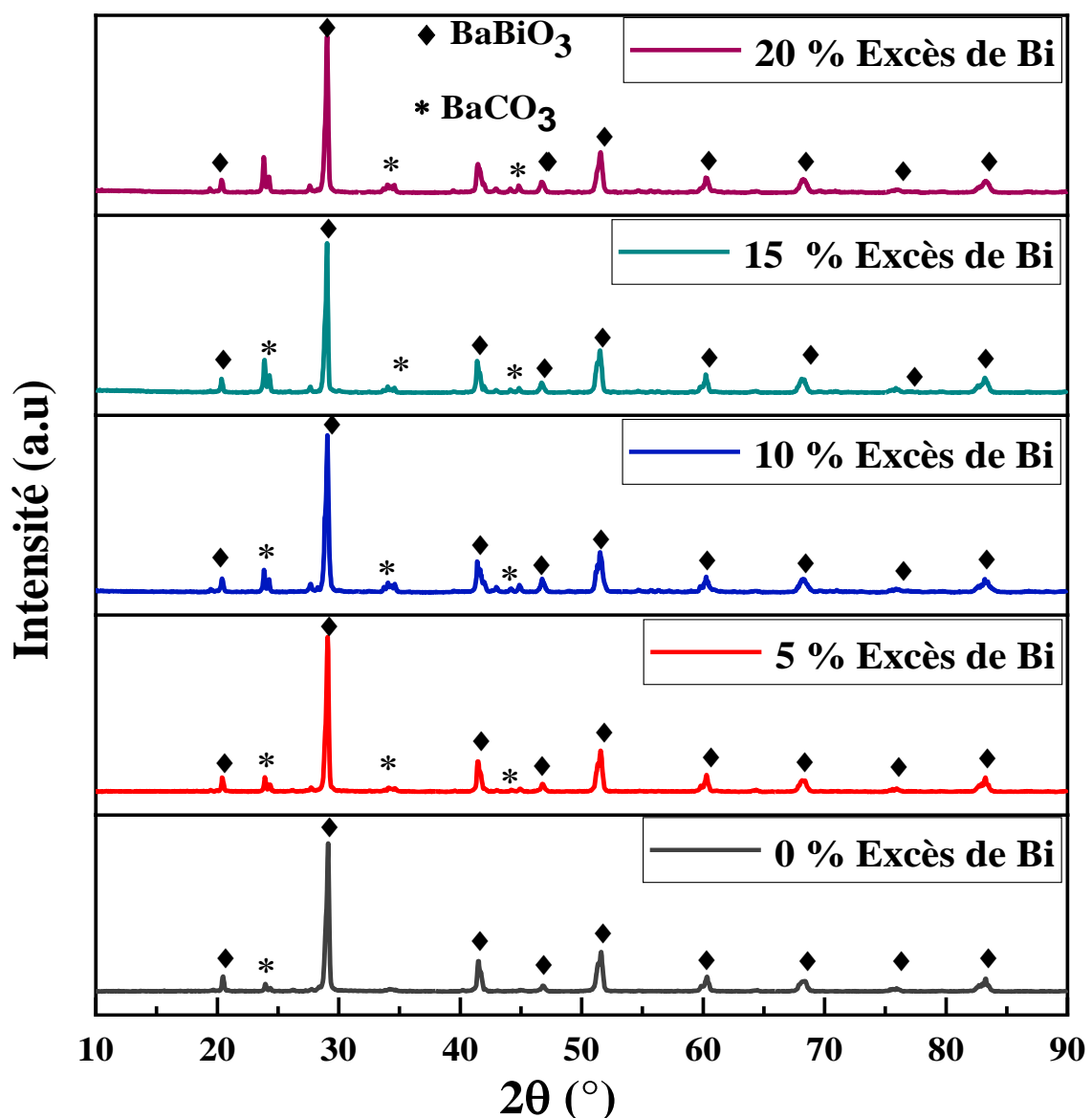


Figure III.4 - Diffractogrammes de RX des poudres BBO-BCO avec différents excès de Bi.

La comparaison des valeurs observées du 2θ de différentes poudres de BBO avec les fiches standards JCPDS (logiciel X'pert highscore) correspondent principalement à la structure pérovskite Bismuthate de baryum (BaBiO_3) à structure monoclinique (fiche ICSD 98-017-2757) et à l'existence d'une phase secondaire BaCO_3 minoritaire (structure orthorhombique) [4] selon la fiche ICDD 00-005-0378, cela implique la formation du système composite binaire BaBiO_3 - BaCO_3 .

Les pics de diffraction pour le système BaBiO_3 apparaissent aux angles de diffraction les plus intenses (20.375° ; 29.019° ; 41.439° ; 51.174°), et les pics aux angles correspondant à la phase du système BaCO_3 (23.9° ; 34.087° ; 41.986°), avec les indices de Miller (hkl) de BaBiO_3 et BaCO_3 : (11-1) (111), (22-2), (11-3), et (111), (112), (221) respectivement. Les paramètres de maille du composite binaire formé sont calculés pour toutes valeurs d'excès de Bi à partir de diffractogrammes avec raffinement de Rietveld.

Tous les paramètres structuraux, y compris le volume, sont résumés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 - Paramètres structuraux des NPs BaBiO_3 - BaCO_3 (0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 % excès de Bi).

| | oxyde | système Cristallin | Paramètres de maille | | | | | Volume de la maille (\AA^3) |
|-------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------|---|
| | | | a (\AA) | b (\AA) | c (\AA) | $\alpha=\beta$ ($^\circ$) | γ ($^\circ$) | |
| 0% Bi- BBO | BaBiO_3 | Monoclinique | 10.6322 | 6.1357 | 6.1853 | 90 | 125.38 | 328.9852 |
| | BaCO_3 | Orthorhombique | 5.314 | 8.904 | 6.43 | 90 | 90 | 304.241 |
| 5% Bi- BBO | BaBiO_3 | Monoclinique | 10.6310 | 6.1358 | 6.1854 | 90 | 125.40 | 328.8833 |
| | BaCO_3 | Orthorhombique | 5.314 | 8.904 | 6.43 | 90 | 90 | 304.241 |
| 10 % Bi- BBO | BaBiO_3 | Monoclinique | 10.6151 | 6.1344 | 6.1818 | 90 | 125.34 | 328.3523 |
| | BaCO_3 | Orthorhombique | 5.314 | 8.904 | 6.43 | 90 | 90 | 304.241 |
| 15 % Bi- BBO | BaBiO_3 | Monoclinique | 10.6227 | 6.1325 | 6.1809 | 90 | 125.37 | 328.3142 |
| | BaCO_3 | Orthorhombique | 5.314 | 8.904 | 6.43 | 90 | 90 | 304.241 |
| 20 % Bi- BBO | BaBiO_3 | Monoclinique | 10.6107 | 6.1262 | 6.1731 | 90 | 125.41 | 327.0472 |
| | BaCO_3 | Orthorhombique | 5.314 | 8.904 | 6.43 | 90 | 90 | 304.241 |

Le décalage progressif des pics principales $29,01^\circ$ (111) de la phase majoritaire BaBiO_3 vers les angles inférieurs observé avec une concentration croissante de Bi contraste avec la différence des rayons entre le rayon ionique de Ba^{2+} ($R= 253\text{pm}$) le plus grand que le rayon ionique de Bi^{3+} ($R= 143\text{pm}$), peut s'expliquer en utilisant les notions d'états de valence de cations [5]. La substitution au site A d'un ion de valence Bi^{3+} sur le site de Ba provoque une transition de compensation de charge de Bi^{3+} à Bi^{5+} ce qui entraîne le décalage de pics vers les angles les plus basses.

L'intensité de pics principales (les plus intense) $23,9^\circ$ indice de miller (1 1 1) de la phase minoritaire BaCO_3 augmente avec l'augmentation de % de Bi est relié au % de BaCO_3 formé (9 %, 15 %, 19 %, 22 % 27 %) figure III.5.

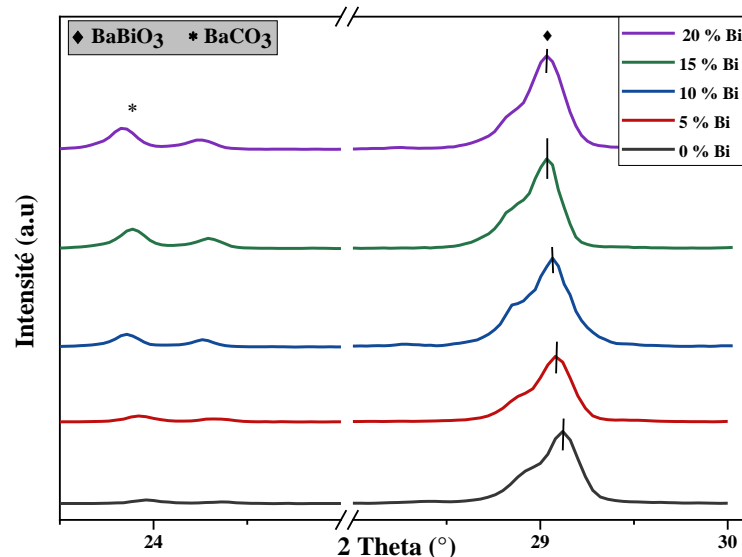


Figure III.5 - Evolution de la position des pics les plus intenses: 29,01° et 23,9° de BBO et BCO.

La figure III.6 présente l'évolution de formation de BaCO_3 en fonction de la teneur en Bi ajouté avec les précurseurs. Le pourcentage de carbonate de baryum formé avec 0% de Bi ajouté au BaBiO_3 (BBO 0%Bi) est 9% avec l'augmentation de ce dernière (BBO 20% Bi) le BaCO_3 formé est de 27% avec 73 % de BaBiO_3 ce qui signifie que le Ba est substitué par le Bi ajouté en excès. Les ions de Ba^{2+} substitué sont ensuite forme avec les ions de CO_3^{2-} de l'agent complexant (acide citrique) le BaCO_3 .

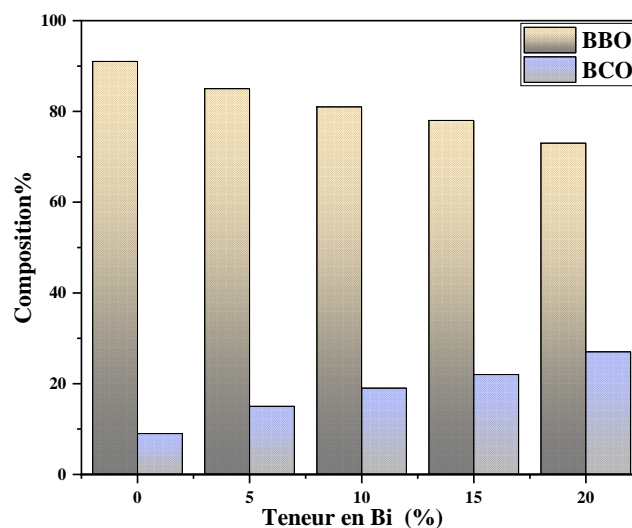


Figure III.6 - Composition du BCO et du BBO en fonction de la teneur en Bi (%).

Le volume de la maille de BaBiO_3 diminue avec l'augmentation de la teneur en Bi des échantillons, la méthode de synthèse, le temps et la température de calcination influent, probablement, sur les paramètres de maille. D'autre part, cette diminution peut s'explique aussi en considérant que les ions de Ba^{2+} les plus grands sont remplacé par celle de Bi^{3+} les plus petits dans le site A de pérovskite (le rayon atomique de Ba est plus grand que celui de Bi). Par contre le volume de la maille de BaCO_3 est reste constant avec tous les pourcentage d'excès de Bi puisque la maille n'a subi aucune substitution.

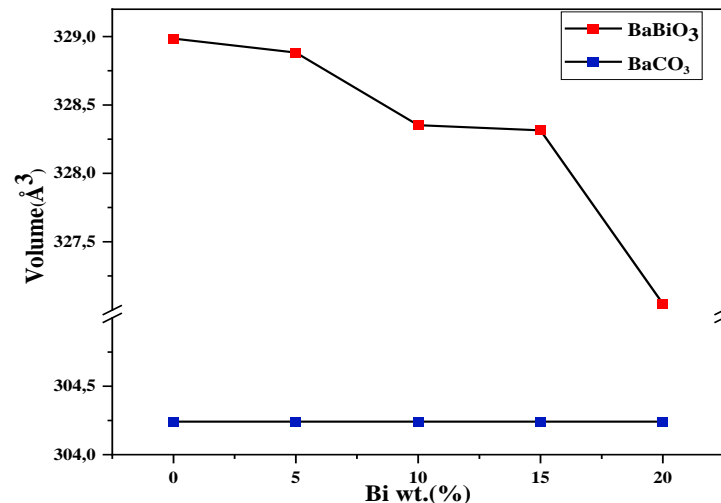


Figure III.7- Evolution du volume de BBO et BCO en fonction de taux de Bi.

b. Taille moyenne des cristallites :

En suivant la position de raie la plus intense à $29,01^\circ$ (111) de BaBiO_3 et celle de BaCO_3 à $(23,9^\circ)$ (111), en appliquant la relation de Scherrer [6] :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

D'où :

D : taille des cristallites en (nm)

λ : longueur d'onde de la radiation CuK_α (1.54 Å)

β : Largeur à mi- hauteur en (rad) FWHM (Full Width at Half Maximum).

θ : angle de diffraction (rad).

La figure III.5 montre la position 2θ ($^\circ$) des raies les plus intenses: $29,01^\circ$ et $23,9^\circ$.

Les résultats de l'application de la relation de Scherrer sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau III.3 - Taille moyenne des échantillons %Bi- BaBiO_3 (0, 5, 10, 15, 20 %).

| Oxydes | | Position de la raie la plus intense 2θ ($^\circ$) | Largeur à mi-hauteur H (rad) | Taille des cristallites (nm) | Taille moyenne des cristallites (nm) |
|-------------|-----|--|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 0% Bi-BBO | BBO | 29.1386 | 0.1574 | 51.55 | 53.025 |
| | BCO | 23.9597 | 0.1575 | 54.5 | |
| 5% Bi-BBO | BBO | 29.0975 | 0.1968 | 63.9 | 59.2 |
| | BCO | 23.9257 | 0.1575 | 54.5 | |
| 10 % Bi-BBO | BBO | 29.0721 | 0.1525 | 63.9 | 67.55 |
| | BCO | 23.8913 | 0.1220 | 71.2 | |
| 15 % Bi-BBO | BBO | 29.0429 | 0.1525 | 48.95 | 60.075 |
| | BCO | 23.8633 | 0.1220 | 71.2 | |
| 20 % Bi-BBO | BBO | 29.0374 | 0.1830 | 54.8 | 55.5 |
| | BCO | 23.8416 | 0.1250 | 56.2 | |

Comme on peut le voir sur la Figure III.8, la taille moyenne des cristallites (TMC) de Bi% - BBO varie entre 53 et 67 nm. D'après la figure, il observe que lorsque la teneur en Bi % augmente de 0 à 10%, la taille moyenne des cristallites des particules augmente tandis que la teneur en Bi augmente encore plus, à 15 et 20%, la TMC du composite binaire diminue progressivement. Cela peut être observé dans le graphique. La taille minimale des cristallites a été observée pour le BBO (53 nm).

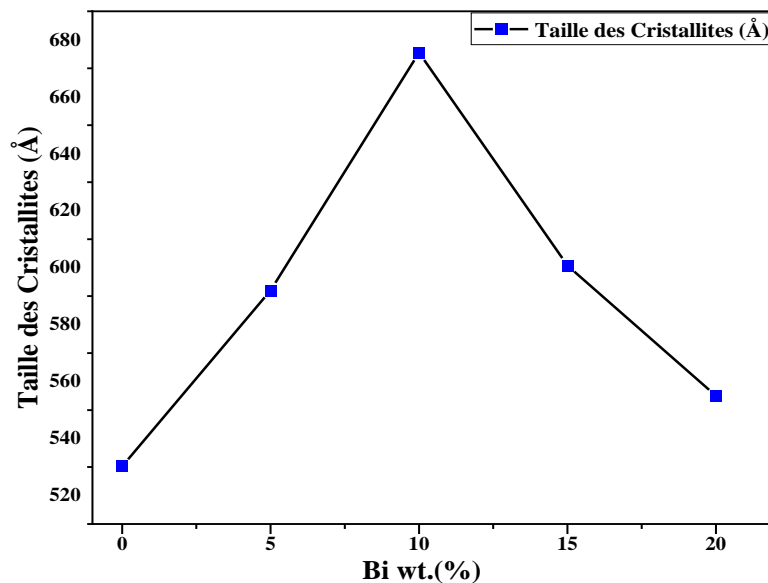


Figure III.8 - Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux de Bi.

III.1.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectrophotomètre PerkinElmer UATR 2 fonctionnant en mode ATR-FTIR a été réalisé afin d'obtenir les principaux groupes fonctionnels des produits synthétisés ou les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 2000-4000 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges relatifs aux oxydes obtenus après une calcination à 900°C / 8h sont représentés sur la figure III.9.

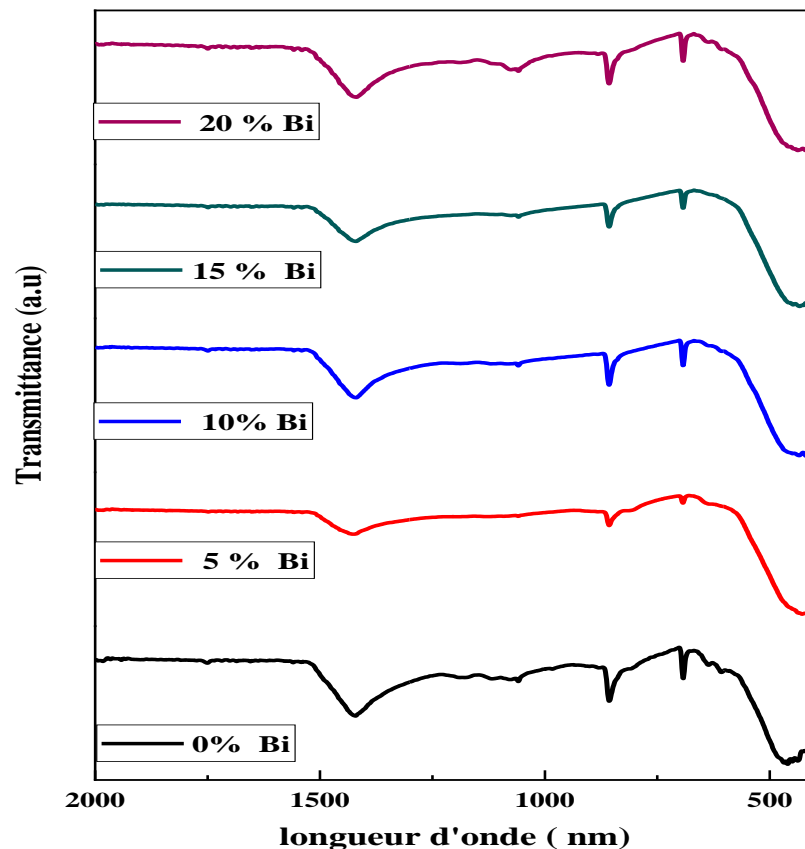


Figure III.9 - Spectres FTIR des échantillons de poudre de %Bi-BBO calcinés à 900°C.

