

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de

La Recherche Scientifique

Université Mohammed Seddik Ben Yahia-jijel



Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Filière : Science de la matière

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

**Elaboration de matériaux composites en objet de traitement de
la pollution des eaux par photo-catalyse**

Soutenue publiquement le 18/07/2021

Présenté par :

Sayoud Halima

Boudebah Insaf

Devant le jury composé de :

Présidente : Dr. Boutal Naima

MCB

Université de Jijel

Examineur : Mr. Telmani Khalid

MAA

Université de Jijel

Encadreur : Dr. Lahmar Hicham

MCA

Université de Jijel

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos profondes gratitude, avant tout à Dieu le tout puissant qui nous donné le courage pour mener à terme ce modeste travail.

Nous remercions sincèrement notre encadreur **Dr : H. Lahmar** pour son soutien, son encouragement et sa confiance pour sonacceptation de mener ce travail et en nous apportant ses conseils afin de mieux maîtriser le sujet.

Nous ne saurons finir sans remercier tous les membres de jury : **Dr. Boutal Naima**, MCB à l'université de Jijel d'avoir de présider ce jury de ce mémoire, **Mr. Telmani Khalid**, MAA à l'université de Jijel d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Vous pouvez trouver ici une expression de notre respectueuse gratitude. en plus d'exprimer nos remerciements au professeur **Benamira Massoud** .

Enfin, un grand merci à nos parents, à tous nos professeurs du département de chimie.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A Mon **père** disparu trop tôt*

J'espéré que du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

*A Ma chère mère **Houria***

Qui m'a entouré d'amour, d'affection et qui fait tout pour ma réussite, que dieu la garde ;

*A mon chère frère **Youcef***

*A mes chers **sœurs** et leur maris*

*A mes chers **frères** et leurs femmes*

*A les enfants de ma famille : ma chérie **Khadija***

Vous êtes le plus beau cadeau de ma vie

A tous mes amies et ma famille

Halima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A Mon **père** disparu trop tôt*

J'espère que du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

*A Ma chère mère : **Nassira***

Pour son amour, et qu'elle m'a toujours accordé en témoignage de ma reconnaissance encre sa confiance, ses sacrifices et sa tendresse.

A mes chers frères et ma sœurs

Oussama , Anis , Aya

Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.

A tout membre de ma famille et mes amies

Insaf

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Chapitre (I) :Synthèse bibliographique

Figure .I.1 .Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles17

Figure.I.2. Principe général de la photo-catalyse hétérogène.....19

Chapitre (II): Théorie des semi-conducteurs

Figure. II.1. Résistivité des différents matériaux.....27

Figure.e II .2 . Bandes de valence et de conduction dans les différents matériaux29

Figure. II. 3.Fonction de Fermi à $T= 0$ K et à $T> 0$ K.....30

Figure.II.4. Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type p et n30

Figure. II.5. Génération d'électrons et des trous dans un semi-conducteur intrinsèque ...31

Figure.II. 6 . Semi-conducteur extrinsèque de type N et P33

Figure.II.7 . Interface semi-conducteur de type n électrolyte.....35

Figure.II.8. Longueurs caractéristiques pour un semi-conducteur.....37

Figure .II. 9 . Représentation d'un gap direct dans un semi-conducteur.....38

Figure .II .10. Représentation d'un gap indirect dans un semi-conducteur.....39

Figure.II.11.Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe, (b) indirecte.....41

Chapitre (III): Partie expérimentale

Figure. III.1. Dispositif de compression unie axiale.....49

Figure. III.2. Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.....50

Figure. III.3. Spectre DRX WO_3 53

Figure. III.4. Spectre DRX de Fe_2O_353

Figure .III.5. Spectre DRX de $MgCr_2O_4$ 54

Figure .III.6. Spectre infrarouge de Fe_2O_355

Figure .III.7. Spectre infrarouge de $MgCr_2O_4$55

Figure .III.8. Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$56

Figure .III.9. Variation de C-2 en fonction du potentiel de Fe_2O_3 dans à fréquence fixe (10 kHz) en milieu colorant (RP- 10 mg L⁻¹), vitesse de balayage 5 mVs⁻¹.....57

Liste des figures et des tableaux

Figure .III.10. Courbe Mott-Shottky (C-2-E) de MgCr2O4 dans la solution de travail à une fréquence de 10 kHz.....	57
Figure .III.11. Transition optique directe de Fe2O3 (n= 2).....	59
Figure. III.12. Transition optique directe de MgCr2O4 (n= 2).....	59
Figure. III.13. Schematic diagram of charge transfer between p-type Fe2O3 et n-type WO3: (a) before contact; (b) after formation of the p-n junction	61
Figure III.14. Cinétique d'adsorption de RP(10 mg/ L) en présence de Fe2O3/WO3...63	
Figure. III.15. Effet de la masse de jonction Fe2O3/WO3 sur le rendement de la photo-dégradation du RP.....	64
Figure. III.16. Effet de pH Fe2O3/WO3 sur le rendement de la photo-dégradation du RP.....	65
Figure .III.17. Réacteur de photo dégradation de rouge ponceau S sous lumière solaire.....	66
Figure. III.18. Réacteur de photo dégradation de vert de méthyle sous lumière solaire.....	66
Figure. III.19 . Cinétique de la photo-dégradation de RP (10 mg / L) en présence de Fe2O3/WO3.....	67
Figure .III.20. Cinétique de la photo-dégradation de VM (10 mg / L) en présence de MgCr2O4/SnO2	68

Liste des figures et des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre (I) : Synthèse bibliographique

Tableau. I.1. Principaux groupes chromophores et autochromes, classés par intensité croissante.....	7
Tableau. I.2. Classification des colorants	9
Tableau. I.3. les caractéristiques physico-chimiques de rouge ponceau S.....	10
Tableau. I.4. Caractéristiques physico-chimiques du VM.....	12
Tableau. I.5 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	15

Chapitre (II) : Théorie des semi-conducteurs

Tableau .1 Exemple de semi-conducteurs.....	28
--	----

Chapitre (III) : Partie expérimentale

Tableau III-1 . Température de frittage des oxydes utilisés.....	49
---	----

Nomenclature

Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
SC	Semi-conducteur	
BV	Bande de valence	eV
BC	Bande de conduction	eV
E_g	Bande interdite (Gap)	eV
E_a	Energie d'activation	eV
T	Température	K
t^+	Trou	
e^-	Electron	
DRX	Diffraction des rayons X	
β	Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (DRX)	Rad
θ	Angle de diffraction du pic le plus intense (DRX)	Rad
IR	Intra rouge	
D	Taille du cristallite	Nm
S_{sp}	Surface spécifique	m^2/g
R	Reflectance	
Λ	Longueur d'onde	Nm
H	Constante de Planck	J.s
C	Vitesse de la lumière	m/s
A	Coefficient d'absorption	cm^{-1}
Y	Nombre d'onde	cm^{-1}
ρ_{exp}	Densité expérimentale	
N	Nombre d'Avogadro	
M	Masse molaire	g/mol

Nomenclature

μ	Mobilité	m^2/Vs
N_0	Nombre total des porteurs de charge	sites/cm ³
N_A	Nombre effectif des porteurs de charge	sites/cm ³
K	Constante de Boltzmann	J.K ⁻¹
ε	Permittivité relative du matériau	
ε_0	Permittivité du vide	F/cm
K	Constante de vitesse de réaction de degré 1	s ⁻¹
C_m	Concentration massique	mg/L
I	Intensité du courant électrique	A
V_{eq}	Volume à l'équilibre	cm ³
R	Constante des gaz parfait	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
N	Nombre de moles	Mol
F	Constante de Faraday	Coulomb.mol ⁻¹
a_i	Activité de l'espèce déterminant le potentiel	
UV	Ultra violet	
σ	Conductivité électrique	(Ωcm) ⁻¹
V_{fb}	Potentiel de la bande plate	V