La comparaison entre les spectres d'IR en fonction du taux de Bi peut identifier l'apparition des bandes caractéristiques à partir des différents échantillons de BBO.

Les bandes vers 1420 cm^{-1} de la liaison C-O des carbonates [7] trouvé dans la structure de BaCO_3 qui été déjà confirmer par DRX, en revanche, vers 850 cm^{-1} dans les cinq spectres des bandes caractéristiques sont attribuées aux vibration de déformation des octaèdres BO_6 (Bi-O-Bi) et celle des tétraèdres de la liaison Bi-O des vibration d'élongation sont trouvés aux environs de 450 cm^{-1} [8]. Tandis que, la présence de la liaison Ba-O se manifeste à travers une bande spectrale apparaissant autour de 690 cm^{-1} .

III.1.2.4. Analyse microstructurale des oxydes (MEB)

La microscopie à balayage électronique est utilisé pour obtenir les informations concernant la morphologie des particules, l'agglomération de surface et la taille des grains peuvent être obtenues (la structure et la texture de la poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats.)

La morphologie de la surface a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Quanta SEM Prisma E de Thermo Scientific. Connecté au MEB un analyseur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) utilisé pour déterminer la composition élémentaire.

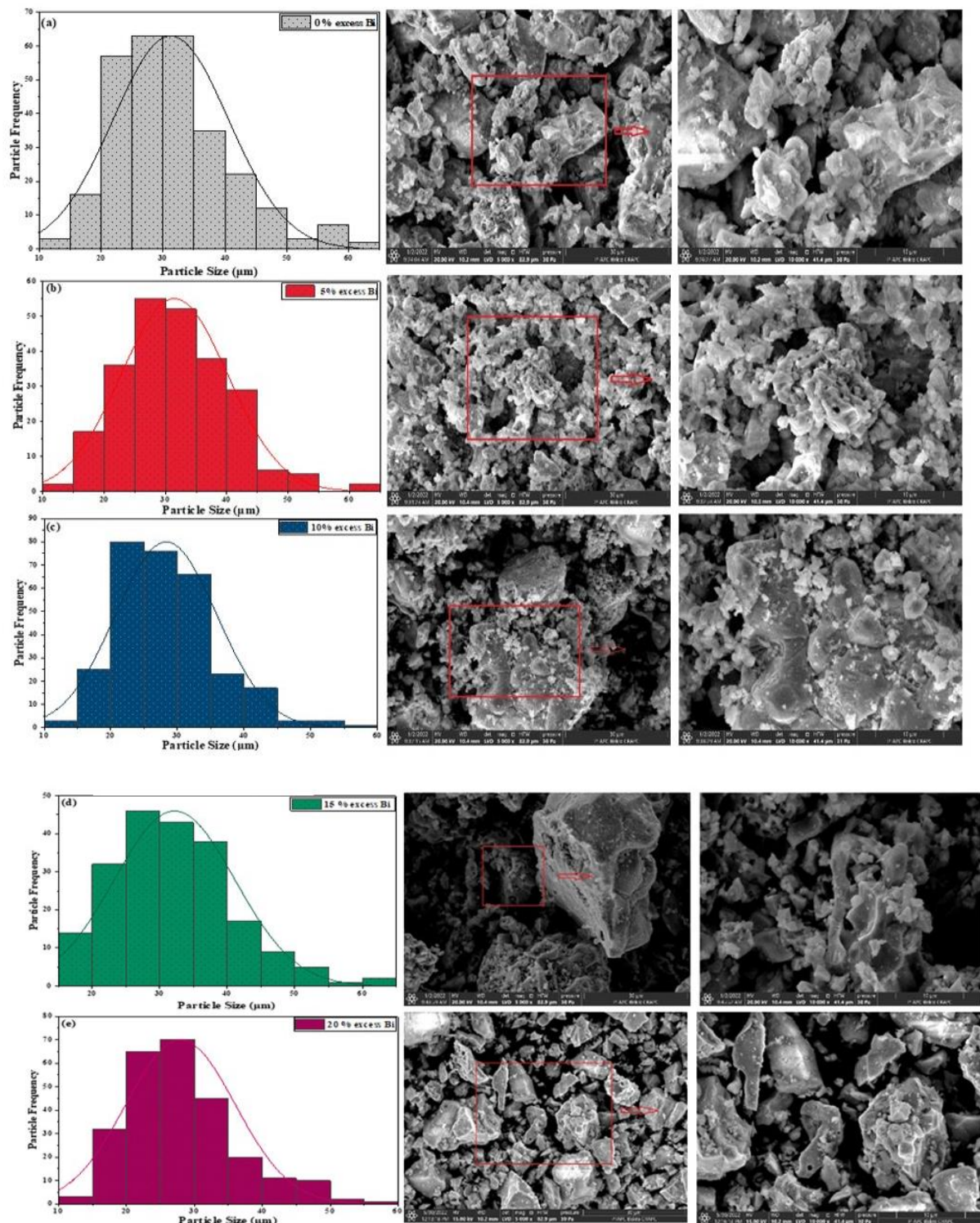


Figure III.10 - Micrographes et histogrammes de la taille des particules pour $BaBiO_3-BaCO_3$ ((a)- 0%Bi-BBO, (b)- 5%Bi-BBO, (c)- 10 %Bi- BBO, (d)- 15 %Bi- BBO, (e)- 20 %Bi- BBO) particules.

Des micrographes MEB des échantillons synthétisés et calcinés à 900°C (Figure III.10) ont montré une structure agglomérée (qui peut être due à la méthode de synthèse (méthode sol-gel) avec des formes de particules uniformes. On observe des surfaces hétérogènes avec une granulométrie importante ; cela peut être dû à l'existence de Bi dans les échantillons [9]. Ceci a été confirmé par le calcul de la taille des particules à l'aide du logiciel ImageJ en analysant 235 particules (Tableau III.4).

Selon ces valeurs, la taille des particules des échantillons augmente avec l'augmentation de la teneur en Bi de 26,18 à 30,81 μm (0% de Bi-BBO à 20% de Bi-BBO, respectivement).

Tableau III.4 - Taille des particules de Bi%-BBO.

| Oxyde | 0% Bi | 5% Bi | 10% Bi | 15% Bi | 20% Bi |
|--|-------|-------|--------|--------|--------|
| Taille des particules(μm) | 26.18 | 27.05 | 29.15 | 30.61 | 30.81 |

Plus que le MEB, l'EDS est effectuée pour valider l'information fournie par le MEB.

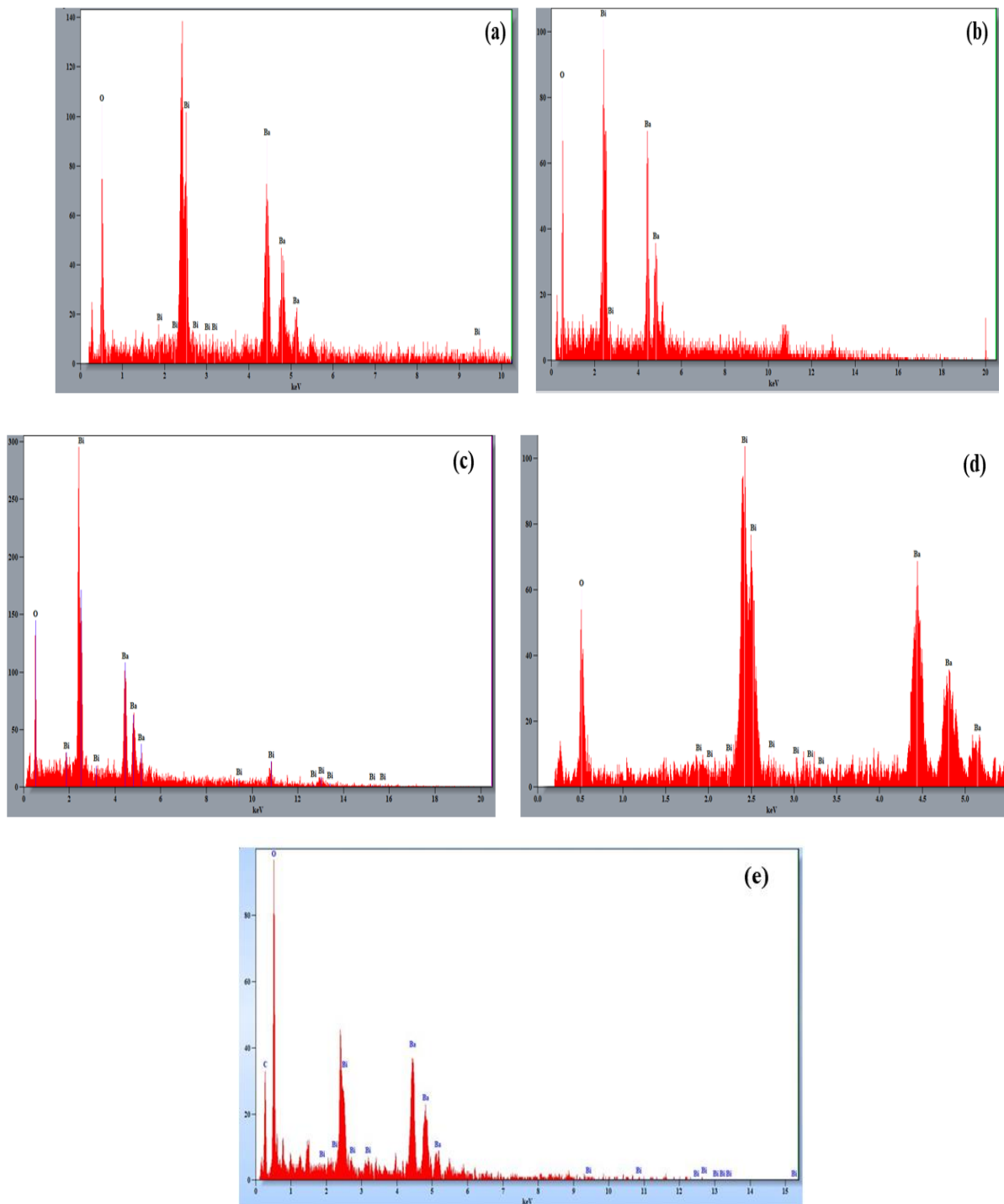


Figure III.11 - Spectre EDS de l'échantillon tel que préparé ((a)- 0%Bi-BBO, (b)- 5%Bi-BBO, (c)- 10 %Bi-BBO, (d)- 15 %Bi- BBO, (e)- 20 %Bi- BBO).

Comme le montre clairement la figure III.11, Ba, Bi et O sont apparus dans les spectres EDS d'abondance des éléments en composition des composites synthétisés mesuré en pourcentage de poids (Figure III.12) montre l'augmentation des pourcentages d'abondance de Bi avec la croissance en teneur de Bi.

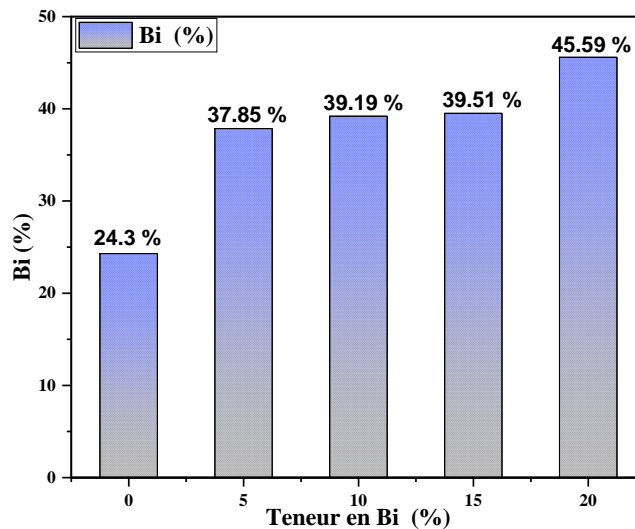


Figure III.12 -Variation d'abondance de Bi % en fonction de la teneur en Bi.

III.1.2.5. Analyse de BET

Dans le cas des pérovskites, la valeur de la surface spécifique est fortement dépendante de la méthode de préparation choisie. En effet, il a été montré une relation directe entre le procédé de synthèse et la surface accessible. La surface spécifique (S_{BET}) des oxydes synthétisés et calcinés à 900 °C a été obtenue avec l'application de la méthode dite BET à l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote acquise à -196°C avec le modèle Micrométrique ASAP 2020 Plus 2.00. Tous les échantillons ont été dégazés pendant une nuit à 150°C avant adsorption. La distribution de la taille des pores a été déterminée en utilisant l'approche Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Les surfaces spécifiques en fonction de la teneur en Bi ajoutée obtenues par la méthode BET sont rapportées dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 - Surface spécifique et diamètre moyen des pores des oxydes synthétisés.

| oxyde | BET (m^2/g) | Diamètre moyen des pores (nm) |
|----------------------|-----------------|----------------------------------|
| 0 % Bi - BBO | 0.1108 | 1.8213 |
| 5 % Bi - BBO | 0.8047 | 0.3643 |
| 10 % Bi - BBO | 0.8770 | 0.8269 |
| 15 % Bi - BBO | 1.2314 | 1.6807 |
| 20 % Bi - BBO | 1.2853 | 1.8067 |

La surface spécifique de l'échantillon préparé de 0% Bi-BaBiO₃ est de 0,1108 m²/g, légèrement inférieure aux 0,472 m²/g rapportés par Shtarev et al. [10], qui a synthétisé BaBiO₃ par

la méthode céramique, mais encore un ordre de grandeur plus élevé à $0,047 \text{ m}^2/\text{g}$ rapporté par Khraisheh et al., qui a utilisé une méthode conventionnelle de réaction à l'état solide. Cette valeur de surface spécifique augmente avec le taux de Bi passant de 0% Bi-BBO à 20% Bi-BBO (respectivement 0,1108, 0,8047, 0,8770, 1,2314 et $1,2853 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette croissance est probablement due à l'existence de BaCO_3 avec une surface spécifique élevée $S_{\text{bet}} = 27 \text{ m}^2/\text{g}$ Lee et al. [11], et $20,5 \text{ m}^2/\text{g}$ rapportés par Strobel et al. [12], ou à la présence de Bi en excès dans le matériau puisque le Bi substitue le Ba en augmentation alors que la structure $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{BiO}_3$ tend à devenir Bi_2O_3 $S_{\text{bet}} = 8,0 \text{ m}^2/\text{g}$ selon Liang et al [13]. La taille des pores comprise entre 0.3643 et 1.8213 nm montre que le composite binaire $\text{BaBiO}_3\text{-BaCO}_3$ appartient des matériaux microporeux (2nm) [14].

III.1.2.6. Analyse par spectroscopie de réflectance diffuse

La spectrophotométrie UV-visible DRS a été réalisée afin d'évaluer les caractéristiques optiques des échantillons % Bi- BaBiO_3 qui ont été préparés. Cette méthode a été utilisée pour déterminer la bande interdite (E_g), qui est un paramètre crucial dans le domaine de la science des matériaux.

Les spectres de réflectance UV-VIS diffuse des échantillons synthétisés ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS Cary 60. Les spectres de réflectance ont été acquis par un balayage complet dans la plage de 200 à 800 nm, comme illustré sur la figure III.13 Ces résultats contribuent de manière significative à notre compréhension des échantillons synthétisés et peuvent ouvrir la voie à de nouvelles recherches et applications dans divers domaines, tels que l'optoélectronique et la photocatalyse.

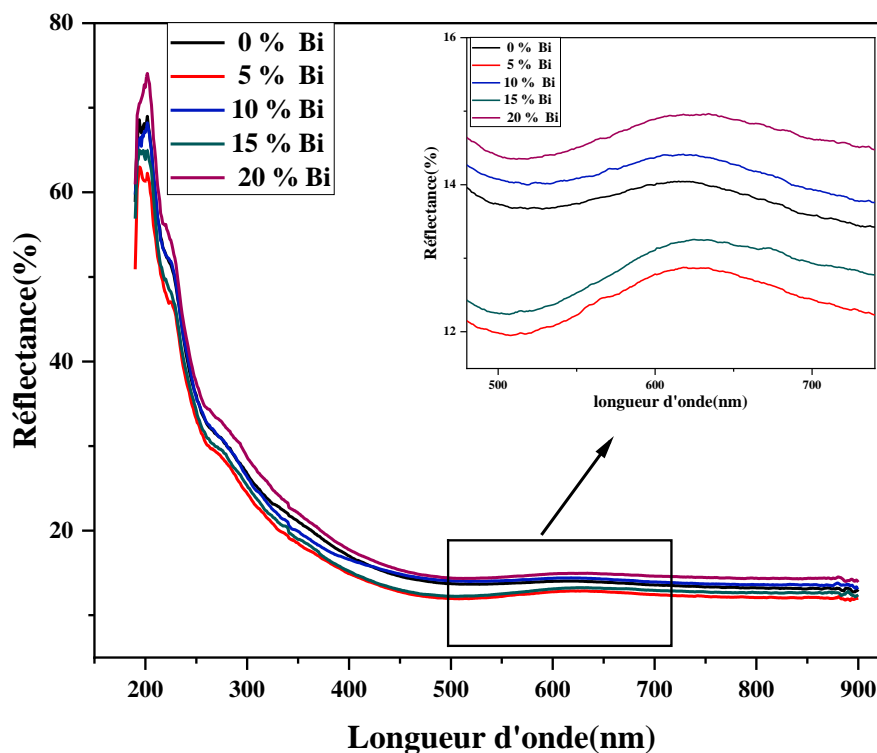


Figure III.13 - Spectres UV-Visible de réflectance des échantillons des BBO préparés.

Deux bandes spectrales distinctes, en particulier l'une à une longueur d'onde de 200 nm et l'autre relativement plus petite autour de 600 nm, sont observées pour tous les échantillons de %Bi-BBO, ce qui indique l'activité photocatalytique de la poudre préparée dans la lumière visible) [15].

La bande interdite des poudres est obtenue à l'aide de la fonction Kubelka-Munk. La valeur de la bande interdite est déterminée en extrapolant la partie linéaire du tracé relatif $(\alpha h\nu)^2$ concernant $h\nu$ jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0.$) [16].

Tableau III.6 – Gap optique des particules de BBO synthétisés par sol gel.

| Oxyde | 0% Bi | 5% Bi | 10% Bi | 15% Bi | 20% Bi |
|------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Gap Optique (eV) | 3.46 | 3.51 | 3.52 | 3.54 | 3.55 |

Les énergies de bande interdite (E_g) des échantillons obtenus à une température de 900 °C sont présentées dans le tableau III.6, illustrant les données complètes concernant les énergies de gap des échantillons. Il convient de mentionner que l'énergie de la bande interdite, notée E_g , est observée comme étant située dans la plage de 3,55 et 3,46 eV, comme le montre clairement la figure III.14. Cependant, ces valeurs contrastent avec les résultats rapportés par les travaux de Chouhan et al. [17] et Shilna et al. [18] (1,81 eV et 2,25 eV, respectivement). Les valeurs plus élevées observées peuvent être attribuées à la présence de BaCO_3 , qui a un gap optique très élevé de 5,51 eV [19]. Ces résultats indiquent que le gap optique augmente avec l'addition de Bi.