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre (I): Synthèse bibliographique	
I-1. Introduction	6
I-2. Colorants	6
I-3. les types des colorants	7
I-3-1. Colorants textiles	7
I-3-2. Colorants alimentaires	8
I-4. Classification des colorants	8
I-5. Toxicité des colorants.....	9
I-6. Utilisation et application des colorants	10
I-7. Rouge ponceau S	10
I-7-2. Toxicité.....	11
I-7-3. Utilisation	11
I-8. Vert de méthyle	11
I-8-1. Définition.....	11
I-8-2. Toxicité.....	12
I-8-3. Utilisation	13
I-9. Procédés de traitement des colorants.....	13
I-9-1. Méthodes physiques.....	13
I-9-1-1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux	13
I-9-2. Filtration sur membrane.....	13
I-9-3. Méthodes chimiques.....	14
I-9-3-1. Procédés classiques	14
I-9-3-2. Procédés d'oxydation avancée.....	15
I-10. Photo-catalyse.....	18
I-10-1. Principe de la photo-catalyse hétérogène.....	18
I-11. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photo-catalytique.....	19

Sommaire

I-11-1. Masse du photo-catalyseur.....	19
I-11-2. Concentration du polluant	20
I-11-3. Influence de la longueur d'onde	20
I-11-4. Influence de la température	20
I-11-5. Influence du flux lumineux.....	20
I-12. Domaines d'application de la photo-catalyse hétérogène.....	21
Références bibliographiques.....	22

Chapitre (II): Théorie des semi-conducteurs

II-1. Introduction	27
II-2. Semi-conducteurs	27
II-3. Conducteurs	28
II-4. Isolants	29
II-5. Niveau de Fermi	29
II-6. Mécanisme de conduction	31
II-6-1. Semi-conducteurs intrinsèques	31
II-6-2. Semi-conducteur extrinsèque	32
II-7. Potentiel de la bande plate	33
II-8. Phénomène de contact dans les semi-conducteur	34
II-8-1. Modèle énergétique conventionnel de l'interface semi-conducteur /électrolyte dans le noir	34
II-9. Comportement des semi-conducteur sous lumière	35
II-9-1. Photo électrochimie des semi-conducteurs.....	35
II-10. Notion sur le gap.....	38
II-10-1. Gap direct.....	38
II-10-2. Gap indirect.....	38
II-11. Etude optique d'un semi-conducteur.....	39
références bibliographiques	42

Sommaire

Chapitre (III): Partie expérimentale

III-1. Synthèse des oxydes	47
III-1-1. Produits chimiques utilisés	47
III-1-2. Préparation des semi-conducteurs et des jonctions	47
a) Synthèse de $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{WO}_3$	47
b) Synthèse de MgCr_2O_4	48
III-2. Préparation des pastilles	48
III-3. Préparation des électrodes de travail	50
III-4. Techniques de caractérisations utilisées	50
III-4-1. Analyses radio cristallographiques	50
III-4-2. Analyse par spectroscopie infra rouge	51
III-5. Mesures physiques	51
III-5-1. Détermination de la bande interdite (E_g)	51
III-6. Caractérisations électrochimiques	51
III-6-1. Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques	51
III-6-2. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)	52
III-7. Résultats et discussion	52
III-7-1. Analyse par diffraction des rayons x	52
III-7-2. Spectroscopie infrarouge	54
III-7-3. Mesure de la conductivité électrique	55
III-7-4. Mesures de capacités	56
III-8. Propriétés physiques	58
III-8-1. Détermination des propriétés optiques	58
III-9. Application	60
III-9-1. Réactions redox envisageables	60
a) Étude d'adsorption	62
b) Influence de la masse de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation	63
c) Influence de pH pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation de RP S	65
III-10. Photo dégradation de rouge ponceau S sous conditions optimisées	65
III-11. Photo dégradation de vert de méthyle	66

Sommaire

III-12. Spectres de dégradation des colorants rouge pinceau S et vert de méthyle.....	67
Références bibliographiques.....	69
Conclusion générale.....	71

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent.

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Introduction générale

de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques

Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite. Un électron passe de la bande de valence à la bande conduction, créant un site d'oxydation « trou » (t^+) et un site de réduction « électron » (e^-).

Les paires électron/trou (e^-/t^+) sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photo-catalytique par les trous ou une réduction par les électrons photo-excités.

La recombinaison des paires (e^-/t^+) est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9 %. Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photo-catalytique tel que le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux, l'utilisation de semi-conducteurs en hétérojonction avec des oxydes qui possèdent une bande de valence plus cathodique (dérives des sous/couches p) afin d'étendre le spectre d'absorption vers le visible ou encore l'addition dans le milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons « trou » pour protéger le matériau.

L'étude et la réalisation technique du procédé de dépollution de l'eau par photo-catalyse sont décrites ultérieurement dans les chapitres I à III.

Le **Chapitre I** est relatif à quelques généralités sur la pollution des eaux ; il expose les polluants, leur source de pollution, leur toxicité et les méthodes de traitement.

Le **Chapitre II** est un rappel des notions de base sur la physique des semi-conducteurs. Dans un premier temps, on a exposé les différents types de matériaux puis on a décrit la structure électronique des semi-conducteurs.

Le **Chapitre III** concerne les différentes méthodes de synthèse des matériaux utilisés dans la dépollution de l'eau par le processus photo-catalytique. Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Les caractéristiques physiques des matériaux synthétisés sont données de manière détaillée. Décrit l'application des

Introduction générale

matériaux synthétisés dans la dépollution de l'eau à savoir le rouge ponceau S et le vert de méthyle. Les différents paramètres influençant sur la photo-activité ont été optimisés.

Chapitre (I)

I.1. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1].

La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [2] (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an ; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

I.2. Colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés

peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant. Le tableau 1 résume les chromophores et autochromes habituels [4].

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [5].

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochrome</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3 Types des colorants

I.3.1. Colorants textiles

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo

lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [6].

I.3.2. Colorants alimentaires

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants [7].

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits ;
- Les liqueurs vertes, mauves, roses.
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs ;
- La siroperie et la limonaderie ;
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

I.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale.

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [8]
- La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome [9]

Le tableau regroupe les colorants selon les deux types de classification.

Tableau I.2. Classification des colorants

Classification chimique	classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques.
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants disperses

I.5.Toxicité des colorants

Depuis la moitié du 21ème siècle, les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinture de différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse.

Les travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants.

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants [9,10]. Par exemple, les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de la peau et de l'œil, des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [11,12].

I.6. Utilisation et application des colorants

Les colorants sont employés dans pratiquement tous les domaines : ils sont utilisés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques.

Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.) [13].

I.7. Rouge Ponceau S

I.7.1. Définition

Le rouge ponceau S, ou C.I. 27195 (nom systématique: sel de sodium de l'acide 3-hydroxy-4- (2-sulfo-4- [4-sulfophénylazo] phénylazo) -2,7-naphtalènedisulfonique est un sel de sodium d'un colorant diazo d'un rouge clair colorant, qui peut être utilisé pour préparer un colorant pour la détection rapide et réversible des bandes de protéines sur les membranes de nitrocellulose ou de polyfluorure de vinylidène (PVDF) (Western blot), ainsi que sur les membranes d'acétate de cellulose [14].

Tableau I.3. les caractéristiques physico-chimiques de rouge ponceau [15].

Nom	Rouge ponceau
Formule chimique	$C_{22}H_{16}N_4O_{13}S_4$
Structure	
Couleur	rouge-brunâtre
Absorption maximale	entre 480nm et 580nm

Odeur	légèrement perceptible
Masse molaire (g/mol)	760,57 g/mol
Solubilité dans l'eau	~ 10 g/l à 20 °C

I.7.2. Toxicité

Le rouge ponceau S est un matériau peut provoquer une irritation oculaire sévère provoquant une inflammation prononcée. Répété ou prolongé l'exposition à des irritants peut provoquer une conjunctivite. Le matériau peut provoquer une grave irritation cutanée après une exposition prolongée ou répétée et peut produire par contact avec la peau. rougeur, gonflement, production de vésicules, desquamation et épaissement de la peau. Des expositions répétées peuvent produire ulcération sévère [16].