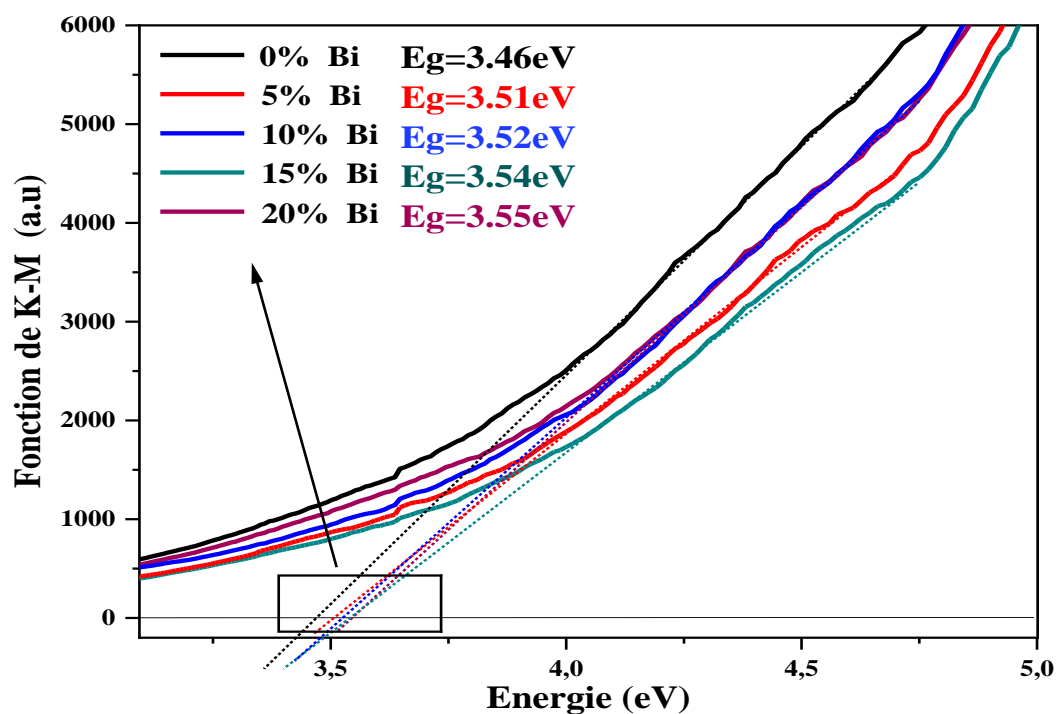


Figure III.14 – L'estimation de la bande interdite de différents poudre de Bi%-BBO.

Partie 2 Applications Photocatalytiques et Biologiques :

III.2.1. Détermination de l'activité photocatalytique :

III.2.1.1. Environnemental des colorants

Les colorants organiques synthétiques constituent un défi en termes de biodégradation, ce qui entraîne par conséquent leur persistance dans l'environnement naturel. Par conséquent, l'accumulation de ces colorants dans les organismes se produit. Parmi ces colorants le Rhodamine B, qui appartient à la catégorie des pigments cationiques hydrosolubles, possède la capacité d'induire de nombreuses conséquences indésirables, notamment le développement de cancers, d'infections respiratoires et de maladies dermatologiques. Compte tenu de sa stabilité remarquable et de la difficulté de sa décomposition, l'éradication de ce pigment reste une tâche redoutable, nécessitant ainsi la découverte d'une solution à la fois efficace et rentable tout en étant respectueuse de l'environnement. Il est impératif de les éliminer des plans d'eau naturels et des eaux usées.

La photodégradation avec le BBO et les composites %Bi-BBO peut être une voie écologiquement viable et efficace. Pour évaluer l'activité photocatalytique des matériaux, le Rhodamine B a été utilisé comme molécule ciblée (polluant). Cette étude a été faite en utilisant du %Bi-BBO préparé par la méthode sol-gel.

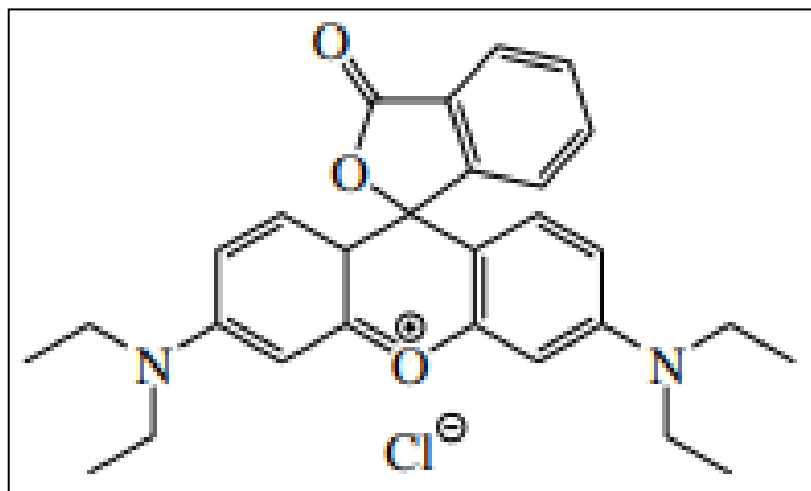


Figure III.15 - Structure développée de Rhodamine B.

III.2.1.2. Spectres d'absorption de colorant étudié

Une solution ayant une concentration de $2,087 \times 10^{-4}$ M de colorant a servi à la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre obtenu est représenté sur la figure III.16 :

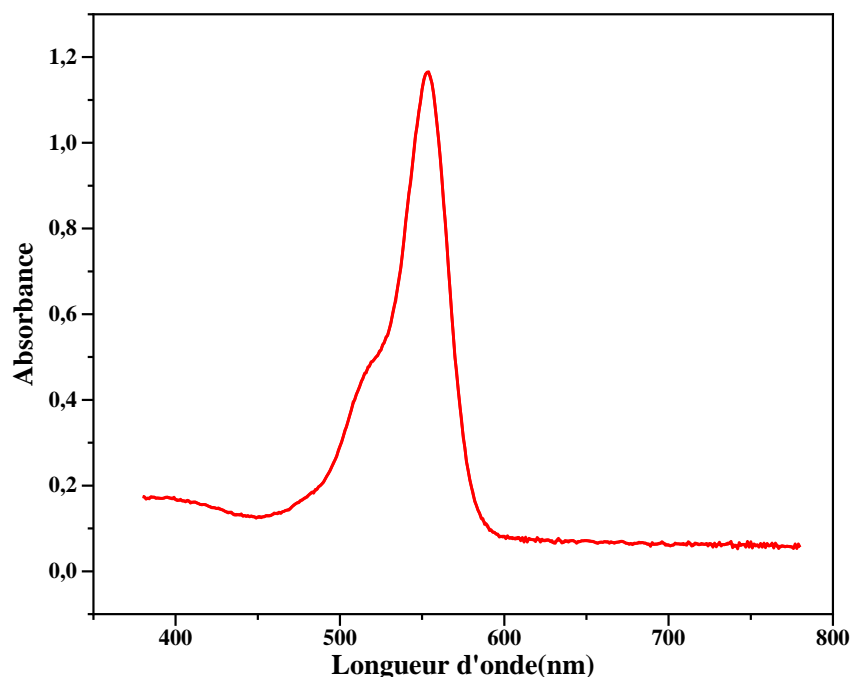


Figure III.16 - Spectre d'absorption du RhB.

Ce spectre, réalisé dans le domaine de 200 à 800 nm, montre des pic d'absorption aux longueurs d'onde dans l'UV et le visible : le pic d'absorption principal est à $\lambda = 554$ nm, possède une densité optique supérieure à celle du domaine ultraviolet. C'est cette longueur d'onde qui est utilisée pour exploiter la dégradation de colorant par mesure de la densité optique.

III.2.1.3. Montage et mode opératoire :

L'évaluation de l'efficacité photocatalytique de l'oxyde synthétisé a été réalisée en utilisant la Rhodamine B (RhB) (figure III.15) comme polluant sous irradiation solaire. Avant d'effectuer les différentes analyses, la décomposition du RhB a été testée sans photocatalyseur avec et sans lumière pendant 24 h. Il convient de noter qu'aucune altération perceptible de l'absorbance du RhB n'a été détecté au cours de ces expériences de contrôle.

Le tableau III.7 présente l'évolution initiale de la dégradation photocatalytique du RhB avec et sans lumière et sans catalyseur pendant 24 h :

Tableau III.7 - L'évolution initiale de la dégradation photocatalytique du RhB avec et sans lumière pendant 24 h.

| | t=0 | t=24 h sans lumière | t=24 h avec lumière |
|---------------------------|-------|---------------------|---------------------|
| $\lambda_{\max} = 554$ nm | 1.235 | 1.203 | 1.196 |

Les essais sont réalisés le 11.12.2020 de 09:00 à 13:00 h.

Pour ce test, 250 ml de solution de RhB ($2,087 \times 10^{-4}$ M) et 1 mg/ml d'oxyde ont été placés dans l'obscurité pendant 30 minutes au cours de laquelle il a été agité pour atteindre un équilibre d'adsorption/désorption. La solution a ensuite été exposée à la lumière naturelle du soleil pendant 210 minutes, sous agitation continue pour maintenir l'uniformité du mélange (figure III.17).

Toutes les 30 minutes, un échantillon a été prélevé, suivi d'une centrifugation pour éliminer les NPs.

L'absorbance de la solution contenant le surnageant a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Uviline 9400.

Le dispositif expérimental utilisé est détaillé dans la figure III.17.

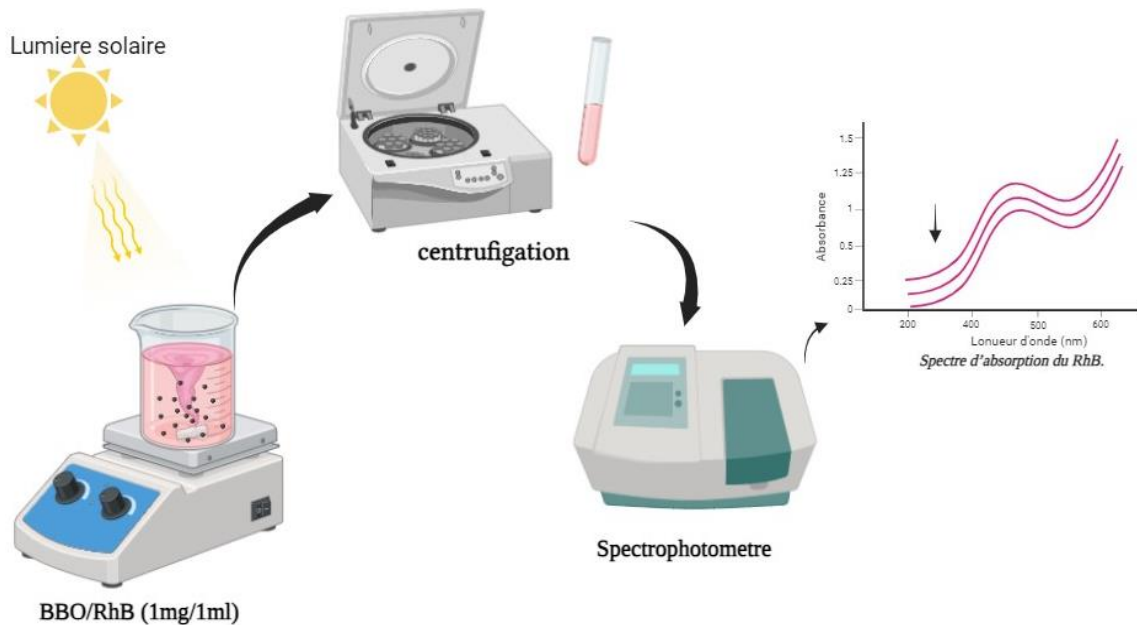


Figure III.17 – Schémas du dispositif expérimental de photodégradation sous lumière solaire.

Le taux de photodégradation a été calculé à l'aide de l'équation:

$$\% \text{ de dégradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{III. 2})$$

Où C_0 et C_t sont respectivement la concentration initiale et la concentration mesurée de RhB dans la solution, à $\lambda_{(\text{max})}=554$ nm.

Les spectres d'absorbance du RhB en présence de poudre de BBO à différents temps (210 minutes) sont montrés dans la Figure III.18 En fonction du temps, l'intensité du pic caractéristique $\lambda=554$ nm diminue.

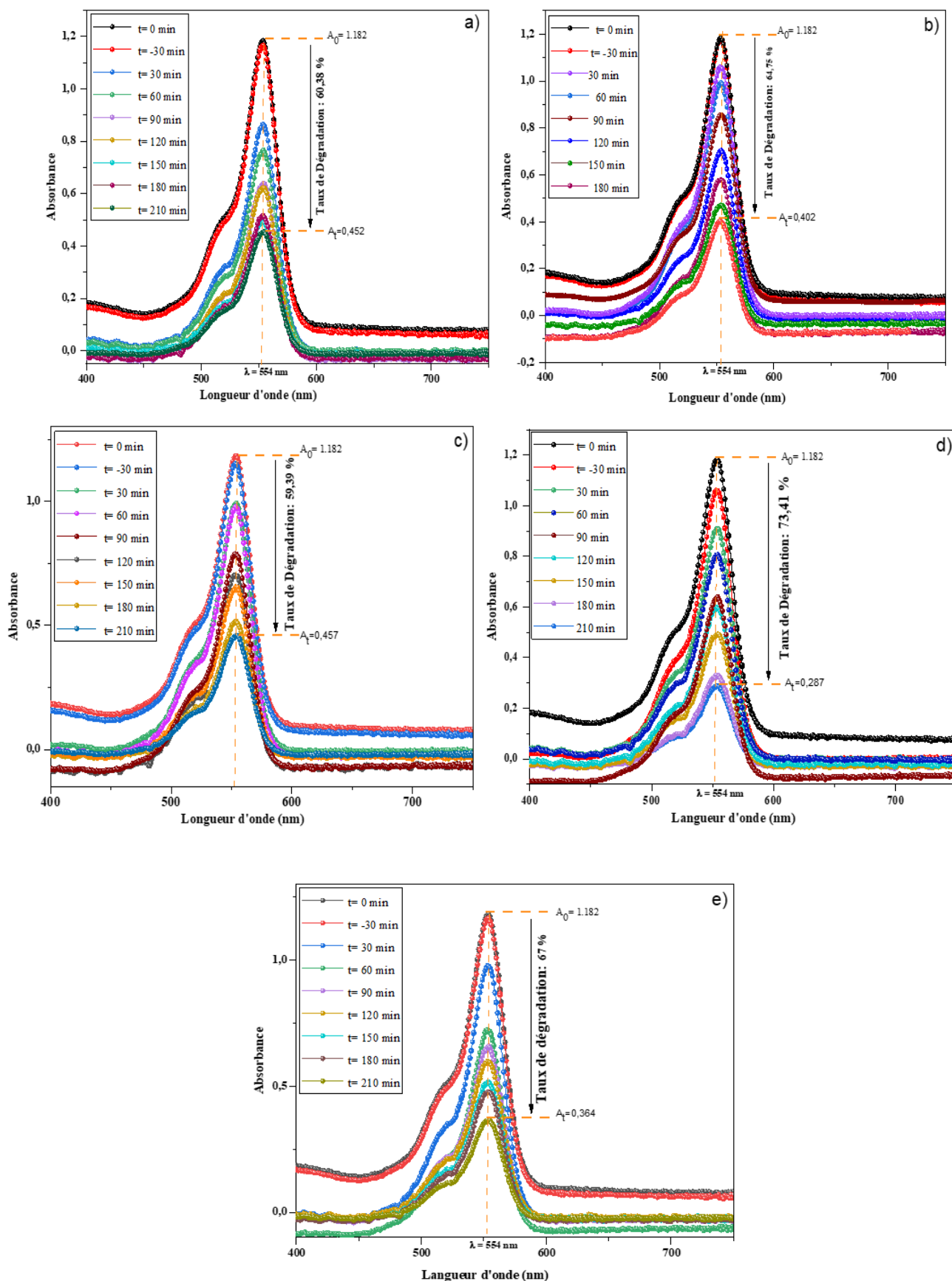


Figure III.18 - Les spectres d'absorption du RhB par les NPs BBO-BCO sous énergie solaire pour différents temps : (a) 0% Bi-BBO, (b) 5% Bi-BBO, (c) 10% Bi-BBO, (d) 15% Bi-BBO, (e) 20% Bi-BBO.

Au fil du temps, il devient évident que le pic caractéristique susmentionné connaît une diminution progressive de son absorbance. En outre, il a été déterminé que le taux de dégradation du RhB, pour les échantillons de % Bi-BBO est compris entre 59 et 73%. Curieusement, le taux de photodégradation le plus élevé a été observé dans le cas de l'échantillon 15 % Bi-BBO, par rapport à l'échantillon de 10 % Bi-BBO, comme l'illustre la figure III.19).

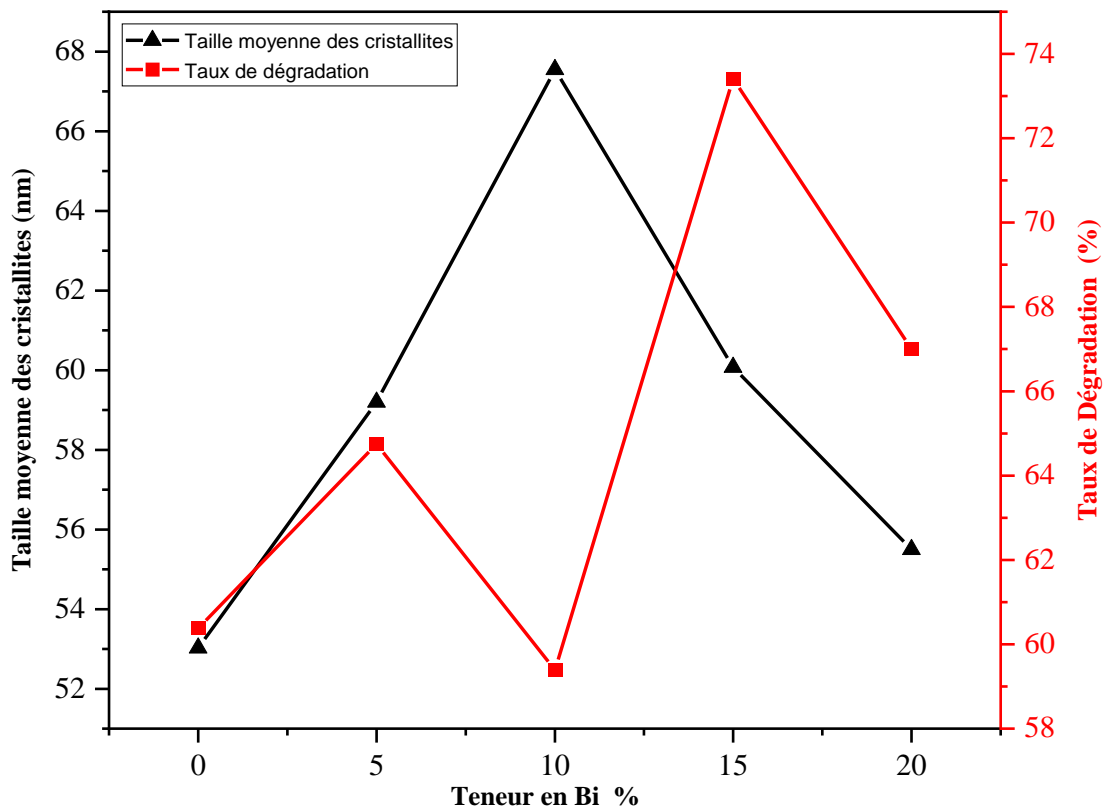


Figure III.19 - l'évolution de la taille moyenne des cristallites du Bi%- BBO en fonction de la teneur en Bi (%).