I.7.3. Utilisation

Le rouge Ponceau est très facile d'emploi pour la coloration et détection des protéines mais peu sensible (limite de détection de 250 ng). Il a tendance à se décolorer avec le temps, surtout si exposé à la lumière. De plus, il n'est pas facile à photographier car le contraste entre les bandes colorées et le reste de la matrice serait difficile à l'sphotographie par la plupart des appareils électroniques de captage d'image (caméras ou "scanner"). Il est cependant facile à éliminer sur certaines matrice par simple exposition au NaOH et le buvardage peut alors être soumis à une immunodétection. De plus on rapporte souvent que ce colorant fonctionne plus ou moins bien avec les membranes de PVDF car on doit les réhydrater avant coloration[17].

I.8. Vert de méthyle

I.8.1. Définition

Le vert de méthyle (VM), vert solide, ou Methyl green est un triphénylméthane du groupe des rosanilines il dérive de l'hexaméthyl pararosanilin, sa formule moléculaire brute est $C_{26}H_{33}BrClN_3$ [18].

Tableau I.4. Caractéristiques physico-chimiques du VM [19].

Nom	Vert de méthyle
Formule chimique	$C_{26}H_{33}BrClN_3$
Structure	
Aspect	Cristaux verts
Absorption maximale	432 nm
Odeur	Inodore
Masse Molaire (g/mol)	458.47
Solubilité dans l'eau	60g/l dans l'eau à 20°C

I.8.2. Toxicité

En solution, il est toxique per os (par voie orale) et de manière moindre par contact (laver abondamment dans ce cas). Il tache facilement la peau et les vêtements [20].

I.8.3. Utilisation

Ce sont des colorants basiques ; ils n'existent qu'à l'état de sels car leurs bases sont incolores. Le vert de méthyle est un colorant basique progressif (cela signifie qu'on fait agir un colorant en solution faible durant une période assez longue sur les coupes.

Il suffit de surveiller la coloration et de l'arrêter à l'intensité voulue par lavage à l'eau.). Il colore les noyaux de manière très fine ; il faut toujours l'acidifier en solution à 1 % d'acide acétique, et l'employer en milieu neutre ou acide, car il est très sensible à l'action des alcalins. C'est un colorant important pour les tissus frais, non fixés, qui agit très rapidement sans sur coloration, et qui teinte les parties riches en oxygène de manière élective. La nucléine du noyau, notamment, est colorée en bleu. Cette coloration est assez fugace et ne résiste pas à l'alcool.

En histologie, il est très utile pour colorer les acides nucléiques et certaines enclaves cytoplasmiques ; il colore aussi la soie, le mucus et le cartilage [21].

I.9. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques

I.9.1. Méthodes physiques

a) Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [22].

I.9.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique

est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse.

La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» .

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [23] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

I.9.3.Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue les :

- Procédés classiques d'oxydation chimique
- Procédés d'oxydation avancée

I.9.4. Procédés classiques

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont [24] :

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme ;

- O₂ : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi ;

- H₂O₂ : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques ;

- O₃ : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

I.9.5. Procèdes d'oxydation avancée

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour Advanced Oxidation Process). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles •OH. En effet, le radical •OH ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25 °C) ou l'ozone O₃ ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25 °C).

Le tableau I-5 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25 °C).

Tableau I.5 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [33].

Oxydant d'oxydation (V/ESH)	Potentiel
$\cdot\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$ [25].

Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la Figure I-1.

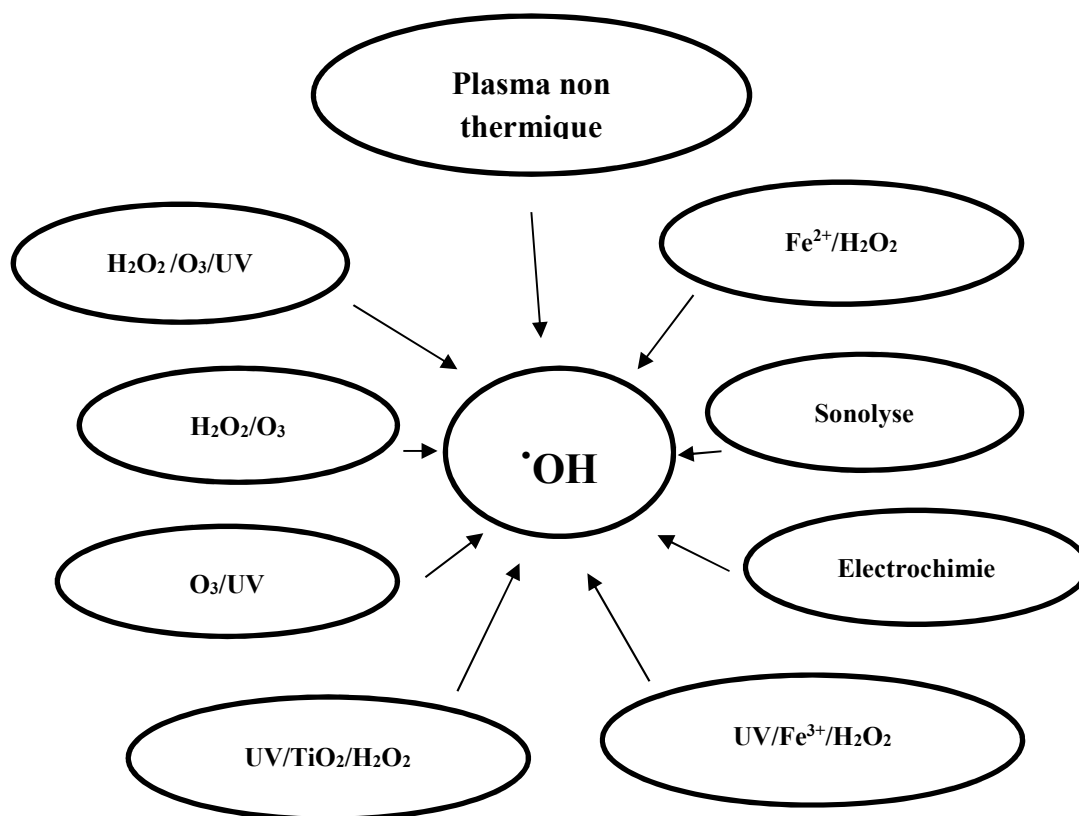


Figure I-1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, photochimique, électrochimique, sono chimique,...

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\cdot\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$ et $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$, respectivement) [26]. Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts

économiques. C'est pour cette raison qu'une partie de ce chapitre, est consacrée aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes et électrochimiques avec une attention plus particulière pour le procédé électro-Fenton. Les paragraphes suivants n'ont pas pour but de détailler les principes des procédés, mais simplement d'en exposer les caractéristiques principales afin de mettre en valeur l'apport du procédé électro-Fenton aux POA.

I.10. Photo-catalyse

Le terme de photo-catalyse a été introduit dans les années 1930. La photo-catalyse hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Dans tous les cas, la photo-catalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo-catalyseur ou à une semi-conductrice photo sensibilisatrice [27].

I.10.1.Principe de la photo-catalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c).

Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydoréduction est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électronique inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photo-catalytiques peuvent ainsi être engendrées [28].

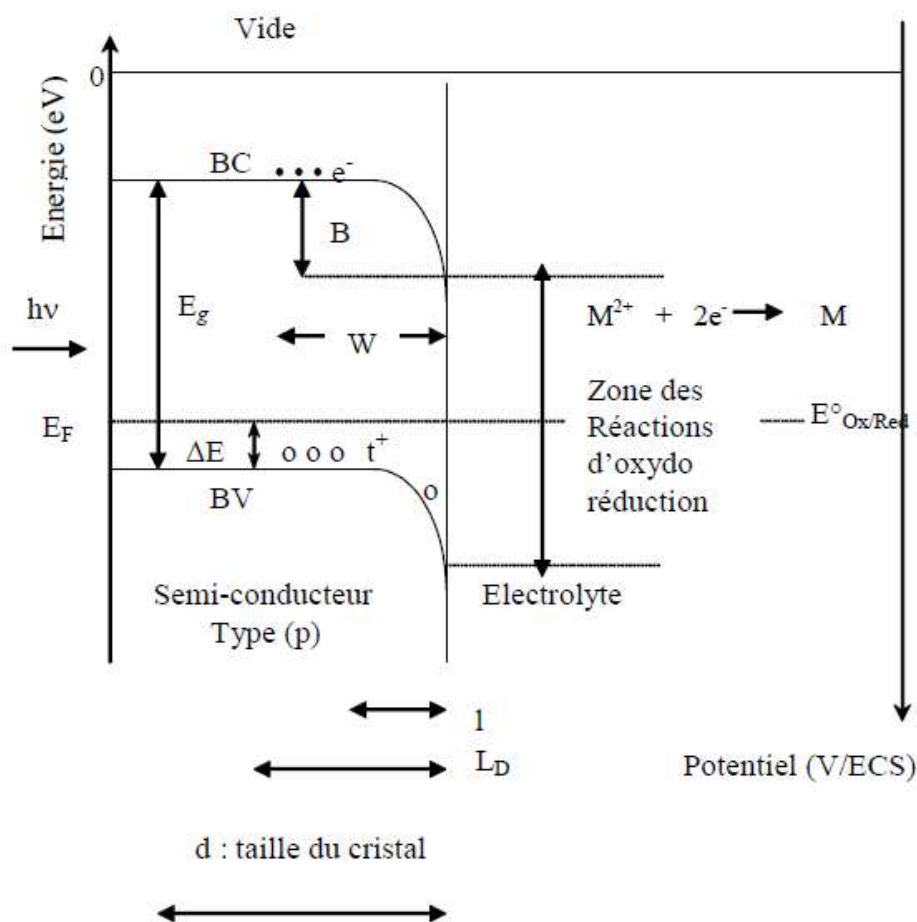


Figure.I.2. Principe général de la photo-catalyse hétérogène

I.11. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photo-catalytique

I.11.1. Masse du photo-catalyseur :

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine masse de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur.

Ce palier est dû à un effet d'écrantage du photo-catalyseur, ce qui entraîne l'existence d'une masse optimale qui dépend des conditions opératoires et des propriétés du photo-catalyseur. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons [29].

I.11.2. Concentration du polluant

Il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration en réactif, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration [29].

I.11.3. Influence de la longueur d'onde

La vitesse de réaction est fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite. Le gap du TiO₂ est d'environ 3,2 eV pour l'anatase ($\lambda \leq 388\text{nm}$) et de 3,02 eV pour le rutile ($\lambda \leq 413\text{ nm}$) [30].

I.11.4. Influence de la température

Par l'activation photonique du photocatalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur. Toutefois, la température agit sur les propriétés d'adsorption et de désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20 °C et 80°C : à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température [31].

I.11.5. Influence du flux lumineux

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction.

A faible irradiation, les paires e^-/h^+ sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire (le trou est l'espèce limitant dans le cas du TiO₂). Aux radiations puissantes

fortes, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires e^-/h^+ devient trop importante. A très forte radiations, la vitesse est alors indépendante des irradiations et on atteint un plateau [32].

I.12. Domaines d'application de la photo-catalyse hétérogène

Du fait de son pouvoir destructif de molécules les plus diverses, les applications de la photo-catalyse se sont développées ces dernières années. Plusieurs sociétés de traitement des eaux proposent des systèmes basés sur cette discipline. Les premiers prototypes en France ont été proposés par Alsthrom. Ils concernent notamment des réacteurs destinés à l'épuration des effluents phytosanitaires du monde agricole. La purification de l'air et la désodorisation des espaces confinés (rames de métro, lieux publics) est une autre application de la photo-catalyse hétérogène sur le TiO_2 [33].

Au niveau industriel, le principe de la photo-catalyse est mis à profit dans les verres autonettoyants. L'enduction des façades de bâtiments par des couches de peinture à base de TiO_2 , permet leur auto-entretien [34].

D'autres technologies faisant appel au dioxyde de titane sont actuellement en cours de développement voire en phase de commercialisation.

Références Bibliographique

Références Bibliographique

1. WELHAM, Arthur. The theory of dyeing (and the secret of life). 2000.
2. ZOLLINGER, Heinrich. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. John Wiley & Sons, 2003.
3. HU, Chuanmin. A novel ocean color index to detect floating algae in the global oceans. *Remote Sensing of Environment*, 2009, 113.10: 2118-2129.
4. KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018, 6.4: 4676-4697.
5. CONN, Harold Joel, et al. *Biological stains: a handbook on the nature and uses of the dyes employed in the biological laboratory*. The Commission, 1925.
6. MCMULLAN, Geoffrey, et al. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied microbiology and biotechnology*, 2001, 56.1: 81-87.
7. BURROWS, JD, Adam. Palette of our palates: a brief history of food coloring and its regulation. *Comprehensive Reviews in food science and food safety*, 2009, 8.4: 394-408.
8. HUNGER, Klaus (ed.). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. 2007.
9. GOUDA, Moustafa A., et al. Synthesis and antitumor evaluation of thiophene based azo dyes incorporating pyrazolone moiety. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20.2: 151-157.
10. KHANDARE, Rahul V.; GOVINDWAR, Sanjay P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, 2015, 33.8: 1697-1714.
11. JACKSON, A. H., et al. The isolation and identification of indigoid pigments from urine. *Clinicachimicaacta*, 1988, 172.2-3: 245-252.
12. GUENGERICH, F. Peter, et al. Aryl hydrocarbon receptor response to indigoids in vitro and in vivo. *Archives of biochemistry and biophysics*, 2004, 423.2: 309-316.
13. MOURTZINOS, Ioannis, PRODROMIDIS, Prodromos, GRIGORAKIS, Spyros, et al. Natural food colorants derived from onion wastes: Application in a yoghurt product. *Electrophoresis*, 2018, vol. 39, no 15, p. 1975-1983.
14. SALINOVICH, Olivia et MONTELARO, Ronald C. Reversible staining and peptide mapping of proteins transferred to nitrocellulose after separation by

Références Bibliographique

- sodium dodecylsulfate-polyacrylamide gel electrophoresis. *Analytical biochemistry*, 1986, vol. 156, no 2, p. 341-347.
15. NARDON, Paul. Particularités de l'ovogénèse chez certains Pterostichidae: chromosomes géants et "Binnenkörper"(Coleoptera). *Bulletin de la Société entomologique de France*, 2002, vol. 107, no 4, p. 359-366.
 16. ADVANCED ENGINEERING & PLANNING CORP et TRACOR JITCO, INC. Registry of toxic effects of chemical substances. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 1980.
 17. LE CARRER, D. Profils électrophorétiques ou profils protéiques? Intérêts respectifs et limites d'utilisation: 1re partie: les profils électrophorétiques. *Revue Française des Laboratoires*, 1995, vol. 1995, no 279, p. 79-85.
 18. BAGHRICHE, O., DJEBBAR, K., et SEHILI, T. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences & Technologie. A, sciences exactes*, 2008, p. 57-62.
 19. EBEL, J. P. et MULLER, S. Recherches cytochimiques sur les polyphosphates inorganiques contenus dans les organismes vivants: I. Étude de la réaction de métachromasie et des colorations au vert de méthyle et à la pyronine en fonction de la longueur de chaîne des polyphosphates. *Experimental Cell Research*, 1958, vol. 15, no 1, p. 21-28.
 20. WONG, P. T. S., CHAU, Y. K., KRAMAR, O., et al. Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1982, vol. 39, no 3, p. 483-488.
 21. ROUSSET, Jean-Jacques, HOUIN, René, et BUTTNER, Alice. Notes et informations. *Annales de Parasitologie Humaine et Comparée*, 1962, vol. 37, no 5-6, p. 866-869.
 22. GUERGAZI, S., AMIMEUR, D., et ACHOUR, S. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite. *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, 2013, no 13.
 23. BAE, Tae-Hyun et TAK, Tae-Moon. Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *Journal of Membrane Science*, 2005, vol. 264, no 1-2, p. 151-160.