Il ressort de cette analyse que la taille de la cristallite n'a aucun impact perceptible sur l'efficacité du processus de dégradation. Par conséquent, on peut en déduire que le comportement de la vitesse de dégradation photocatalytique, par rapport à l'excédent progressif de Bi, présente un certain degré d'imprévisibilité. Cette imprévisibilité peut être attribuée à l'interaction complexe et aux interactions présentes au sein de la structure électronique du catalyseur. Il est important de noter que cet écart peut résulter de modifications non monocliniques de la dynamique des porteurs de charge, de la réactivité de surface ou des taux de recombinaison, qui sont toutes induites par la présence de Bi et exercent ensuite une influence sur la cinétique globale de la désintégration.

III.2.1.4. Etude cinétique

L'étude cinétique offre une preuve substantielle de la compréhension du mécanisme de dégradation par photocatalyse, grâce à l'estimation de la constante de vitesse (k). Il existe plusieurs modèles pour étudier la cinétique de la réaction de photodégradation ; parmi eux Langmuir, Freundlich, Temkin, pseudo premier ordre (PPO) et pseudo second ordre (PSO) [20-21-22].

Dans ce travail, l'étude cinétique de la performance des nanoparticules (NPs) %Bi-BBO dans la dégradation du RhB a été menée, et les données ont été analysées en utilisant des modèles de taux de premier et de second ordre, comme indiqué par les équations (III.3) et (III.4) respectivement.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (\text{III.4})$$

Où

C_0 est la concentration initiale de la solution de colorant RhB, C_t est la concentration de la solution de Rhodamine B au temps t , k_1 est la cinétique de taux du premier ordre, k_2 , est la cinétique de taux du second ordre, t est le temps d'exposition à la lumière visible. Les graphiques obtenus sont présentés à la figure III.20.

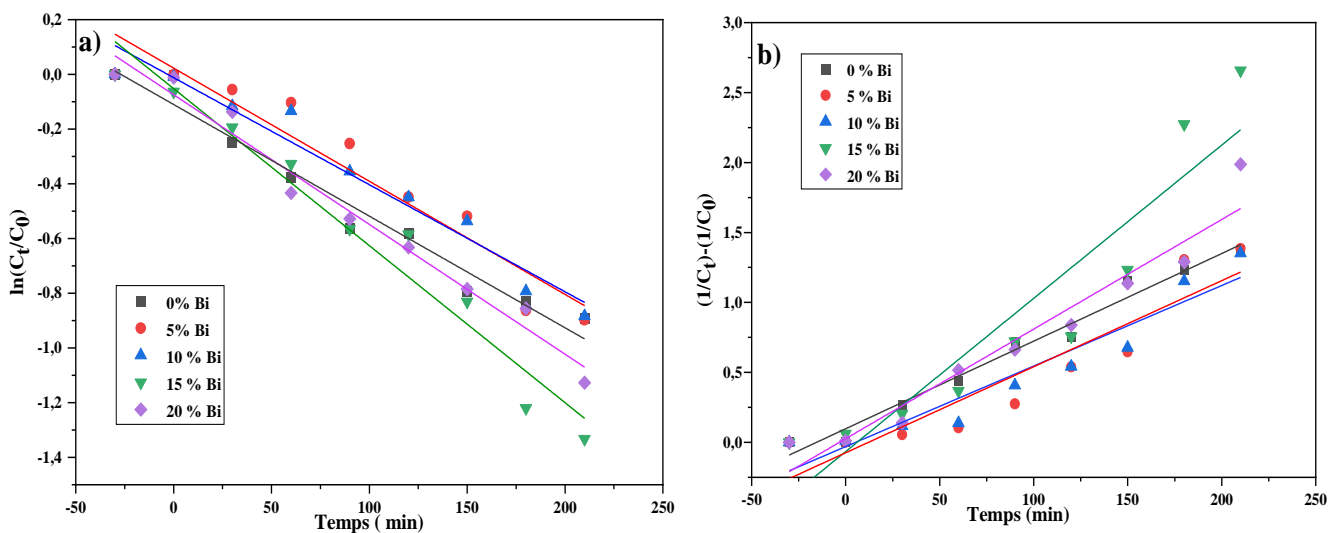


Figure III.20 - Ajustement non linéaire des modèles PPO et PSO pour la dégradation du RhB.

Les valeurs des constantes de vitesse et le coefficient de corrélation de régression (R^2) des courbes cinétiques sont indiqués dans le tableau 3. La validité des constantes de vitesse a été évaluée sur la base du coefficient de corrélation de régression (R^2) des courbes cinétiques [20-23]. Il a été observé que les valeurs R^2 pour les taux de premier ordre sont supérieures à 0,9222, tandis que les valeurs R^2 pour les taux de second ordre sont plus petites (0,8). Par conséquent, la dégradation photocatalytique suit le modèle de taux de premier ordre pour le catalyseur BBO allant de 5 à 20%-Bi. Cependant, les valeurs de R^2 pour le BBO 0%-Bi correspondent au taux de second ordre. Le taux de recombinaison de e^-h^+ peut être influencé par la manière dont il se produit, le taux suivant une loi de taux du premier ordre lorsqu'un électron est excité et recombiné avec h^+ , et une loi de taux du second ordre lorsque plusieurs e^-h^+ se produisent simultanément dans une particule de photocatalyseur [24].

Tableau III.8 - Paramètres calculés du taux d'ordre cinétique de la dégradation du RhB sur les NPs %Bi-BBO.

| Bi % excès | Premier ordre | | Second ordre | |
|------------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | $(k_1 * 10^{-2} \text{ min}^{-1})$ | R^2 | $(k_2 * 10^{-2} \text{ min}^{-1})$ | R^2 |
| 0% Bi-BBO | 0.41 | 0.9674 | 0.6291 | 0.9787 |
| 5% Bi-BBO | 0.41 | 0.9223 | 0.6149 | 0.8674 |
| 10% Bi-BBO | 0.39 | 0.9569 | 0.5757 | 0.9123 |
| 15% Bi-BBO | 0.57 | 0.9595 | 1.0951 | 0.8735 |
| 20% Bi-BBO | 0.47 | 0.9762 | 0.7832 | 0.9416 |

III.2.1.5. Mécanisme de Dégradation

Sur la base de l'étude susmentionnée, un mécanisme de dégradation complet a été proposé pour les molécules RhB.

L'illustration détaillée de ce mécanisme de dégradation se trouve sur la Figure III.20, qui décrit le rôle du BBO en tant que photocatalyseur et sa capacité à absorber un photon dont l'énergie dépasse l'énergie de sa bande interdite.

Cette absorption conduit à la génération d'une paire électron-trou dans la bande de Valence (VB) et la bande de conduction (CB), respectivement [25].

La formation d'ions radicaux superoxyde et de radicaux hydroxyle, qui sont des entités hautement réactives qui interagissent spécifiquement avec les molécules de colorant et initient leur dégradation en substances inoffensives telles que l'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂) et les ions inorganiques [26], est induite par l'interaction entre une paire d'électron-trou et des molécules d'oxygène et d'eau. Ce processus complexe implique une série de réactions qui peuvent être décrites succinctement comme suit :

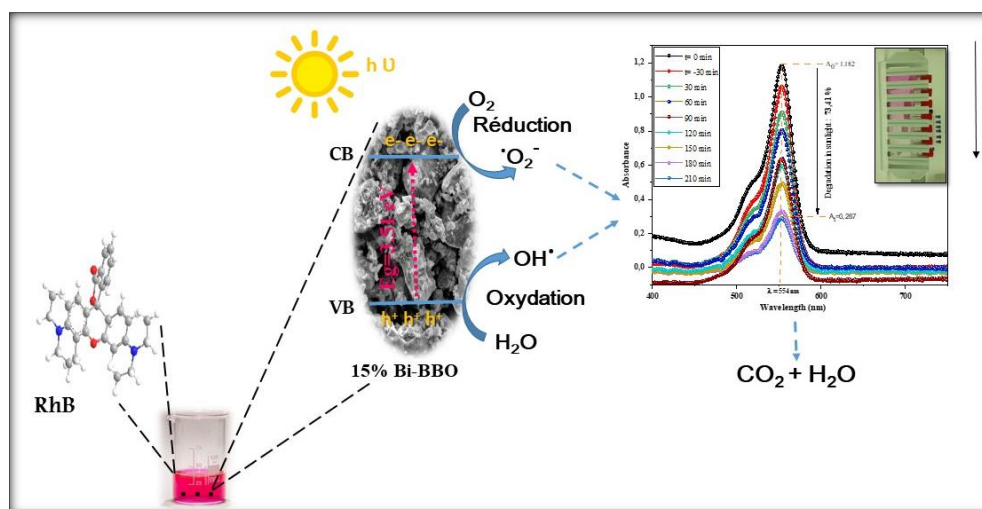
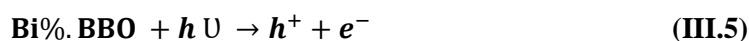


Figure III. 21- Illustration schématique du mécanisme de base.

III.2.1.6. Recyclage de photocatalyseur :

Afin d'examiner la nature durable et le potentiel d'utilisation répétée des nanoparticules de Bi%-BBO, une série de tests de recyclage par dégradation du RhB a été ont été réalisés dans des conditions expérimentales identiques.

Après chaque cycle photocatalytique, le photocatalyseur Bi%-BBO a subi un processus complet de centrifugation et de rinçage. Ce processus impliquait l'utilisation de l'eau distillée, puis de l'éthanol et de l'acétone, garantissant l'élimination de toutes les substances résiduelles des NPs. Le but de cette procédure méticuleuse était de préparer le photocatalyseur pour un nouveau cycle photocatalytique. Le deuxième cycle des tests de recyclage a été lancé dans des conditions identiques, en maintenant la même concentration de photocatalyseur (1 mg/1 ml), le même temps d'irradiation et sous la lumière solaire.

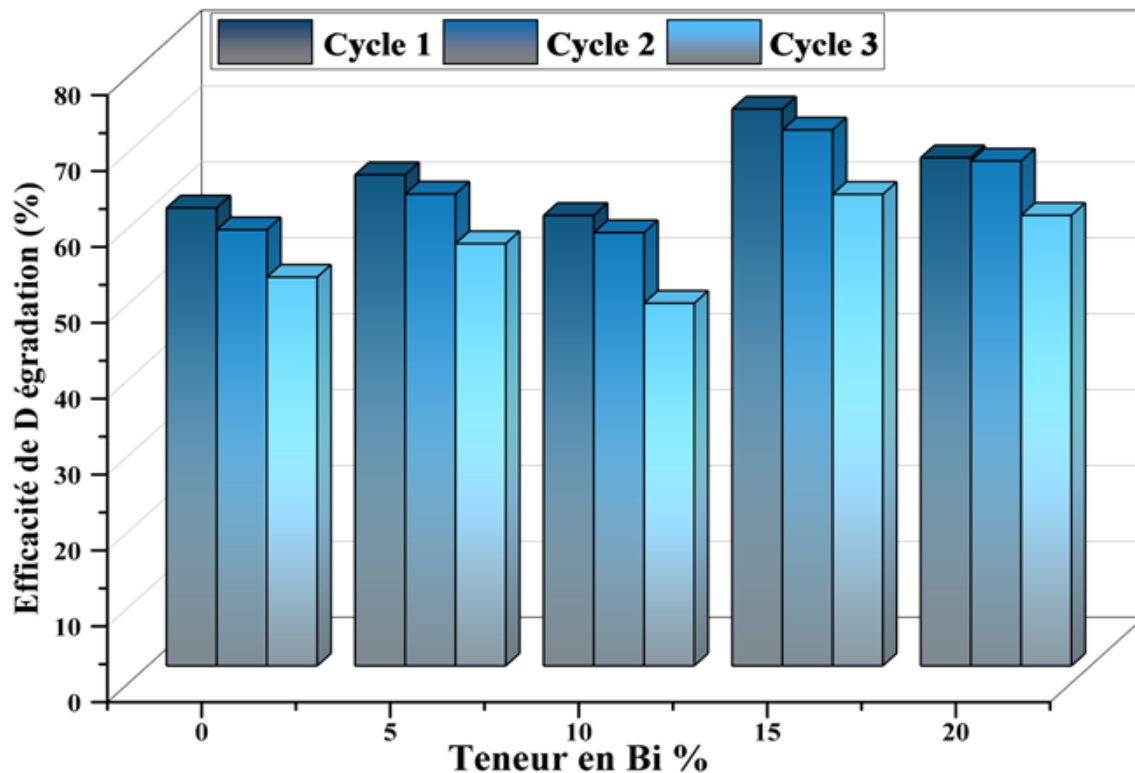


Figure III.22- Cycle de recyclage de RhB.

La figure III.21 montre le nombre de cycle de Bi%-BBO pour la photodégradation du RhB où l'efficacité de dégradation des nanoparticules Bi%-BBO reste constamment élevée même après trois cycles. Cette stabilité et cette réutilisabilité remarquables du photocatalyseur en font un candidat exceptionnellement prometteur pour diverses applications nécessitant des performances durables et efficaces.

III.2.2. Détermination de l'activité antibactérienne :

Matériel et méthode de microbiologie utilisés :

a) Souches bactériennes :

L'activité antibactérienne a été évaluée vis-à-vis d'un panel de bactéries (Gram+ et Gram-) à caractère pathogène. Deux type de souches bactériennes de références gram positive (E. Coli) ATCC 25922 et gram négative (S. Aures) ATCC 25923 ont été utilisées pour évaluer l'activité antibactérienne des oxydes de Bismuthate de baryum préparées. Ces souches sont fournies par le laboratoire de nanotechnologie de l'université de Dumlupinar - Türkiye.

b) Milieu de culture :

Le bouillon nutritif est utilisé pour cultiver les bactéries et déterminer l'activité antibactérienne des oxydes de %Bi-BaBiO₃ synthétisés.

6.5 g de milieu déshydraté sont dissous dans 500 ml de l'eau distillée et remuer lentement de 50 °C à 100 °C pendant 15 à 30 min jusqu'à dissolution complète puis le répartir en tubes ou en flacons et stériliser à l'autoclave à 121 °C pendant 15 minutes.

c) Incubation des souches bactériennes :

Les différentes souches bactériennes sont revivifiées par repiquage en mettant 10 μ l de bactérie dans un tube à essai stérilisé contient 10 ml de bouillon nutritif et on les laisse à l'étuve pendant 24 h à 37 °C pour la réactivation.

d) Préparation de la solution des NPs :

10 mg des nanoparticules de %Bi-BBO sont solubilisés dans 10 ml de l'eau distillée (Pour une concentration de 200 μ g/ml) Ensuite, cette solution est soumise à une sonication pendant une durée de 20 minutes afin d'assurer une dispersion optimale des nanoparticules. Pour obtenir diverses dilutions, la solution susmentionnée est ensuite diluée à des concentrations de 100, 50, 25 μ l/ml.

À l'aide d'une pipette, les solutions préparées, composées à la fois de bouillon nutritif et de nanoparticules, sont mises dans une plaque à 96 puits par des volumes bien calculés. En tenant compte du contrôle, qui ne contient que le bouillon nutritif. Après cette étape, la plaque préparée est insérée avec soin dans un lecteur multimode TriStar² S LB 942, qui permet de mesurer l'absorbance à $\lambda = 600$ nm.

Après 10 μ l des bactéries est ajouté à chaque puits. La plaque ensuite est placée dans l'étuve pendant 24 h à 37 °C puis remesuré l'absorbance.

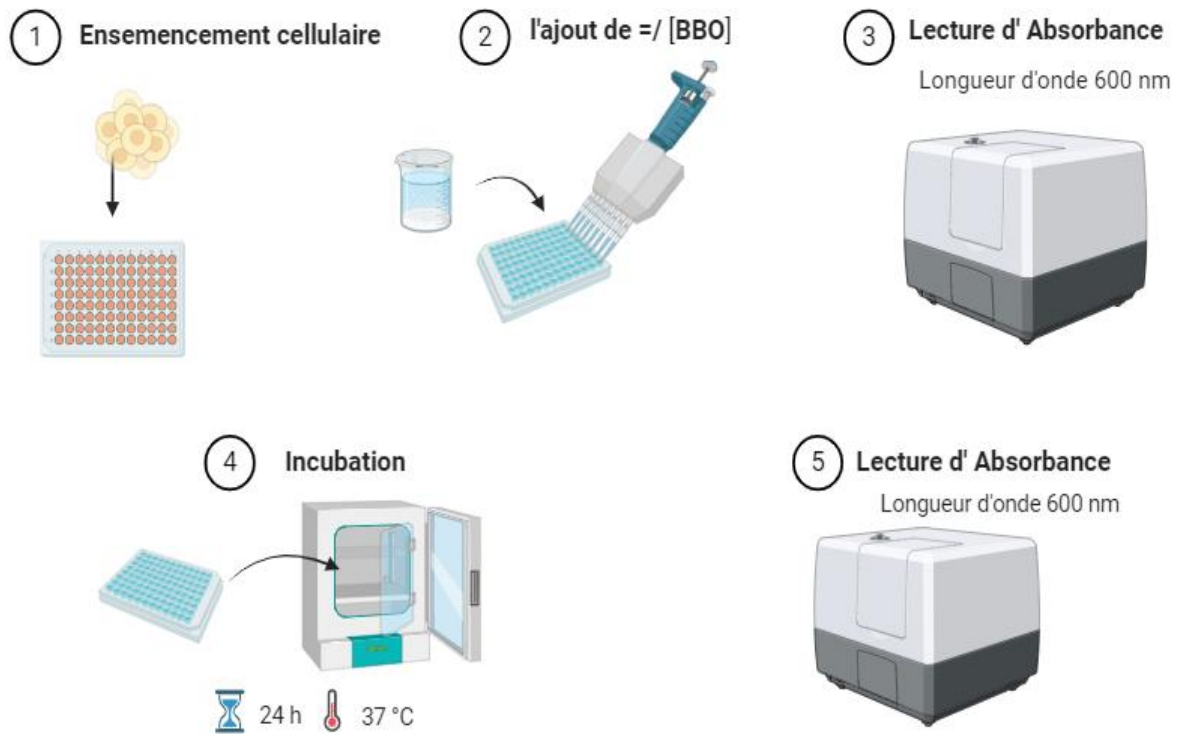


Figure III.23 – Schéma illustratif de l'activité antibactérienne.

Le pourcentage de l'activité est calculé à partir la relation suivante :

$$\% \text{ de survie} = \frac{\% \text{ CFU de la culture bactérienne traitée}}{\% \text{ CFU de la culture bactérienne témoin}} \times 100 = \frac{A_t}{A_k} \times 100 \quad (\text{III. 7})$$

Où :

A_k est l'absorbance de contrôle.