Références Bibliographique

24. CRINI, Gregorio, MONTIEL, Antoine J., et BADOT, Pierre-Marie. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
25. ZAVISKA, François, DROGUI, Patrick, MERCIER, Guy, et al. 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/Journal of Water Science*, 2009, vol. 22, no 4, p. 535-564.
26. BOUAZIZ KARIME, Ines. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. 2014. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
27. KETIR, Wahiba. Étude des propriétés photo-électrochimiques de nouveaux matériaux semi-conducteurs application à la dépollution de l'eau et à la photo-production de l'hydrogène. 2014. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Houari Boumediène.
28. WYNN, Mélanie. Synthèse de dioxyde de titane déposé sur des supports macroporeux SiBC et SiBCN pour la photo-catalyse. 2017. Thèse de doctorat. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis.
29. HOANG, Lê Vinh, et al. Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. 2009. Thèse de doctorat. Poitiers.
30. DOUFAR, N., BENAMIRA, M., LAHMAR, H., et al. Structural and photochemical properties of Fe-doped ZrO₂ and their application as photocatalysts with TiO₂ for chromate reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, vol. 386, p. 112105.
31. MACHADO, Nádia RC Fernandes et SANTANA, Veronice S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. *Catalysis Today*, 2005, vol. 107, p. 595-601.
32. LAHMAR, H., KEBIR, M., NASRALLAH, N., et al. Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuCr₂O₄/ZnO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, vol. 353, p. 74-79.
33. AKPAN, Uduak G. et HAMEED, Bassim H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials*, 2009, vol. 170, no 2-3, p. 520-529.

Références Bibliographique

34. NAKATA, Kazuya, OCHIAI, Tsuyoshi, MURAKAMI, Taketoshi, et al. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *ElectrochimicaActa*, 2012, vol. 84, p. 103-111.

Chapitre (II)

II.1. Introduction

La conductivité électrique est une grandeur qui dépend fortement de la nature du matériau. Par conséquent, il est courant de classer les matériaux en fonction de leur conductivité électrique [1].

On appelle semi-conducteurs les corps solides qui ne présentent une conductivité électrique mesurable qu'à température élevée. Cette dépendance de la température est due à la structure de bande des niveaux d'énergie électronique comportant une bande de valence, une bande conduction et une zone intermédiaire qui, dans le cas des semi-conducteurs purs non dopés, ne peut pas être occupée par des électrons [2].

L'expérience a toujours montré l'existence de matériaux conducteurs et de matériaux isolants. D'autres matériaux se trouvent dans une situation intermédiaire, on peut les qualifier à la fois de mauvais isolants et de mauvais conducteurs: ce sont les semi-conducteurs. On classe ces matériaux, selon leur résistivité [3].

La figure suivante donne la résistivité de différents matériaux.

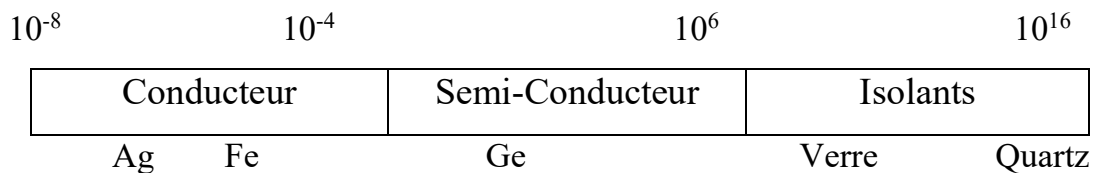


Figure II.1 : Résistivité des différents matériaux.

Par ailleurs, dans les solides, les porteurs de charge électrique sont principalement les électrons et les trous. Dans les métaux, seuls les électrons libres mobiles sont les porteurs de charge réels, par contre les ions métalliques sont immobiles.

II.2. Semi-conducteur

Un semi-conducteur, SC, est un matériau caractérisé par une résistivité (ρ) intermédiaire entre celle des métaux ($< 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) et celle des isolants ($> 10^{+6} \Omega \text{ cm}$). Contrairement aux métaux, ρ diminue avec l'augmentation de la température et tend

vers une valeur finie quand T tend vers 0 K. Il est caractérisé par une bande de valence (BV) saturée et une bande de conduction (BC) vacante séparées par une bande interdite (E_g) qui s'étend de 0,1 à 3,5 eV. Pour des valeurs supérieures, le composé devient isolant. Le gap (E_g) est un paramètre fondamental pour les propriétés électroniques et optiques d'un semi-conducteur [4].

Des exemples de matériaux ou de composé semi-conducteurs en fonction de ces éléments qui les constituent sont récapitulés dans le tableau de Mendelév suivant.

Tableau .1 Exemple de semi-conducteurs.

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InAs, InP, InSb
	Ternaire	$Al_xGa_{1-x}As, GaAs_yP_{1-y}$
	Quaternaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI	Binaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
	Ternaire	$Cd_xHg_{1-x}Te$

II.3. Conducteurs

Les conducteurs conduisant aussi bien le courant électrique que la chaleur. Les meilleurs conducteurs sont le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium , qui ont par exemples des résistivités de l'ordre de $10^{-8} \Omega m$. Ils sont caractérisés par des atomes ayant des électrons da valence faiblement liés à l'atome.

Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher du réseau cristallin et devenir des électrons libres. Par conséquent, leur bande interdit ($E_g=0$) ou les bandes de valence et de conduction chevauchent [5].

II.4. Isolants

Dans les isolants, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vacante, avec un gap supérieur à 4 eV et une résistivité de $10^{12} \Omega\text{m}$, à titre d'exemple, celle du mica varie entre $10^{10} \Omega\text{m}$ et $10^{15} \Omega\text{m}$, le schéma ci-dessous illustre les bandes énergétiques des différents types de matériaux [6]:

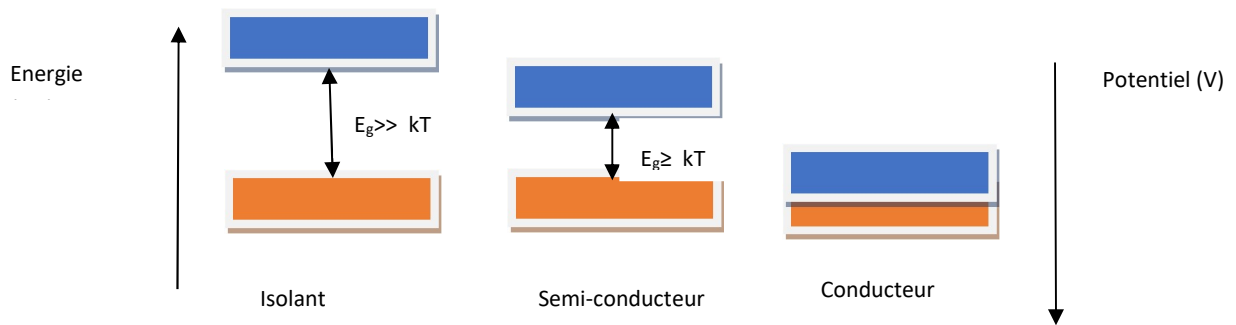


Figure II .2 : Bandes de valence et de conduction dans les différents matériaux.

II.5. Niveau de Fermi

Lorsque le niveau de Fermi (E_F) est situé au milieu de la bande interdite, le semi-conducteur est dit intrinsèque. La conductivité électrique est faible à cause de la faible concentration électronique ($\sim 10^{19} \text{m}^{-3}$). Cependant, des conductivités plus élevées peuvent être obtenues par dopage avec des éléments étrangers (impuretés) [7].

Les électrons sont régis par la statistique de Fermi Dirac qui représente la probabilité d'occupation des états d'énergie (E) donnée à l'équilibre thermodynamique à une température (T) par [8]:

$$E_F = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II-1})$$

Le niveau de Fermi est défini comme le niveau d'énergie électronique dont la probabilité d'occupation par l'électron est égale à 1/2. Les allures de la fonction de Fermi à 0 K et à température non nulle.

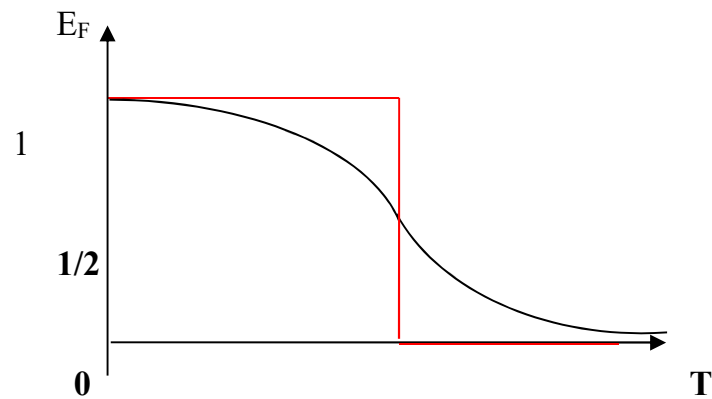


Figure. II. 3. Fonction de Fermi à $T= 0 K$ et à $T> 0 K$.

- A $T= 0 K$, tous les états d'énergie inférieure à E_F (BV) sont occupés et ceux d'énergie supérieure à E_F (BC) sont libres. Il en résulte que le semi-conducteur se comporte comme un isolant.
- A $T> 0 K$ quelques électrons sont libérés des états de BV et occupent des états de BC. Un semi-conducteur non-dopé ou intrinsèque peut ainsi conduire le courant, et sa conductivité électrique est due à la fois aux électrons et aux trous.
- Dans le cas d'un semi-conducteur type p , le niveau E_F est proche du niveau BV. Dans le cas d'un semi-conducteur type n , il est proche du niveau BC (Figure-II.4).

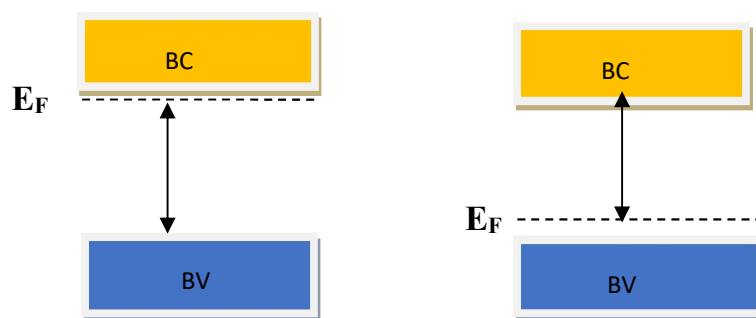


Figure-II.4. Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type p et n .

II.6 Mécanisme de conduction

L'excitation d'un électron par un photon ($>E_g$) de la bande BV vers BC laisse apparaître un trou. Ce dernier est comblé par un autre électron et ainsi de suite, tout se passe comme si le trou se déplace en sens opposé de celui de l'électron [9].

II.6.1 Semi-conducteur intrinsèque

Dans un matériau SC intrinsèque les concentrations d'électrons (N_D) dans la bande conduction et égale à la concentration des trous dans la bande de valence et le niveau de Fermi E_F se situe au milieu de la bande interdite [10]:

$$n_i = p_i = A \exp\left\{\frac{E_g}{2KT}\right\} \quad (II-2)$$

Où

$$A = 2 \left(\frac{KT}{2 \times \pi \times \frac{h}{2}} \right)^{3/2} \times (m_e m_t)^{3/4} \quad (II-3)$$

Avec : k : constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

T : température absolue (K) et $\hbar = h/2\pi$

m_e, m_t : masses effectives de l'électron et du trou respectivement.

Notons que ce type de matériau ne peut exister réellement, due soit aux défauts cristallins soit aux impuretés chimiques et la conductivité qui est très faible à cause de la faible concentration électronique ($\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

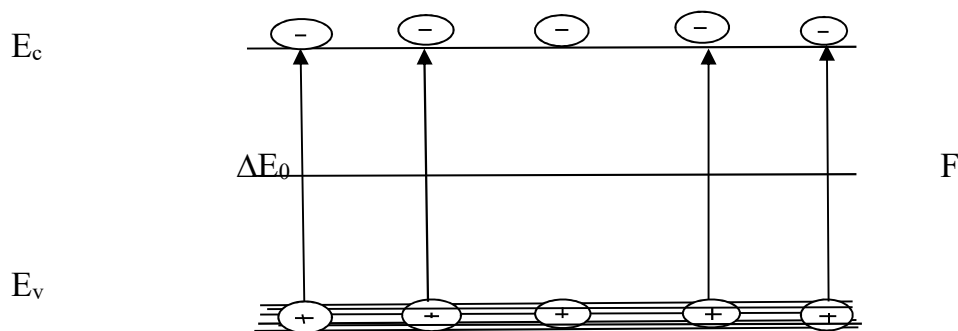


Figure II.5: Génération d'électrons et des trous dans un semi-conducteur intrinsèque .

II.6.2 Semi-conducteur extrinsèque

Ce matériau est obtenu par dopage avec des atomes hétéro-valents (valence différente). L'amélioration de la conductivité est due à l'augmentation du nombre de charges (électrons et/ou trous). Pour cela, deux types de SC existent selon la nature du dopant.

Dans le cas où le nombre d'électrons est plus grand à celui des trous, le matériau SC est de type n et les électrons deviennent les porteurs majoritaires responsables de la conduction, ceci est obtenu par dopage avec des éléments de valence supérieure (ex. dopage de Si par P).

Dans le cas opposé, on est en présence d'un matériau SC de type p , le nombre de trous est supérieur et sont responsables de la conduction.

Les concentrations en électrons et en trous peuvent s'exprimer par les relations suivantes [11]:

$$n = N_c \exp \left[- \left(- \frac{\Delta E_n}{KT} \right) \right] \quad (\text{II-4})$$

$$p = N_v \exp \left[- \left(- \frac{\Delta E_p}{KT} \right) \right] \quad (\text{II-5})$$

N_c et N_v sont respectivement les densités des états d'énergie dans les bandes BC et BV, ΔE_n et ΔE_p sont les énergies d'activation.

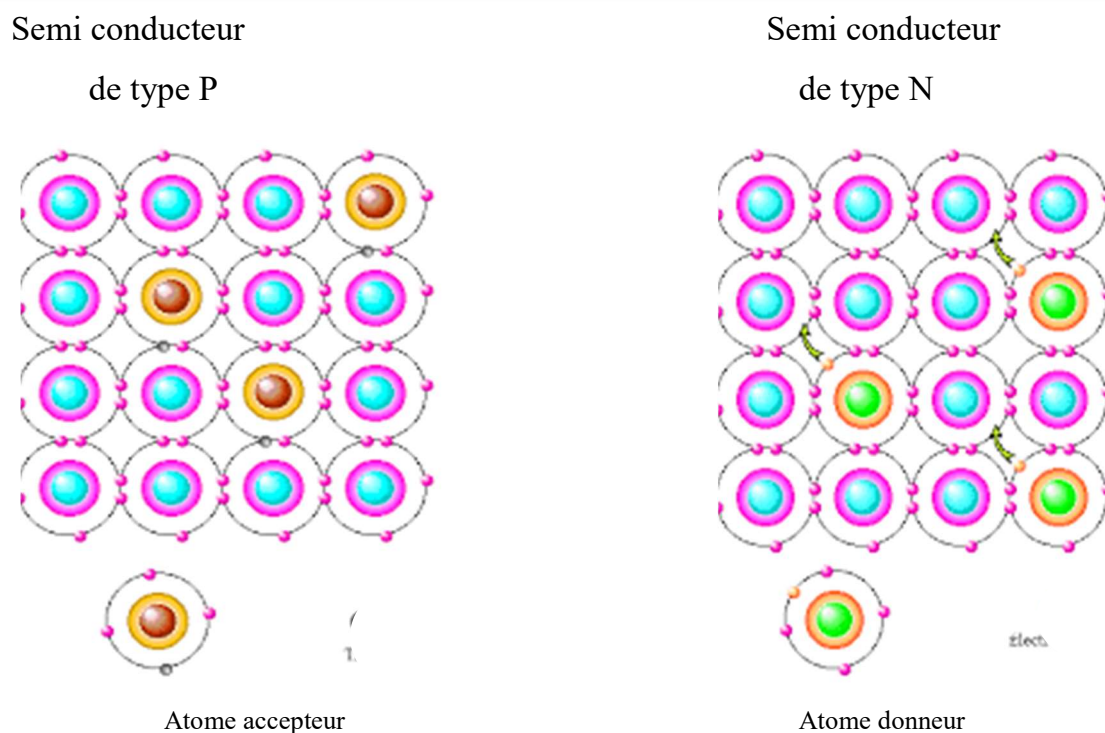


Figure II. 6 :Semi-conducteur extrinsèque de type N et P

II-7. Potentiel de la bande plate

Quand un SC est immergé dans un électrolyte redox de potentiel $E_{ox/red}$, il se produit un équilibre entre le niveau de Fermi (état physique) dans le matériau SC et le couple redox $E_{ox/red}$ (état électrochimique), ces deux états sont liés par la relation suivante [13] :

$$E_F = - (E_{ox/red} + 4,75) \quad (II-6)$$

Cette relation constitue la base de la photo-électrochimie [12]. La valeur - 4,75 eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturé (ECS) par rapport au vide absolu.