A_t est l'absorbance après 24 h.

L'étude a utilisé la méthode de microdilution sur une plaque à 96 puits pour évaluer l'impact du Bi%-BBO sur l'inhibition des bactéries. Le diagramme de la figure III.23 indique le pourcentage d'inhibition bactérienne obtenu par le %Bi-BBO avec des quantités variables d'excès de Bi (0%, 5 %, 10 %, 15 % et 20 %) pour une concentration optimale de 50µl/ml.

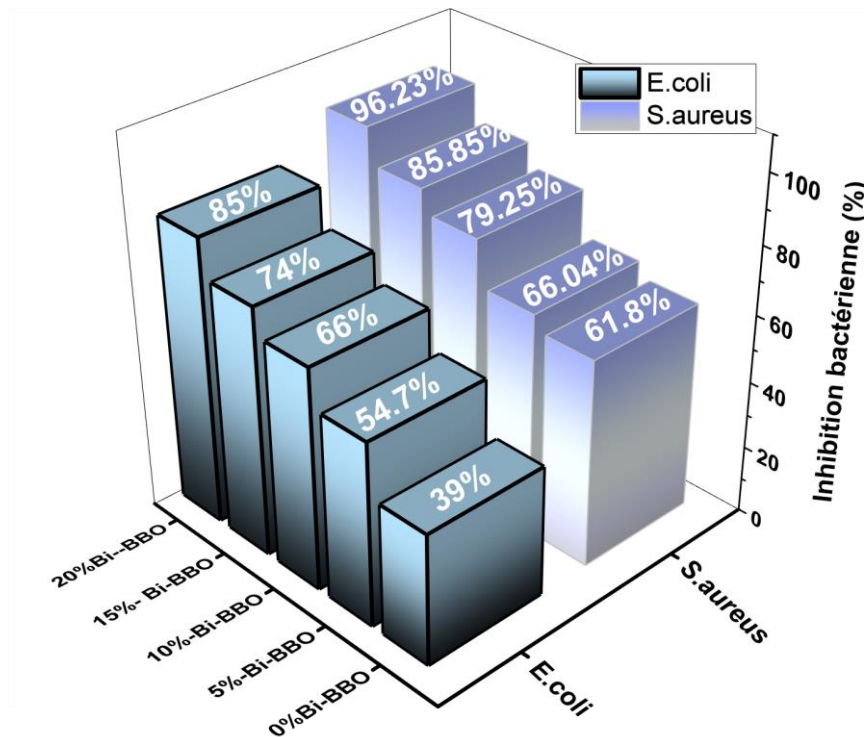


Figure III.24 - Inhibition bactérienne (%) du BBO avec différents excès de Bi (%) contre *E. coli* et *S. aureus*.

L'expérience a révélé que 0 % de Bi-BBO présentait un pourcentage d'inhibition bactérienne de 39 % contre *S. aureus* et de 61 % contre *E. coli*. Fait remarquable, les deux espèces de bactéries présentant le plus haut niveau d'inhibition bactérienne étaient *S. aureus* (96,23 %) et *E. coli* (85 %) lorsque le Bi était présent à une concentration de 20 % (comme le montre la figure 23). De toute évidence, l'activité antibactérienne du Bi%-BBO était directement influencée par le pourcentage de Bi incorporé. À mesure que la proportion de Bi augmentait, remplaçant le Ba dans le matériau, la structure de $Ba_{1-x}Bi_xBiO_3$ avait tendance à se transformer en Bi_2O_3 , qui possédait des propriétés antibactériennes exceptionnelles, comme l'ont expliqué les recherches menées par Liu et al. Dans leur étude, le pourcentage d'inhibition bactérienne obtenu par le Bi_2O_3 était impressionnant de 92 %.

De manière significative, lorsqu'un excédent de Bi atteignait 20 %, les bactéries étudiées présentaient l'effet antibactérien le plus prononcé. Par rapport aux autres microorganismes utilisés dans l'expérience, il a été observé que Bi%-BBO (Bi 20 %) présentait le plus haut niveau d'activité antibactérienne contre *S. aureus*. La raison de cette découverte peut être attribuée à l'absence de lipides externes, qui sont communs à toutes les bactéries gram-positives et servent de couche protectrice pour leurs parois cellulaires, les rendant ainsi plus sensibles aux effets inhibiteurs du Bi%-BBO. En revanche, les bactéries gram-négatives sont moins touchées en raison de la présence de leur membrane externe et de mécanismes de protection supplémentaires [27].

III.2.3. Détermination de l'Activité Antioxydante :

L'évaluation de l'efficacité antioxydante du BBO est réalisée en utilisant la méthode de combinaison DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl), telle que décrite méticuleusement par Jaidee et al. [28].

La solution de DPPH est préparée par solubilisation de 0,4 mg de DPPH dans 100 ml de méthanol. Dans ce procédé, différentes concentrations de poudre de BBO, à savoir 1, 2, 3,4 et 5 mg/ml, sont incorporées dans 1 ml de solution de DPPH éthanoïque, puis laissées à dans l'obscurité pendant 30 minutes. Afin de déterminer le pourcentage d'inhibition, la formule est utilisée :

$$PI (\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (III.8)$$

Où A_0 est l'absorbance du témoin, A_t représente l'absorbance de l'échantillon testé, toutes deux mesurées à une longueur d'onde de $\lambda_{\max} = 517 \text{ nm}$.

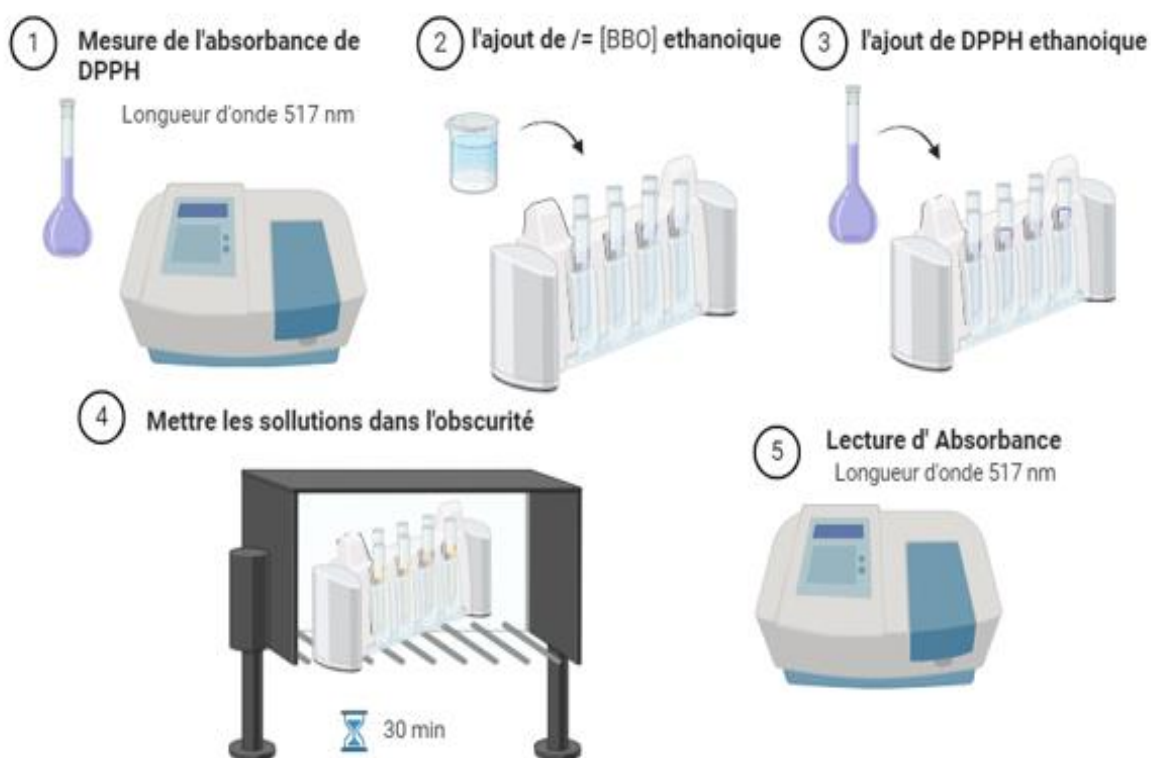


Figure III.25 - Schémas de Protocol expérimental de test de DPPH.

Ensuite, une analyse de régression linéaire est réalisée pour déterminer la valeur IC50 de l'échantillon. En outre, les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux de l'acide ascorbique, qui sont fournis à des concentrations de 1, 2, 3, 4 et 5 mg.

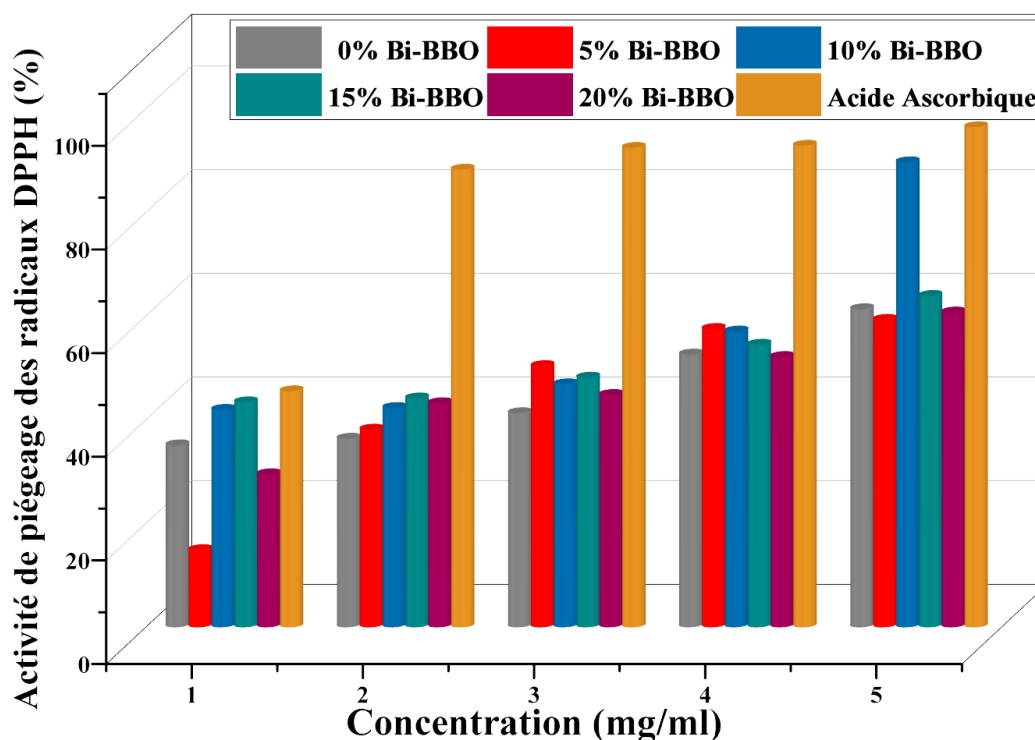


Figure III.26 - Activité de piégeage du radical DPPH du %Bi-BBO et de l'acide ascorbique.

La méthode DPPH a été utilisée efficacement pour évaluer l'activité antioxydante des NP Bi-BBO % telles que préparées, ce qui a prouvé un changement de couleur du violet au jaune pâle (réduction). Cette réduction a été examinée par spectrophotométrie à 517 nm. L'activité de piégeage des radicaux DPPH varie à mesure que la concentration de nanoparticules BBO augmente, comme le montre la Figure III.25. Les nanoparticules Bi-BBO à des concentrations de 1 mg/ml de 0 %, 5 %, 10 %, 15 % et 20 % présentaient un pourcentage d'inhibition de 35,03, 14,8, 41,87, 43,33 et 29,45 %, respectivement. Ce pourcentage était de 61,3, 59,23, 89,64, 63,85 et 60,66 % à 5 mg/ml.

Tableau III.9 – Résultats des valeurs IC_{50} DPPH pour les différents NPs et l'acide ascorbique.

| NPs | IC_{50} DPPH (mg/ml) |
|---------------|------------------------|
| Ascorbic Acid | 1.178 |
| Pure BBO | 3.688 |
| 05% Bi-BBO | 3.556 |
| 10% Bi-BBO | 2.500 |
| 15% Bi-BBO | 2.853 |
| 20% Bi-BBO | 3.557 |

En plus de l'observation de l'activité antioxydante des nanoparticules, la valeur de l'acide ascorbique utilisé comme étalon à 1 mg/ml a été déterminée à 45,47 %, tandis qu'à 5 mg/ml, elle a été notée à 96,42 %. Les résultats illustrent absolument que Bi %-Les nanoparticules BBO capturent les radicaux libres en fonction de la dose.

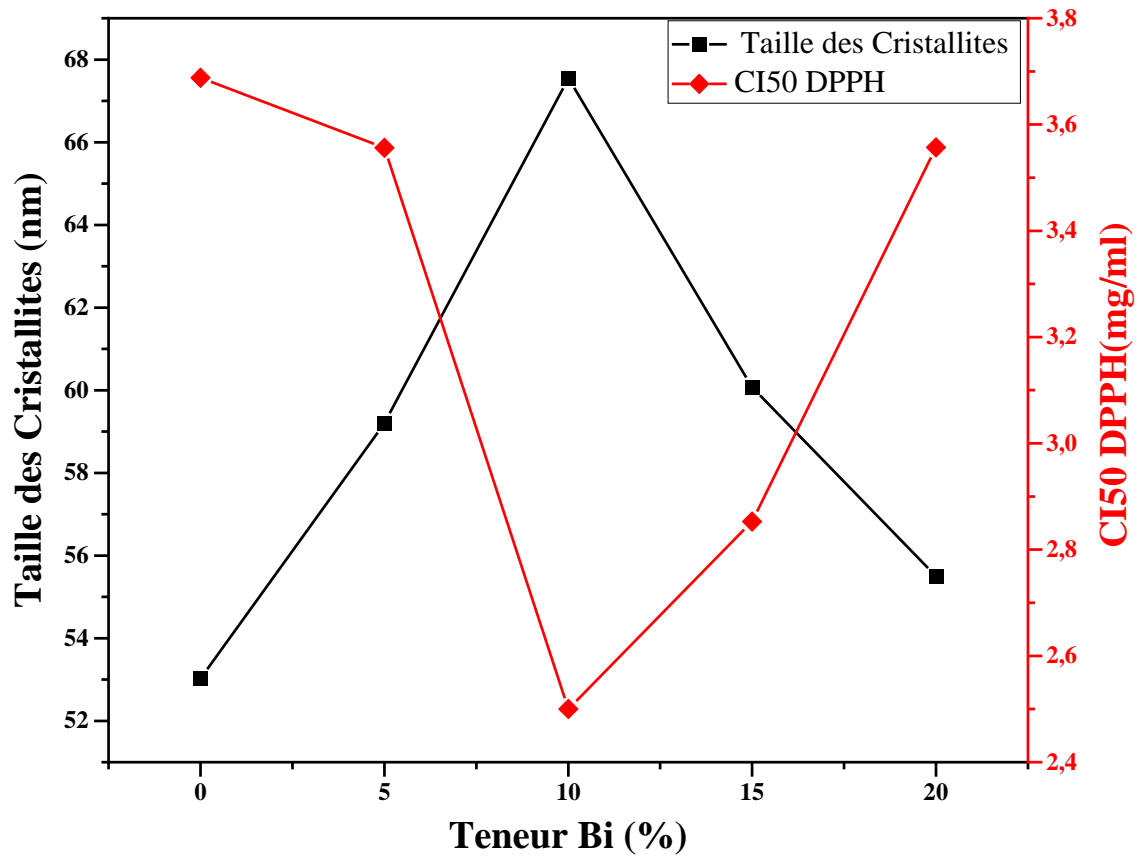


Figure III.27 - Relation entre l'CI50 DPPH et la taille des cristallites.

Pour évaluer l'efficacité de l'activité antioxydante, la CI50 est calculée. La CI50 est la concentration d'échantillon requise pour capturer 50 % des radicaux libres. La valeur de la CI50 diminue à mesure que la capacité antioxydante augmente. La CI50 la plus efficace (optimale) était de 10 % Bi - BBO, avec une concentration de 2,50 mg/ml (Tableau III.8). La raison en est peut être liée à la taille des cristallites (67 nm), comme mentionné dans la Figure III.26.

Conclusion

Dans cette étude, un processus sol-gel a été utilisé pour préparer des nanoparticules de BaBiO₃. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques du matériau synthétisé ont été étudiées successivement. L'analyse DRX révèle la formation d'une structure monoclinique de BaBiO₃ et l'existence d'une phase secondaire BaCO₃ avec tous les échantillons Bi%-BBO (BaBiO₃-BaCO₃). 20% Bi-BBO a montré une surface spécifique plus élevée que 0% Bi-BBO. En outre, la série de Bi%-BBO a montré une activité photocatalytique améliorée ; le taux de dégradation le plus élevé a été montré par 15% Bi%-BBO (73%). Le BBO synthétisé a montré une activité antibactérienne contre les bactéries gram-positives et gram-négatives, l'activité antibactérienne la plus élevée étant observée contre *S. aureus* (96,23 %). En outre, de forts effets antioxydants ont été observés contre le radical DPPH (96 %). Par conséquent, la synthèse de BBO avec différents excès de Bi a abouti à la formation d'un composite binaire BBO-BCO. L'application réussie des nanoparticules BBO-BCO dans le traitement des eaux polluées, ainsi que leur efficacité pour de nombreuses applications médicales, ont été prouvées.

Références

- [1] Muthuvel, A., Jothibas, M., & Manoharan, C. (2020). Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnO-NPs using *Solanum nigrum* leaf extract and their photocatalytic, antibacterial and in-vitro antioxidant activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103705.
- [2] Muthuvel, A., Jothibas, M., & Manoharan, C. (2020). Synthesis of copper oxide nanoparticles by chemical and biogenic methods: photocatalytic degradation and in vitro antioxidant activity. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5(2), 14.
- [3] Mohammed, L. H., Gulbagca, F., Tiri, R. N. E., Aygun, A., Bekmezci, M., & Sen, F. (2023). Hydrothermal-assisted synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles catalyst for sodium borohydride dehydrogenation and photodegradation of organic pollutants in water. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100495.
- [4] Hashemi, N., Alijani, H. Q., Mousazadeh, F., Rahi, S., Darijani, S., Sharifi, F., ... & Khatami, M. (2021). Leishmanicidal activities of biosynthesized BaCO₃ (witherite) nanoparticles and their biocompatibility with macrophages. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 44(9), 1957-1964.
- [5] Yaraki, M. T., Zahed Nasab, S., Zare, I., Dahri, M., Moein Sadeghi, M., Koohi, M., & Tan, Y. N. (2022). Biomimetic metallic nanostructures for biomedical applications, catalysis, and beyond. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(22), 7547-7593.
- [6] Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. In *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 199-322). Elsevier.
- [7] Kaushal, S., Nanda, S. S., Samal, S., & Yi, D. K. (2020). Strategies for the development of metallic-nanoparticle-based label-free biosensors and their biomedical applications. *ChemBioChem*, 21(5), 576-600.
- [8] Khan, S. T., Musarrat, J., & Al-Khedhairi, A. A. (2016). Countering drug resistance, infectious diseases, and sepsis using metal and metal oxides nanoparticles: current status. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 146, 70-83.
- [9] Legesse, F., Sreenu, K., Kena, S., & Legesse, K. (2015). Synthesis and Characterization of BaBiO₃ Perovskite Through Chemical Route. *Science, Technology and Arts Research Journal*, 4(1), 80-83.
- [10] Shtarev, D. S., Shtareva, A. V., Kevorkyants, R., Molokeyev, M. S., & Serpone, N. (2021). Revisiting the BaBiO₃ semiconductor photocatalyst: synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 20(9), 1147-1160.
- [11] Lee, T. T., Huang, C. Y., Chang, C. Y., Cheng, I. K., Hu, C. L., Lee, C. T., & Fujimoto, M. (2012). Phase evolution of solid-state BaTiO₃ powder prepared with the ultrafine BaCO₃ and TiO₂. *Journal of Materials Research*, 27(19), 2495-2502.
- [12] Strobel, R., Maciejewski, M., Pratsinis, S. E., & Baiker, A. (2006). Unprecedented formation of metastable monoclinic BaCO₃ nanoparticles. *Thermochimica acta*, 445(1), 23-26.
- [13] Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. In *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 199-322). Elsevier.
- [14] Larsson, S., Jansson, M., & Boholm, Å. (2019). Expert stakeholders' perception of nanotechnology: risk, benefit, knowledge, and regulation. *Journal of Nanoparticle Research*, 21, 1-17.
- [15] K. Sharma, S. Jain and U. Chandrawat, *Iran. J. Energy Environ.*, 2016, 7, 274–281.

- [16] Tang, J., Zou, Z., & Ye, J. (2007). Efficient photocatalysis on BaBiO₃ driven by visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12779-12785.
- [17] Chouhan, A. S., Athresh, E., Ranjan, R., Raghavan, S., & Avasthi, S. (2018). BaBiO₃: A potential absorber for all-oxide photovoltaics. *Materials Letters*, 210, 218-222.
- [18] Shilna, K. V., Sahoo, S. C., & Thomas, K. J. (2022). Novel ferromagnetism and negative magnetoresistance in BaBiO₃ nanoparticles. *Applied Materials Today*, 27, 101427.
- [19] Aydin, H., Taskin, M., Aydin, C., Dagdelen, F., Kaygili, O., Bulut, N., & Orhan, A. (2020). Variation with graphene oxide doping of structural, optical, dielectric and thermal properties of BaCO₃: ZnO nanocrystals synthesized by solgel combustion method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139, 3833-3841.
- [20] Huang, J., Zimmerman, A. R., Chen, H., & Gao, B. (2020). Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 258, 113809.
- [21] Sema, A. I., & Bhattacharyya, J. (2022). Biochar derived from waste bamboo shoots for the biosorptive removal of ferrous ions from aqueous solution. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(12), 100791.
- [22] Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157-178.
- [23] Naik, M. M., Naik, H. B., Nagaraju, G., Vinuth, M., Vinu, K., & Viswanath, R. (2019). Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 19, 100322.
- [24] Gupta, V., & Singh, S. *Chemistry of Inorganic Materials*.
- [25] V. Gupta and S. Singh, *Chem. Inorg. Mater.*, 2023, 1, 100008.
- [26] Yusuf, T. L., Orimolade, B. O., Masekela, D., Mamba, B., & Mabuba, N. (2022). The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: A review. *RSC advances*, 12(40), 26176-26191.
- [27] Strobel, R., Maciejewski, M., Pratsinis, S. E., & Baiker, A. (2006). Unprecedented formation of metastable monoclinic BaCO₃ nanoparticles. *Thermochimica acta*, 445(1), 23-26.
- [28] Jaidee, W., Maneerat, W., Andersen, R. J., Patrick, B. O., Pyne, S. G., & Laphookhieo, S. (2018). Antioxidant neolignans from the twigs and leaves of *Mitrephora wangii* HU. *Fitoterapia*, 130, 219-224.

Chapitre IV

**Synthèse, Caractérisation et
Propriétés photocatalytique et
antioxydantes de
 $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$**

Partie 1 : Synthèse et caractérisation

Introduction

Le but de ce chapitre, de synthétiser et étudier les propriétés physico-chimiques de l'oxyde Binaire $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (B4B2) synthétisé par la méthode sol gel citrate.

L'échantillon calciné à 500 °C a été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), Transformation à Fourier infrarouge (FTIR), l'analyse thermique (TGA) et microscopie électronique à balayage (MEB) et puis étudier ces propriétés photocatalytique et antioxydante.

IV.1.1. Synthèse par voie Sol-gel

Les nitrates de Bismuth, sont solubilisés dans de l'eau distillée puis mélangés avec 2 moles d'acide citrique tout en subissant un processus de chauffage à une température de 80 °C pendant une durée de 15 heures, jusqu'à l'obtention d'un gel blanc. Ce gel est ensuite placé dans une étuve et soumis à une température de 100 °C pendant une nuit pour séchage.

La poudre obtenue est ensuite soumise à un traitement thermique à une température de 500 °C pendant 2 h, 5°C/min.

Les précurseurs utilisés dans la synthèse ainsi leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau IV.1:

Tableau IV.1 - Liste des réactifs, puretés et producteurs utilisés pour la synthèse de l'oxyde B4B2.

| Précurseur | Pureté | Producteur |
|---|--------|------------|
| $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 99.% | Biochem |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 99.5% | Biochem |

L'organigramme suivant présente les différentes étapes d'élaboration de notre matériau (Figure IV.1) :

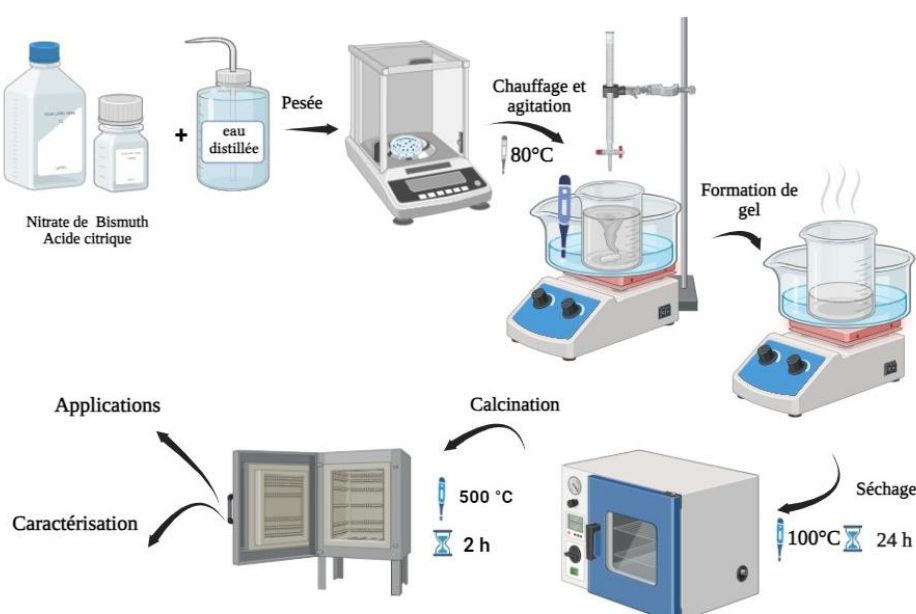


Figure IV.1 : Organigramme de différentes étapes de synthèse de B4B2 par sol gel.

IV.1.2. Caractérisation des poudres de Bi_4O_7 - Bi_2O_3

IV.1.2.1. Diffractométrie des rayons X (DRX)

a. Identification de la structure

Les informations cristallographiques des échantillons de poudres ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre à rayons X pour poudres (Bruker AXS D8 advance) utilisant le rayonnement $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) dans la gamme de 2θ de 5° à 85° . Les phases cristallines ont été identifiées par rapport à la norme JCPDS à l'aide du programme X pert highscore qui nous permet aussi de calculer la taille moyenne des cristallites. La taille des cristallites des échantillons a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil de diffraction le plus intense en utilisant l'équation de Scherrer.

Les diffractogrammes de poudre calcinée à 500°C sont représentés sur la Figure IV.2.

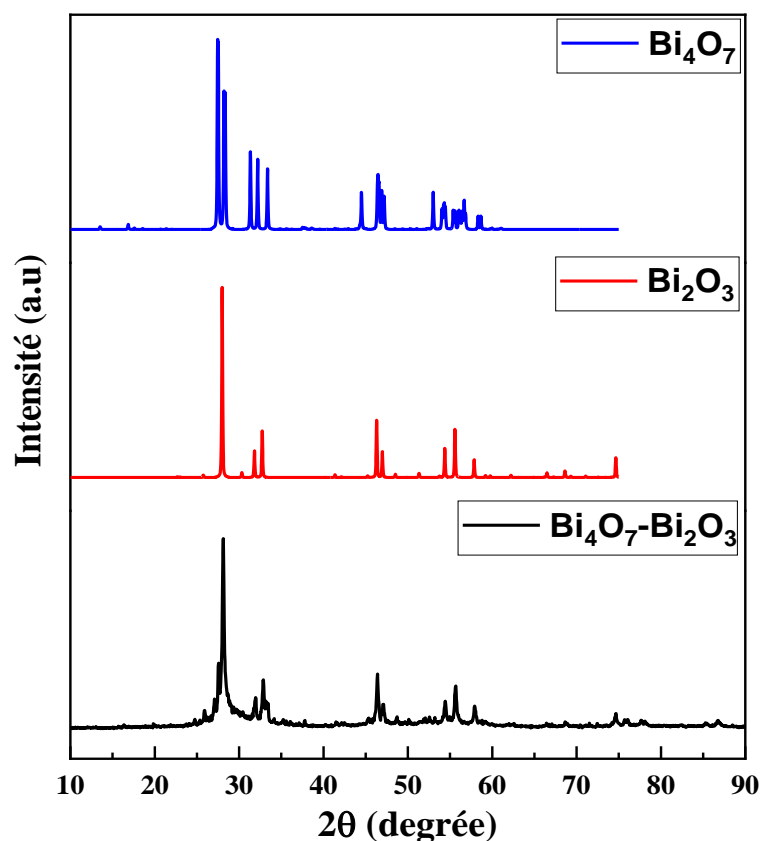


Figure IV.2- Diffractogrammes des RX de la poudre préparée.

La comparaison entre les valeurs 2θ observées de l'oxyde préparés et les fiches standard du ICDD à l'aide du logiciel X'pert highscore conduit à une correspondance remarquable, principale avec la phase du Bi_4O_7 à structure tétragonal tel qu'indiqué par la fiche ICSD 98-005-1778. De plus, il existe une phase secondaire de Bi_2O_3 appartient à structure monoclinique selon la fiche ICSD 00-065-4444. Cela conduit à la formation d'un système composite binaire, en particulier le système Bi_4O_7 - Bi_2O_3 (B4B2).

Les pics de diffraction du système Bi_4O_7 se manifestent aux angles de diffraction les plus intenses, à savoir 28.729° , 28.729° , $29,208^\circ$ et $31,341^\circ$. De même, les pics apparaissent à des angles correspondant

à la phase Bi_2O_3 , à savoir $29,190^\circ$, $46,305^\circ$, $54,380^\circ$ et $55,583^\circ$. Ces pics sont associés aux indices de Miller (hkl) de Bi_4O_7 et Bi_2O_3 , qui sont respectivement (0 2 0), (2 1 0), (1 0 2), (1 2 2) et (0 2 1), (2 2 2), (0 2 3), (2 4 1).

Amélioration de Rietveld du composite $\text{Bi}_4\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{O}_3$ en utilisant le logiciel High Score. Il montre qu'il contient principalement 63.1 % d'oxyde de Bi_4O_7 , et 36.9 % comme oxyde de Bismuth en phase secondaire.

En effectuant le raffinement de Rietveld sur le diffractogramme, les paramètres de maille du système composite binaire formé peuvent être calculés.

Tous les paramètres structuraux, y compris le volume, sont résumés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Paramètres structurels de l'oxyde synthétisé.

| Oxyde | système Cristallin | Paramètres de maille | | | | | | Volume de la maille (Å^3) |
|-------------------------|-----------------------|----------------------|--------|--------|--------------|-------------|--------------|---|
| | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) | |
| Bi_2O_3 | Tétraгонаle | 7.740573 | 7.7405 | 5.6332 | 90 | 90 | 90 | 328.9852 |
| Bi_4O_7 | Anorthique | 7.020784 | 6.0797 | 7.8842 | 75.261 | 93.968 | 79.138 | 304.241 |

b. Taille moyenne des cristallites

En suivant la position de raie la plus intense à $29,190^\circ$ (0 2 1) de Bi_2O_3 et celle de Bi_4O_7 à $(28,729^\circ)$ (0 2 0) et en appliquant la relation de Scherrer :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

D'où :

D : taille moyenne des cristallites en (nm)

λ : longueur d'onde de la radiation CuK_α (1.54Å)

β : Largeur à mi- hauteur en (rad) FWHM (Full Width at Half Maximum).

θ : angle de diffraction.

La figure IV.3 montre la position 2θ (°) des raies les plus intenses: $29,190^\circ$ et $28,729^\circ$, le tableau IV.3 présente la taille moyenne des cristallites de l'oxyde synthétisé.

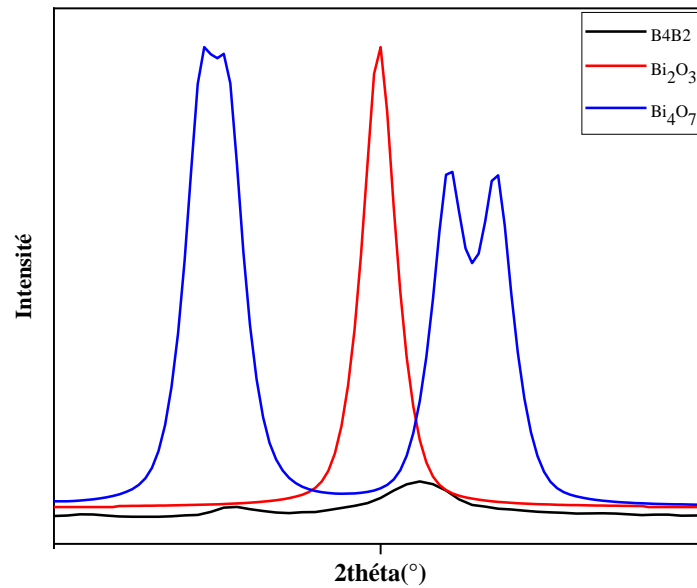


Figure IV.3 - Evolution de la position des pics de Bi_4O_7 , Bi_2O_3 et B4B2.

Tableau IV.3 - Taille moyenne des cristallites d'échantillon.

| Oxydes | Position de la raie la plus intense 2θ (°) | Largeur à mi-hauteur H (rad) | Taille des cristallites (nm) | Taille moyenne des cristallites (nm) |
|-------------------------|---|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Bi_2O_3 | 29.190 | 0.1920 | 44.6 | 52.45 |
| Bi_4O_7 | 28.729 | 0.1440 | 60.3 | |

IV.1.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre de transmission infrarouge (FTIR) a été réalisé sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier PerkinElmer VATR 2, dans la gamme $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Le spectre infrarouge relatif au oxyde obtenu après une calcination à 500°C / 2h est représenté sur la figure IV.4.

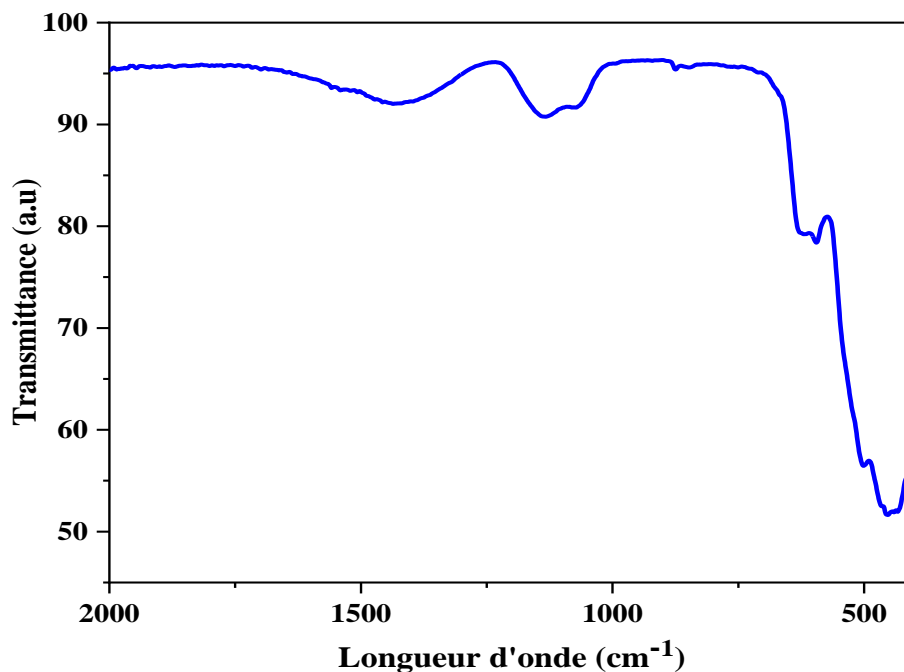


Figure IV.4 - Spectre FTIR d'échantillon de $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

L'analyse FTIR a été utilisée afin de déterminer les vibrations principales détectées dans les groupes fonctionnels du composé, comme le montre la figure IV.4. Grâce à la mise en œuvre de la spectroscopie infrarouge, les modes vibratoires relatifs à la liaison métal-oxygène qui se situent entre 800 et 400 cm^{-1} . Plus précisément, le mode vibratoire d'étirement de l'unité octaédrique BiO_6 de Bi_2O_3 a été observé aux alentours de 494 cm^{-1} . En outre, il a été noté que la bande à proximité de 850 cm^{-1} correspondait aux deux vibrations de liaison Bi-O présentes dans les unités tétraédriques de cet oxyde. De plus, une vibration de déformation entre ces unités à travers la liaison $\text{BiO}_3\text{-O-BiO}_3$ a également été observée [1]. De plus, le pic à environ 1425 cm^{-1} a été identifié comme étant le mouvement asymétrique des nitrates (NO_3). Enfin, la paire de bandes positionnées autour de 1132 et 1067 cm^{-1} s'est révélée responsable de l'étirement C-O résultant des résidus de l'acide citrique.

IV.1.2.3. Analyse microstructurale des oxydes MEB

La morphologie de la surface a été étudiée au microscope électronique à balayage Quanta SEM Prisma E de Thermo Scientific. La composition élémentaire a été identifiée à l'aide d'un analyseur de rayons X à dispersion d'énergie (EDAX) connecté au MEB.

Afin d'étudier la morphologie de l'oxyde binaire, les images MEB sont présentées dans la figure IV.5. Les figures de MEB ont présenté une morphologie irrégulière en forme de bâtonnet de Bi_4O_7 , ce qui est en accord avec le rapport de [2], par contre les particules de Bi_2O_3 ont des particules sphériques ce qui a été confirmé par wang et al [3].

En plus du MEB, une analyse par spectroscopie X à dispersion d'énergie a été réalisée pour valider la synthèse des nanoparticules (NPs).