Le potentiel de la bande plate (flat band potential V_{fb}) est déterminé à partir de la variation de la capacité différentielle de la couche de charge spatiale (C_{cs}) en fonction du potentiel appliqué (V).

Cette capacité est appliquée dans le domaine de potentiel qui correspond à une situation de déplétion des porteurs majoritaires et exprimée par la relation de Mott-Schottky [14] :

$$\frac{1}{C_{cs}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N \left(V - V_{bp} - \frac{RT}{V} \right)} \quad (\text{II-7})$$

C_{dc} étant la capacité de la double couche, ϵ la permittivité du matériau, ϵ_0 la permittivité du vide, N la concentration effective des porteurs de charge, e la charge de l'électron, V_{bp} le potentiel de la bande plate. La différence $(V - V_{fb} = B)$ représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Le tracé de $\frac{1}{C^2}$ en fonction du potentiel conduit à une droite de pente négative pour un semi-conducteur de type- p et positive pour un semi-conducteur de type- n . La pente et l'intersection avec l'axe des abscisses donnent respectivement le potentiel V_{fb} et la concentration des porteurs.

II.8 Phénomène de contact dans les semi-conducteurs

II.8.1 Modèle énergétique conventionnel de l'interface semiconducteur / électrolyte dans le noir.

Lorsque la surface d'un semi-conducteur est immergée dans une solution contenant un couple rédox, un transfert électronique à l'interface se produit, et un équilibre entre le niveau de Fermi de l'électrode et le couple redox de la solution s'établit, ce qui conduit à l'apparition d'une région nommée « Région de Charge Spatiale : RCS » [15]. Une couche similaire, constituée d'ions de charge opposée apparaît du côté de l'électrolyte où règne un champ électrique sur une longueur W donnée par :

$$W = \left(\frac{2 \epsilon \epsilon_0 B}{e N_D} \right)^{0.5} \quad (\text{II-8})$$

Le champ électrique de jonction ($E \sim 10^{10}$ V/m) est défini par le rapport du potentiel de jonction B (~ 1 V) sur la longueur W ($\sim 0,1$ nm) :

$$E = \frac{B}{W} \quad (\text{II-9})$$

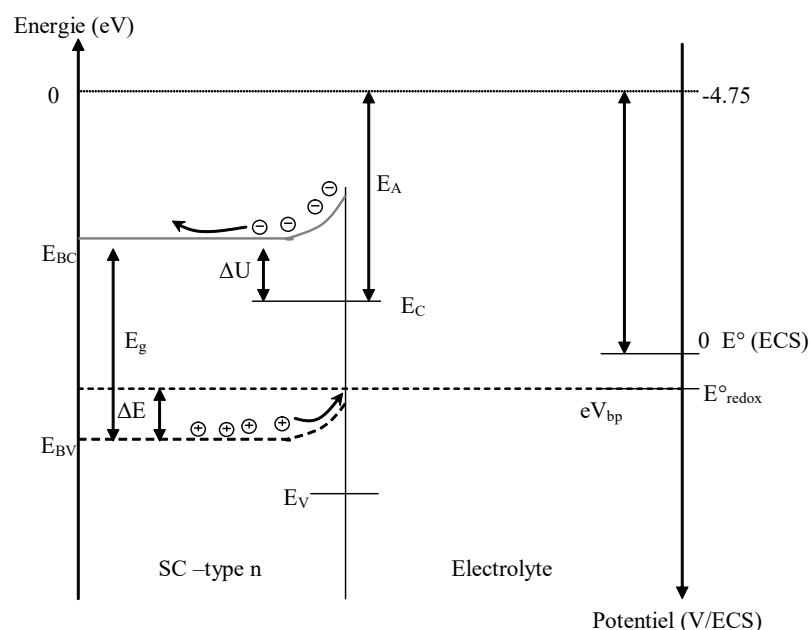


Figure.II .7. Interface semi-conducteur de type n électrolyte.

La notion de la double couche est importante en électrochimie, pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface semi-conducteur-électrolyte.

II.9 Comportement des semi-conducteurs sous lumière

II.9.1 Photo électrochimie des semi-conducteurs

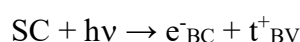
L'étude photo électrochimique nous permet de:

- i) Etudier les courbes intensités potentielles (I-V)
- ii) Reconnaître le type de matériau semi-conducteur (p ou n) et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate V_{bp} . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I -V) sous lumière et dans le noir. V_{bp} est caractéristique du matériau et correspond au début de manifestation du photo courant I_{ph} proportionnel au flux lumineux et peut être exprimé par [16] :

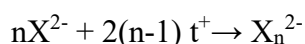
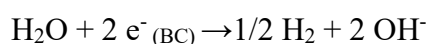
$$I_{ph} = C_{st} (V_{bp} - V) \quad (\text{II-12})$$

Après mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique s'établit, le niveau de Fermi E_F au sein du SC et son équivalent dans la solution (potentiel électrochimique) s'égalisent. Un champ électrique de jonction ΔU résulte d'un transfert de charges entre le SC et le couple redox sous forme d'un pliage des bandes. Sous illumination, les réactions photo-électrochimiques entre les paires photo-générées sont séparées par le champ ΔU dans la région RCS du SC conduisant aux réactions redox suivantes:

Électrode (E) :



Contre électrode (CE) :



La séparation de charges s'effectue dans la zone du pliage où règne le champ électrique sur une longueur W :

$$W = \frac{(2\varepsilon\varepsilon_0 B)^{0.5}}{n \times e} \quad (\text{II-13})$$

Les électrons sont excités par des photons d'énergie adéquate ($h\nu > E_g$). L'irradiation d'un SC de type n (resp. type p) entraîne l'apparition d'un photo-courant anodique (resp. cathodique) avec un pliage de bandes dirigé vers le haut (resp. vers le bas) [17]. Au niveau de la contre électrode, les électrons excités dans la bande BC suivent le circuit extérieur pour réduire l'eau en hydrogène.

Les trous se déplacent en sens opposé vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) pour oxyder les espèces réductrices (capteur de trous), ceci pour

éviter le phénomène de photo-corrosion et augmenter aussi la durée de vie du matériau. Le capteur de trous permet de favoriser la séparation des charges [18].