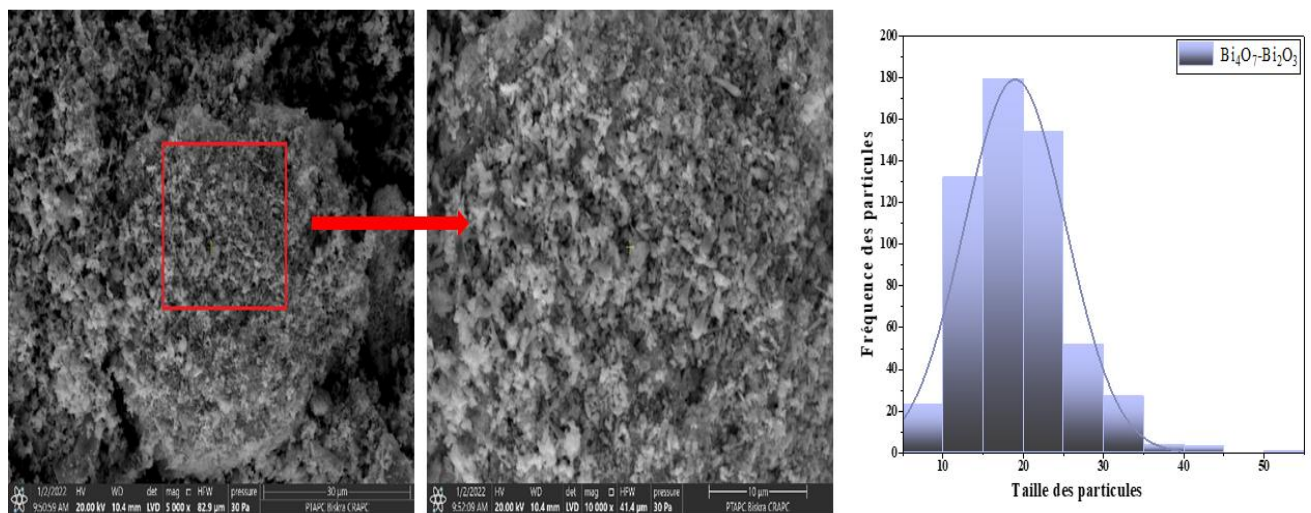


Figure IV.5 - Micrographes et histogramme de la taille des particules pour $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Le spectre EDS révèle la présence des atomes Bi et de O dans la nanostructure composite synthétisée, avec des pourcentages différents. Les pourcentages de 89,67 % et 10,33 % sont respectivement liés au Bi et au O. Les détails du spectre EDS (pourcentage d'abondance des éléments dans le composite) des valeurs de NPs mesurées en pourcentage de poids sont énumérés dans le tableau inclus dans la **Figure IV.6**

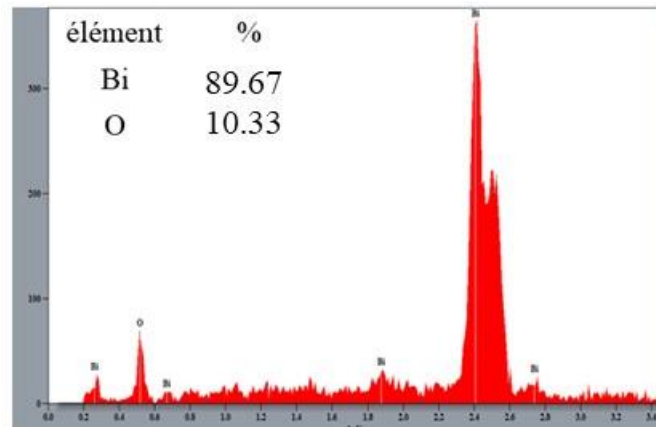


Figure IV.6 - Spectre EDS de l'échantillon préparé.

IV.1.2.4. Analyse par spectroscopie de réflectance diffuse

Un spectrophotomètre UV-VIS Carry 60 a été utilisé pour mesurer la bande interdite optique (E_g) en utilisant les spectres de réflectance diffuse UV-VIS de l'échantillon synthétisé.

Dans le cas d'un solide semi-conducteur, la spectroscopie UV-vis permet de calculer la bande interdite (E_g), c'est-à-dire l'énergie minimale nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB), même pendant le processus électronique qui se produit dans le matériau à la suite de l'interaction avec la lumière [4].

La figure IV.7 montre le spectre de réflectance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) pour l'échantillon tel qu'il a été préparé dans la gamme 200-800 nm.

En utilisant la fonction KM, la valeur E_g est déterminée en extrapolant la partie linéaire du tracé relatif à la fonction Kubelka-Munk en fonction de la longueur d'onde. $(\alpha h\nu)^2$ (fonction Kubelka-Munk) en fonction de $h\nu$ à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (spectre de conversion de Kubelka-Munk) [5].

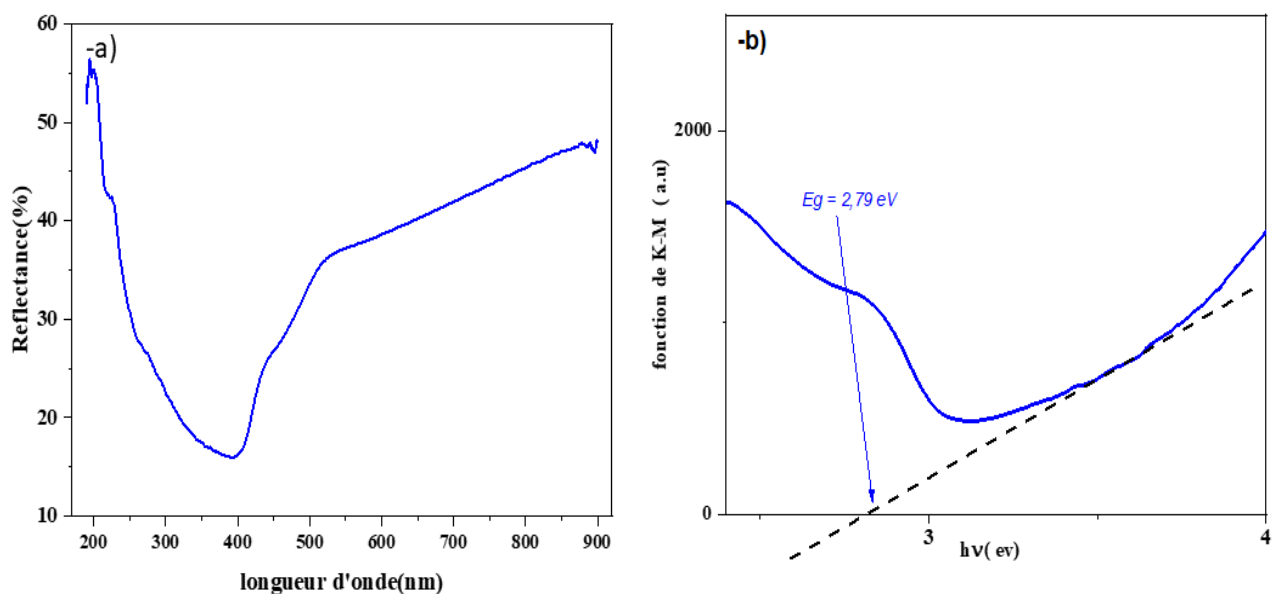


Figure IV.7 - (a) spectres de réflectance UV-visible, (b) graphique pour l'estimation du gap optique.

Les propriétés optiques de B4B2, ont été étudiées par SRD UV-vis, et les résultats sont présentés dans la figure IV.7 ou le composé synthétisé présente un bord de bande très large d'absorption à environ 500 nm, indiquant une bonne capacité d'absorption dans la région visible. Par conséquent, Bi4B2 peut faire preuve d'une excellente utilisation de l'énergie solaire, ce qui est conforme aux rapports de la littérature [6].

Selon la formule de Kubelka-Munk [7], la bande directe est de 2,79 eV, cette valeur fait que l'oxyde absorbe plus de lumière visible, par conséquent, augmentant le taux de dégradation.

En prenant par considération les énergies de la bande interdite de Bi₄O₇ et Bi₂O₃ sont estimées à 1,90 eV et 2,82 eV, respectivement selon les travaux de Cui et al [8], Jia et al [9].

IV.1.2.5. BET

La surface spécifique (SBET) de l'oxyde préparé a été obtenue à l'aide d'un appareil Micrométrique ASAP 2020 Plus 2.00. L'échantillon a été préalablement soumis à un dégazage pendant une nuit à 140°C. En utilisant l'approche BET sur l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote. La méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a été utilisée pour mesurer la distribution de la taille des pores de l'échantillon (diamètre et volume des pores).

Tableau IV.4 - Surface spécifique et taille moyenne des pores des oxydes synthétisés.

| Oxyde | BET (m ² /g) | diamètre moyen des pores (nm) | Taille moyenne des particules (nm) |
|--|-------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Bi ₄ O ₇ -Bi ₂ O ₃ | 10.1226 | 1.9390 | 1.652 |

Le tableau IV.4 résume les propriétés texturales de base des échantillons, où on trouve que la surface spécifique de l'oxyde binaire préparée est S_{BET} 10.1226 m²/g. Le diamètre moyen des pores ainsi que la taille moyenne des particules déterminée à partir de l'isotherme en utilisant l'approche BJH, indiquant que cet échantillon a été classé comme matériau de structure microporeuse avec des diamètres de pores variant de <2 nm [10].

Partie 2 : Application photocatalytique et antioxydante.

IV.2.1. Détermination de l'activité photocatalytique :

Dans cette étude, le Rhodamine B a été choisi comme modèle de contaminant des eaux usées dans une solution aqueuse sous irradiations solaire et artificielle pour évaluer l'efficacité photocatalytique de l'oxyde synthétisé. Le processus photocatalytique a été effectué avec succès dans le photoréacteur fait maison équipé de (4*4 w) lampes VIS-LED comme source de rayonnement visible. Le protocole expérimental ainsi le home-made photoréacteur est bien détaillé au chapitre III et chapitre II (II.3.1.) respectivement.

Les courbes de dégradation du B4B2, au cours du processus de photocatalyse à la lumière du soleil et artificielle sont illustrées sur la Figure IV.8

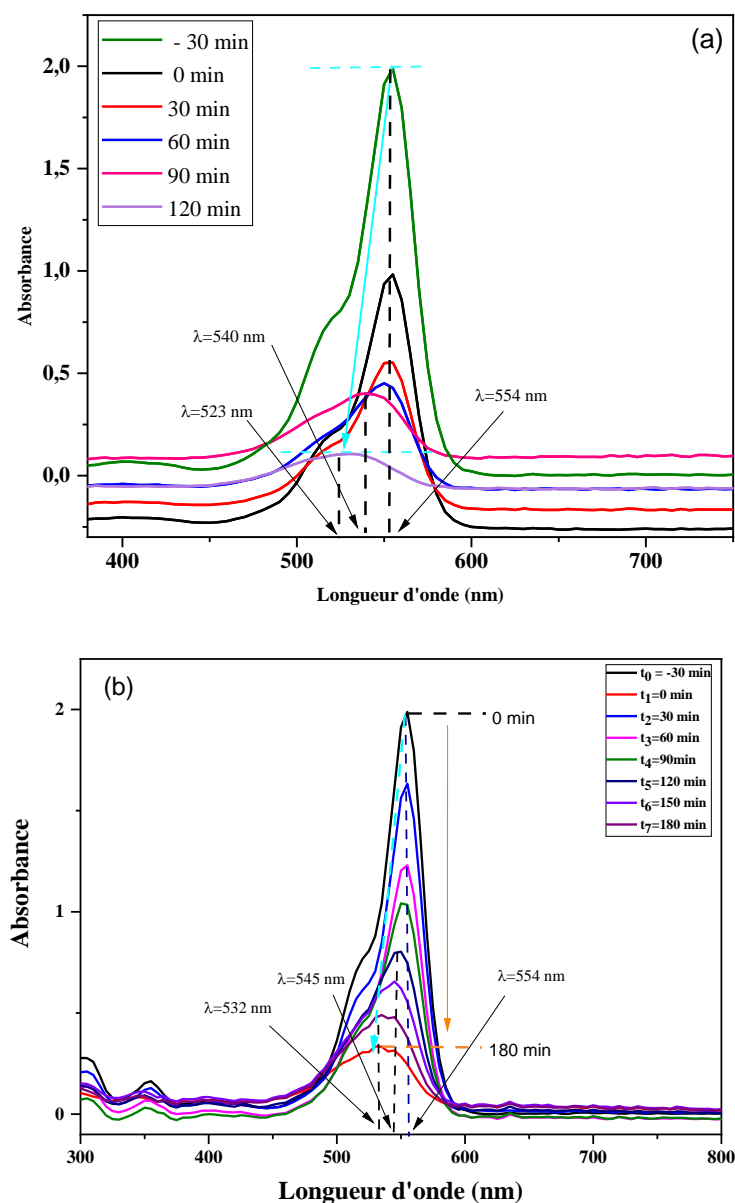


Figure IV.8 - Les spectres d'absorption du RhB par NPs préparés sous énergie visible pour différents temps (a- solaire, b- artificiel).

De façon notable, le taux de dégradation a été observé à 94,41 et 83,10 %, sous irradiation solaire et artificiel à la fin de 120 et 180 min respectivement.

De plus, à mesure que la durée de la photocatalyse augmentait, le pic d'absorption du colorant RhB s'est progressivement déplacé vers des longueurs d'onde plus courtes. Plus précisément, au bout de 180 minutes, le pic a atteint une hauteur de 532 nm pour le spectre de la dégradation de RhB sous lumière artificielle, tandis que pour le spectre de dégradation de la lumière solaire, il s'est étendu jusqu'à 523 nm. Simultanément, l'intensité du pic d'absorption à 554 nm, correspondant au colorant RhB, a diminué progressivement. Ce déplacement vers des longueurs d'onde plus courtes dans le pic d'absorption est attribué au mécanisme séquentiel de dééthylolation au cours du processus de dégradation [11], [12], [13].

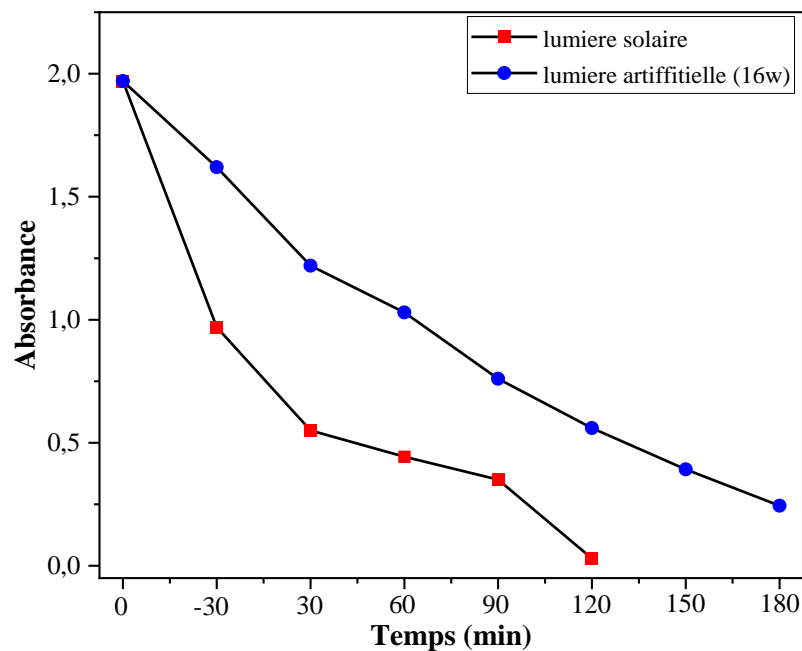


Figure IV.9 - l'évaluation de l'absorbance de RhB en fonction du temps d'irradiation.

En outre, la figure montre que l'oxyde binaire avec lumière solaire présentait des rendements de dégradation plus élevés qu'avec la lumière artificielle. La dégradation du RhB se produit soit par des mécanismes de N-déméthylation, soit par des mécanismes de destruction de la structure chromophore. Bien que la décoloration se produise rapidement après la destruction des chromophores, le processus progressif de déméthylation empêche le RhB de se dégrader complètement ou de subir un changement de couleur [14] (cette partie est bien détaillé dans le chapitre II partie II.3.1.2.).

IV.2.1.2. Recyclage de photocatalyseur

Afin d'étudier les caractéristiques durables et le potentiel d'utilisation répétitive des nanoparticules de B4B2, une séquence d'expériences de recyclage impliquant la dégradation du RhB a été menée selon des paramètres expérimentaux cohérents. Après l'achèvement de chaque opération photocatalytique, le photocatalyseur a été soumis à une procédure complète de centrifugation et de lavage. Ce processus méticuleux impliquait l'utilisation séquentielle d'eau distillée, suivie d'éthanol et d'acétone, garantissant l'élimination complète de toute substance persistante des nanoparticules.

L'objectif principal de ce protocole rigoureux était d'amorcer correctement le photocatalyseur pour les cycles photocatalytiques suivants. Par la suite, la deuxième phase des évaluations du recyclage a été lancée dans des circonstances identiques, en maintenant une concentration de photocatalyseur uniforme (1 mg/1 ml), une durée d'irradiation équivalente et une exposition à la lumière naturelle du soleil et artificielle.

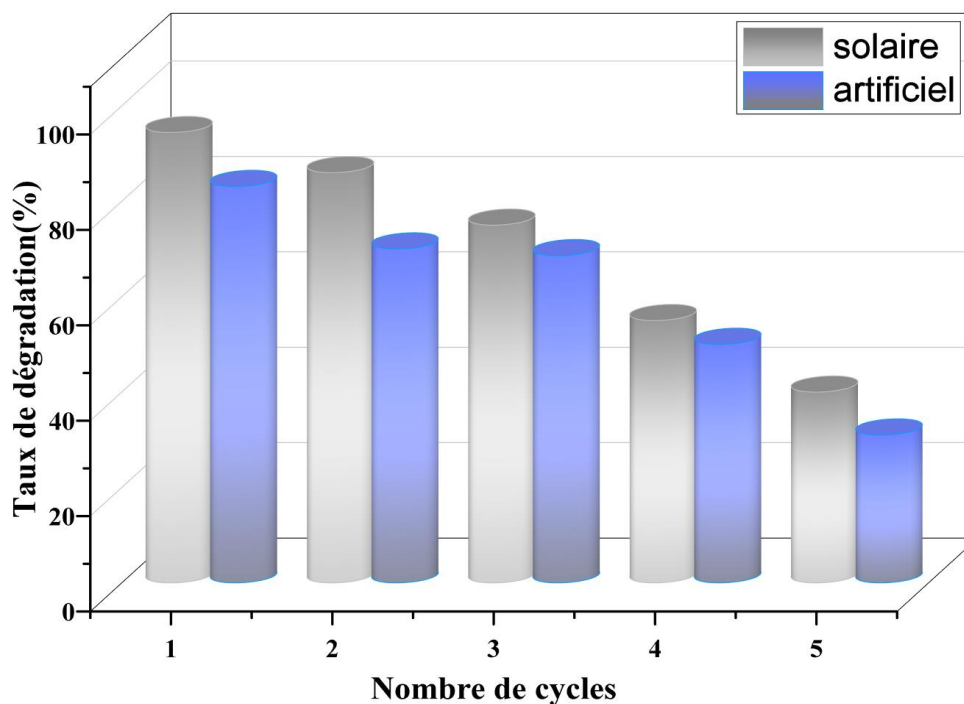


Figure IV.10- Cycles de RhB.

Après cinq cycles catalytiques, la photo-efficacité de B4B2 a été réduite de 94,41 % à 40 % dans la lumière solaire et de 83,10 % à 31 % dans la lumière artificielle.

IV.2.2. Détermination de l'activité antioxydante :

L'évaluation de l'efficacité antioxydante des nanoparticules de $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$ synthétisés, on utilise la méthode de combinaison DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl), telle que décrite avec précision en chapitre III.

Le test de piégeage du radical DPPH est considéré comme l'un des plus répandus et prometteurs techniques d'évaluation du potentiel antioxydant des matériaux. Après avoir Solution de DPPH sous l'obscurité, il n'y avait aucun changement de couleur aussi bien que l'intensité d'absorption à 517 nm qui ont confirmé la stabilité de la solution de DPPH pendant l'expérience. La couleur de DPPH de la solution passe progressivement du violet profond au jaune pâle en présence de NPs de $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Le pourcentage d'inhibition augmente de 39,03% à 82% avec l'augmentation de la concentration de l'agent antioxydant de 1 à 5 mg/ml respectivement ces valeurs peuvent être pris en compte dans la comparaison avec celle de l'acide ascorbique.

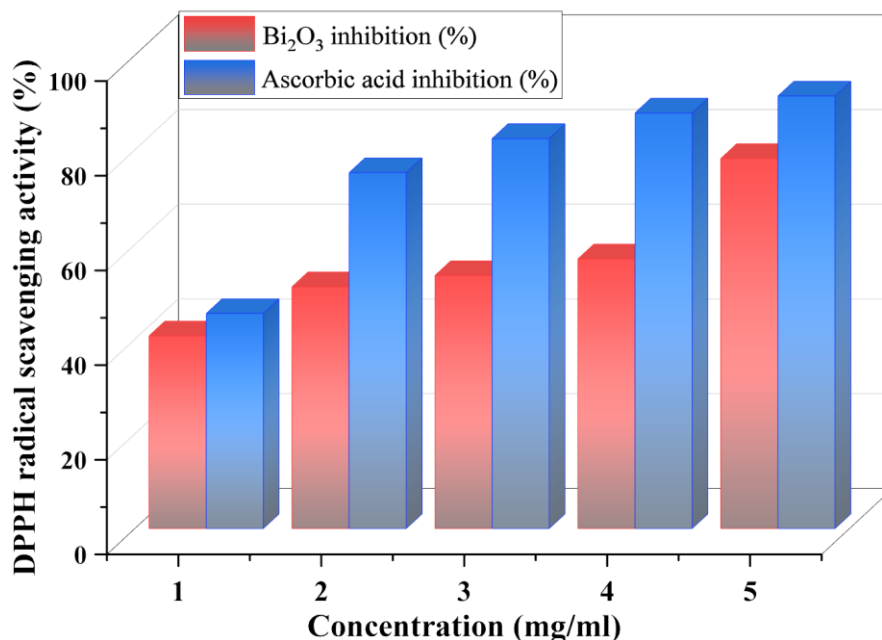


Figure IV.11- Activité de piégeage du radical DPPH du $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et de l'acide ascorbique.

Avec le temps, l'intensité maximale à 517 nm diminue graduellement (Figure IV.11). Cette diminution de l'intensité fournit la preuve directe de la capacité de piégeage des radicaux libres des NPs. Dans l'étude actuelles, La capacité de piégeage des radicaux DPPH des poudres de $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (5 mg/mL) a atteint 73,36 % en 60 min. Avec augmentation de la concentration de l'oxyde binaire, l'intensité maximale a diminué à un rythme plus rapide (Figure IV.12).

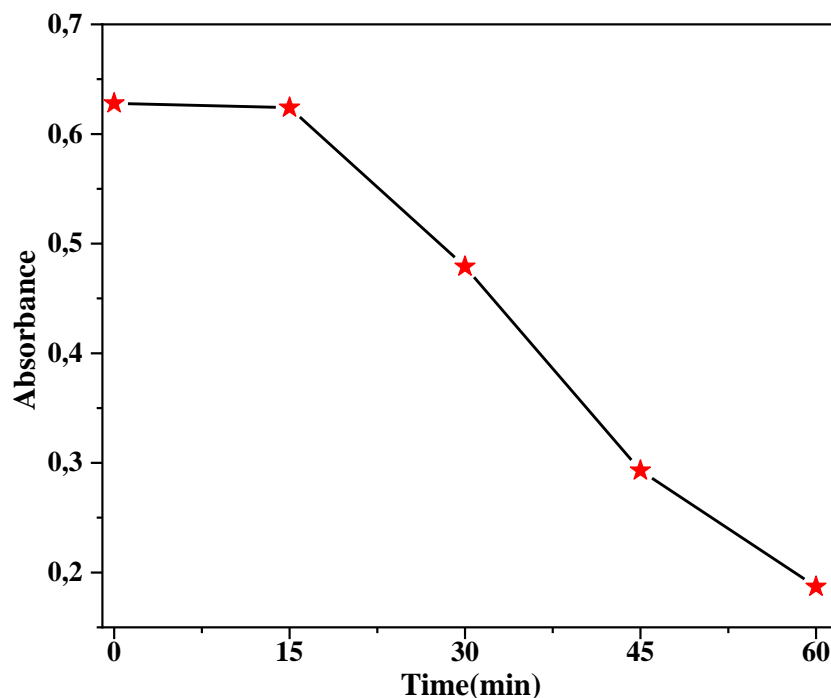


Figure VI.12- L'activité antioxydante de $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3$ par un test de piégeage des radicaux de DPPH à différents intervalles de temps.

Une analyse de régression linéaire est réalisée pour déterminer la valeur CI_{50} de l'échantillon. En outre, les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux de l'acide ascorbique, qui sont fournis à des concentrations de 1, 2, 3, 4 et 5 mg.

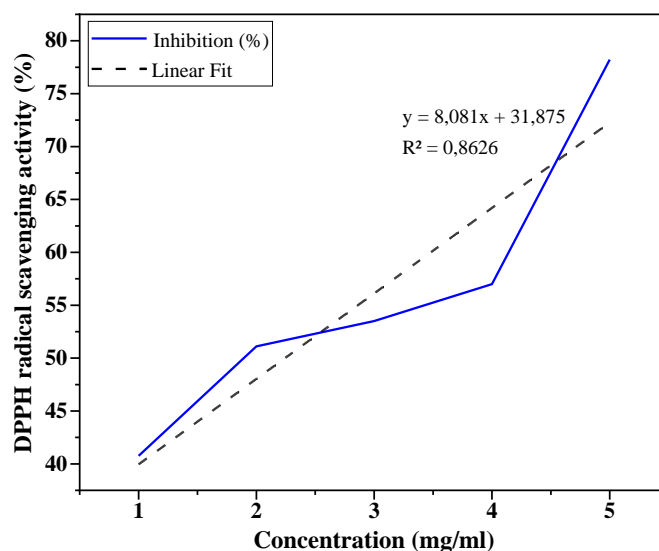


Figure IV.13- Régression linéaire pour déterminer la valeur IC_{50} de l'échantillon.

La valeur CI_{50} calculée pour le potentiel de piégeage des radicaux DPPH des nanopoudres de l'oxyde de Bismuth synthétisé de 2.52 mg/ml. En nanoforme, l'oxyde de Bismuth avec ces phases portant l'antioxydant unique propriétés résultant de la cinétique et de la thermodynamique des processus redox se produisant à la surface des nanoparticules [15].

Conclusion

Une méthode de sol gel a permis de produire avec succès un oxyde composite $\text{Bi}_4\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (B4B2) pour la dégradation photocatalytique du colorant Rhodamine B sous lumière visible (solaire et artificielle) et l'activité antioxydante. Selon la caractérisation XRD la formation d'un CCU composite binaire a été obtenue à 500 °C dans des systèmes tétragonale et triclinique avec 44.6 et 60.3 nm de taille de cristallites pour Bi_2O_3 et Bi_4O_7 respectivement. L'analyse SEM de la morphologie de l'échantillon montre de grands agglomérats avec des formes de particules bâtonnets et sphériques de Bi_4O_7 et Bi_2O_3 . L'activité photocatalytique de l'oxyde préparé a été testée en dégradant le RhB sous des lampes visible (lumière artificielle) de pendant 180 min où un taux de dégradation de 83,10 % et de 94,41 % dans la lumière solaire ont été obtenus. Le taux d'élimination a diminué de 94,41 % à 40 % dans la lumière solaire et de 83,10 % à 31 % dans la lumière artificielle après cinq cycles en utilisant la même procédure après chaque cycle, sans oublier que le RhB est classé parmi les colorants les plus difficiles à dégrader. La valeur CI50 calculée pour le potentiel de piégeage des radicaux DPPH des nanopoudres de l'oxyde synthétisé de 2.52 mg/ml.

Références

- [1] Mazouzi, D. E., Djani, F., Soukeur, A., Bouchal, W., Manseri, A., Derkaoui, K., ... & Kaci, M. M. (2024). Auto-combustion designed BiFeO₃/Bi₂O₃ photocatalyst for improved photodegradation of nitrobenzene under visible light and sunlight irradiation. *Surfaces and Interfaces*, 44, 103581.
- [2] Sun, M., Wang, Y., Shao, Y., He, Y., Zeng, Q., Liang, H., ... et Du, B. (2017). Fabrication d'un nouveau photocatalyseur à hétérojonction g-C₃N₄/Bi₄O₇ de schéma Z avec une activité améliorée induite par la lumière visible envers les polluants organiques. *Journal de la science des colloïdes et des interfaces*, 501, 123-132.
- [3] Wang, L., Li, H., Zhang, S., Long, Y., Li, L., Zheng, Z., ... & Jiang, F. (2020). One-step synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂O₃/Bi₁₂TiO₂₀ spherical ternary heterojunctions with enhanced photocatalytic properties via sol-gel method. *Solid State Sciences*, 100, 106098.
- [4] Khraisheh, M., Khazndar, A. et Al-Ghouti, MA (2015). Conversion photocatalytique du CO₂ en oxyde métallique induite par la lumière visible. *Revue internationale de recherche énergétique*, 39 (8), 1142-1152.
- [5] Jaidee, W., Maneerat, W., Andersen, RJ, Patrick, BO, Pyne, SG et Laphookhieo, S. (2018). Néolignanes antioxydants issus des rameaux et des feuilles de *Mitrephora wangii* HU. *Fitoterapia*, 130, 219-224.
- [6] Zhao, Y., Dang, P., Gao, Y., Li, Y., Xie, H. et Yang, C. (2022). Peroxymonosulfate activé composite Co₃O₄/Bi₄O₇/Bi₂O₃ à double schéma Z pour dégrader efficacement la tétracycline sous la lumière visible. *Science de l'environnement et recherche sur la pollution*, 29 (52), 79184-79198.
- [7] Huang, S. T., Jiang, Y. R., Chou, S. Y., Dai, Y. M., & Chen, C. C. (2014). Synthesis, characterization, photocatalytic activity of visible-light-responsive photocatalysts BiOxCl_y/BiOmBr_n by controlled hydrothermal method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 391, 105-120.
- [8] Cui, Y., Zheng, J., Zhu, Z., Hu, C., & Liu, B. (2023). Preparation and application of Bi₄O₇/Cu-BiOCl heterojunction photocatalyst for photocatalytic degradation of tetracycline under visible light. *Journal of Molecular Structure*, 1274, 134486.
- [9] Jia, Y., Li, S., Ma, H., Gao, J., Zhu, G., Zhang, F., ... & Liu, C. (2020). Oxygen vacancy rich Bi₂O₄-Bi₄O₇-BiO_{2-x} composites for UV-vis-NIR activated high efficient photocatalytic degradation of bisphenol A. *Journal of hazardous materials*, 382, 121121.
- [10] Yurdakal, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellardita, M., & Palmisano, G. (2019). (Photo) catalyst characterization techniques: adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. In *Heterogeneous photocatalysis* (pp. 87-152). Elsevier.
- [11] Dirany, N. (2017). Elaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation (Doctoral dissertation, Université de Toulon).
- [12] Li, X., & Ye, J. (2007). Photocatalytic degradation of rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃/fumed SiO₂ composite under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(35), 13109-13116.
- [13] Qu, P., Zhao, J., Shen, T., & Hidaka, H. (1998). TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 129(2-3), 257-268.
- [14] D. Kaur, V. Bagga, N. Behera, B. Thakral, A. Asija, J. Kaur, S. Kaur, SnSe/SnO₂ nanocomposites: novel material for photocatalytic degradation of industrial waste dyes, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2 (2019) 763–776.
- [15] Korsvik, C., Patil, S., Seal, S., & Self, W. T. (2007). Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles. *Chemical communications*, (10), 1056-1058.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail est divisé en deux parties pour but de proposer des nouveaux matériaux photocatalyseurs, agents antioxydants et antibactériens à haute performance.

Dans la première partie les poudres d'oxyde pérovskite $X\% \text{ Bi} - \text{BaBiO}_3$ où $x = 0, 5, 10, 15, \text{ et } 20\%$ sont synthétisés par la méthode sol-gel citrate. La calcination sous 900°C , pendant 5 heures a permis l'obtention de la phase $\text{BaBiO}_3 - \text{BaCO}_3$.

La caractérisation :

Par traitement thermique ATG montre que les poudres ont subi 4 pertes de masse au cours de chauffage de RT à 1000°C avec une perte de masse totale de $37,5\%$ ($14,40\text{mg}$) et $30,64\%$ ($13,73\text{mg}$) pour les échantillons $0\% \text{ Bi} - \text{BBO}$ et $20\% \text{ Bi} - \text{BBO}$, respectivement avec une température de calcination de 900°C .

Par DRX nous a permis d'identifier la phase pérovskite BaBiO_3 pour la série des composés ($x = 0, 5, 10, 15, \text{ et } 20\%$) plus la présence de la phase secondaire BaCO_3 , le résultat conduit à la formation d'un composite binaire $\text{BaBiO}_3 - \text{BaCO}_3$.

Le taux de BaCO_3 formé augmente avec l'augmentation de l'excès de Bi ajouté au BaBiO_3 .

Le volume des mailles théoriques décroissantes en fonction du taux du Bi ajouté en excès.

Par spectroscopie infrarouge peut identifier l'apparition de deux bandes caractéristiques pour tous les composés vers 1420 cm^{-1} une bande de la liaison C-O des carbonates dans la structure de BaCO_3 et confirmé déjà par DRX. Vers 850 et 459 cm^{-1} et 824 cm^{-1} deux bandes caractéristiques attribuées aux vibrations de déformation des octaèdres BO_6 (Bi-O-Bi), et les tétraèdres BO_3 de la liaison Bi-O des vibrations d'élongation, respectivement. Tandis que la bande trouvée autour de 690 cm^{-1} est due à la liaison Ba-O.

La microscopie électronique à balayage montre qu'une structure agglomérée qui peut être due à la méthode de synthèse avec des formes de particules uniformes avec des surfaces hétérogènes peut être dû à l'existence de Bi dans les échantillons.

La technique de BET, montre que la surface spécifique de l'échantillon préparé de $0\% \text{ Bi} - \text{BaBiO}_3$ est de $0,1108\text{ m}^2/\text{g}$ et cette valeur augmente avec l'augmentation du taux de Bi jusqu'à $1,2853\text{ m}^2/\text{g}$ pour $0\% \text{ Bi} - \text{BaBiO}_3$. La taille des pores comprise entre $0,3643$ et $1,8213\text{ nm}$ montre que le composite binaire $\text{BaBiO}_3 - \text{BaCO}_3$ appartient des matériaux microporeux (2nm).

La spectrophotométrie UV-visible DRS a été réalisée afin d'évaluer les caractéristiques optiques des échantillons où une bande vers 600 nm indique l'activité photocatalytique de les poudres préparées dans la lumière visible. Les énergies des bandes interdites étant situées dans la plage de $3,55$ et $3,46\text{ eV}$ ces grandes valeurs peuvent être attribuées à la présence de BaCO_3 .

L'activité photocatalytique des oxydes synthétisés est évaluée en utilisant le RhB comme colorant contaminant sous lumière solaire où le taux de dégradation est compris entre 59 et 73% .

Curieusement, le taux de photodégradation le plus élevé a été observé dans le cas de l'échantillon 15 % Bi-BBO. Concernant le recyclage de BBO, les oxydes préparés ont montré une stabilité après 3 cycles.

Une activité antibactérienne des oxydes de BBO-BCO contre les bactéries gram-positives et gram-négatives, l'activité antibactérienne la plus élevée étant observée contre *S. aureus* (96,23 %)

Le pouvoir antioxydant des poudres préparés est de 96 % avec un CI50 de 2.500 mg/ml pour 10% Bi-BaBiO₃.

Dans la deuxième partie la poudre d'oxyde Bi₂O₃ a été synthétisée par la méthode sol-gel citrate. La calcination sous 500°C, pendant 2 heures a permis l'obtention de la phase Bi₄O₇-Bi₂O₃.

La caractérisation :

Par DRX nous avons permis d'identifier le composé binaire Bi₄O₇-Bi₂O₃ dans des systèmes tétragonale et triclinique avec 44.6 et 60.3 nm de taille de cristallites pour Bi₂O₃ et Bi₄O₇ respectivement.

Par spectroscopie infrarouge peut identifier l'apparition de deux bandes caractéristiques Vers 494 cm⁻¹, 850 cm⁻¹ deux bandes caractéristiques attribuées aux vibrations d'étirement de l'unité octaédrique BiO₆ de Bi₂O₃, aux deux vibrations de liaison Bi-O présentes dans les unités tétraédriques de cet oxyde et une vibration de déformation entre ces unités à travers la liaison BiO₃-O-BiO₃, respectivement.

La microscopie électronique à balayage montre qu'une structure agglomérée qui peut être due à la méthode de synthèse avec des formes de particules bâtonnets et sphériques de Bi₄O₇ et Bi₂O₃.

La technique de BET, montre que la surface spécifique de l'échantillon préparé est de 10.1226 g/m². La taille des pores de 1.652 nm montre que le composite binaire B4B2 appartient des matériaux microporeux (2nm).

La spectrophotométrie UV-visible DRS a été réalisée afin d'évaluer les caractéristiques optiques des échantillons où une bande vers 500 nm indique l'activité photocatalytique de la poudre préparée dans la lumière visible. L'énergie de bande interdite 2.79 eV.

L'activité photocatalytique des oxydes synthétisés est évaluée en utilisant le RhB comme colorant contaminant sous lumière solaire et artificielle où le taux de dégradation est 94 et 83% pendant 120 et 180 min respectivement. Concernant le recyclage de B4B2, les oxydes préparés ont montré une stabilité après 5 cycles.

Le pouvoir antioxydant de la poudre préparé est de 73.36 % avec un CI 50 de 2.52 mg/ml

Perspectives

On peut enrichir ce travail par étude approfondie en :

- Étudiant la présence des différents états d'oxydation de Bi existantes par XPS
- Déterminer les tests de cytotoxicité des oxydes synthétisés.
- Déterminer les tests de scavenger.
- Effectuer d'autres applications Biologiques.