Le schéma ci-dessus illustre le processus du transfert de charges pour un matériau SC de type n :

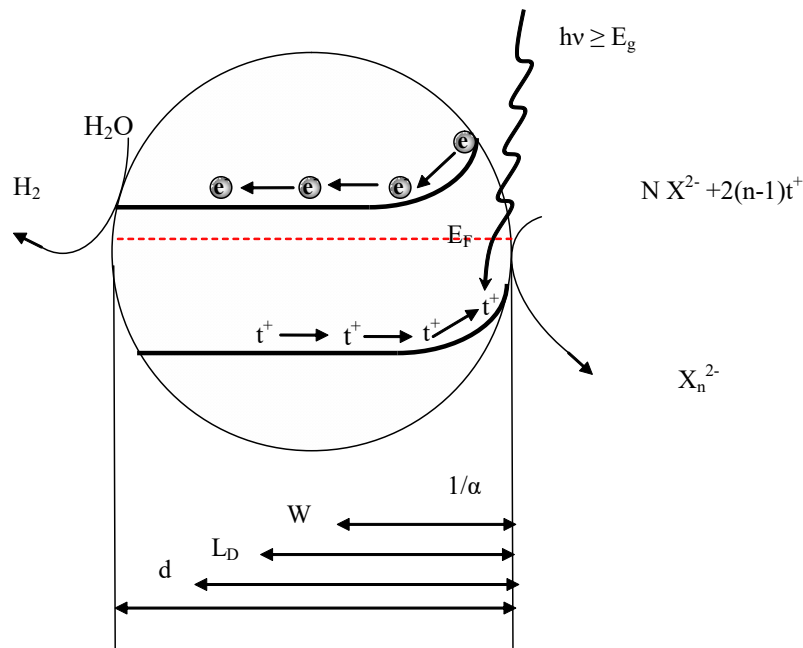


Figure.II.8. Longueurs caractéristiques pour un semi-conducteur.

Les photons monochromatiques traversent une longueur égale à $1/\alpha$ en fonction de la longueur d'onde λ , α étant le coefficient d'absorption optique et dépend de λ .

Les électrons générés dans la longueur de diffusion L_D ont une grande probabilité de diffuser vers RCS où ils pourront être séparés par le champ électrique de jonction (fig. 4). Les paires (e^-/t^+) se recombinent au delà de la longueur de diffusion (L_D) ; la recombinaison s'accompagne d'un effet radiatif (émission de rayonnements lumineux de photon ou par effet thermique (dégagement de la chaleur transmise au réseau cristallin)).

II.10 . Notion sur le gap

Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. La notion de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique $E = f(k)$ d'un semi-conducteur, donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde k [19].

II.10.1. Gap direct

Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde) dans la zone de Brillouin (ZB) [20].

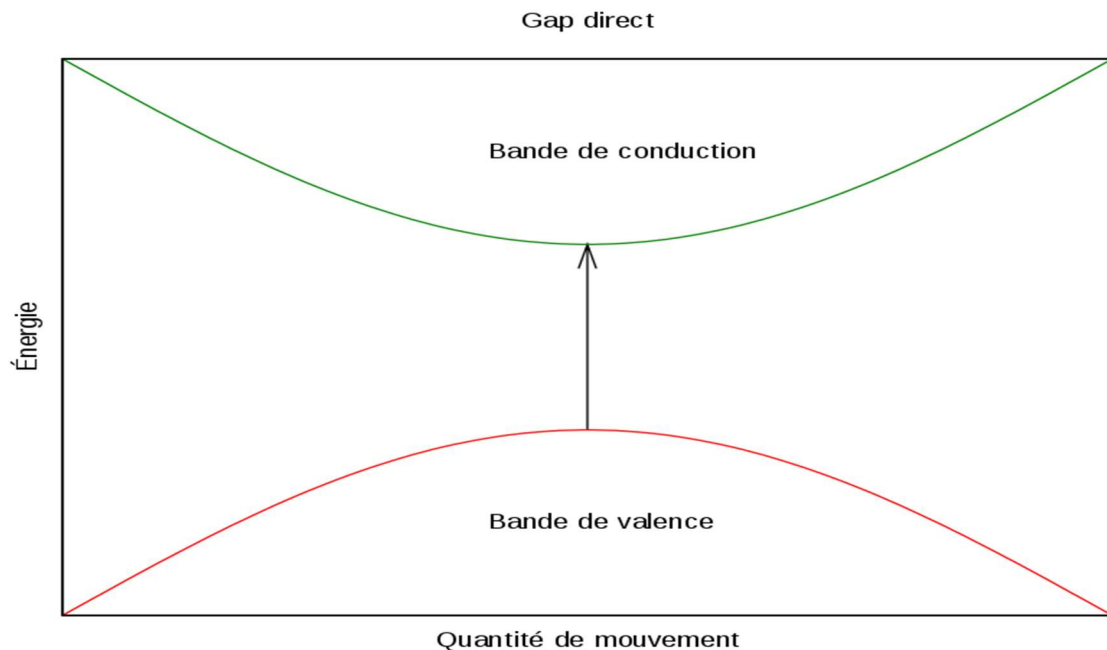


Figure .II. 9 . Représentation d'un gap direct dans un semi-conducteur.

II.10.2. Gap indirect

On dit semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du nombre d'onde k sur le diagramme $E(k)$ [21].

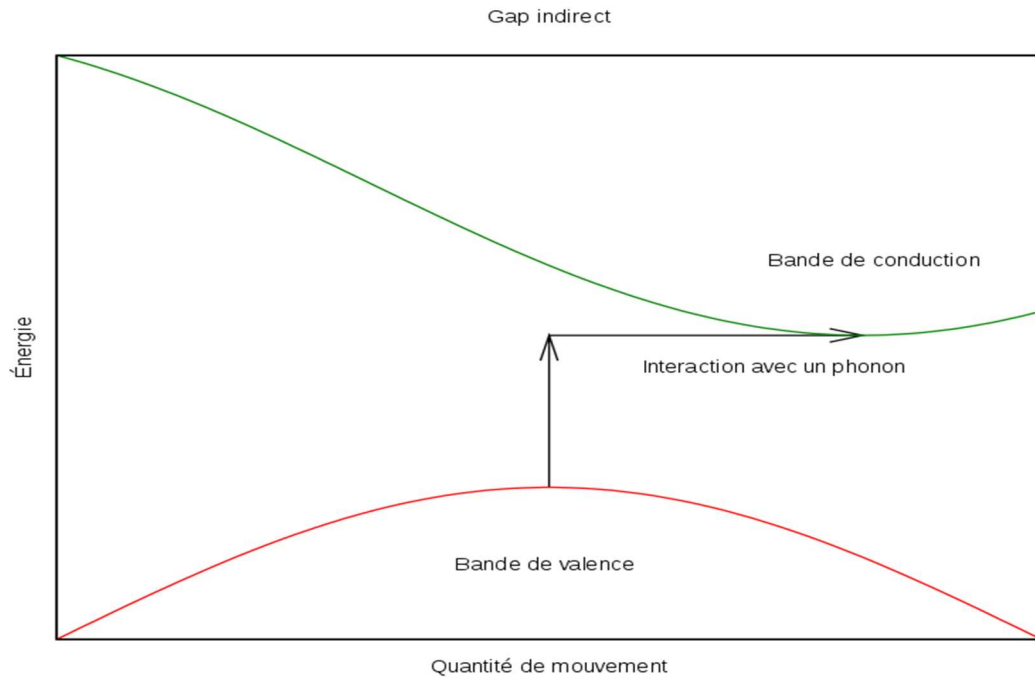


Figure .II .10 Représentation d'un gap indirect dans un semi-conducteur.

II.11. Etude optique d'un semi-conducteur

A la longueur d'onde de la lumière excitatrice (λ_{exc}) du semi-conducteur, est associée une énergie correspondant à la bande interdite du semi-conducteur qui suit la relation suivante [22]:

$$\lambda_{exp} (nm) = \frac{1240}{E_g (eV)} \quad (II-15)$$

Les matériaux semi-conducteurs sont classés en deux catégories, ceux à faible bande interdite (< 3 eV) absorbent des photons dans le domaine du visible, et ceux à large bande interdite (> 3 eV) absorbent dans l'ultraviolet.

L'absorption du rayonnement s'effectue dans une zone superficielle d'épaisseur définie à partir de la loi d'absorption, exprimée par la relation de Beer Lambert [23]:

$$I(x) = I_0 \exp\{-\alpha_\lambda x\} \quad (\text{II-16})$$

I_0 représente l'intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur, $I(x)$ sa valeur à la profondeur (x) de la surface et α le coefficient d'absorption optique en fonction de λ . Le coefficient α suit une variation en fonction de l'énergie $(h\nu)$ selon la relation de Pankov[24] :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C (h\nu - E_g) \quad (\text{II-17})$$

C est une constante et n caractérise la nature de l'absorption optique, $n=1/2$ et $n=2$, respectivement pour une transition indirecte et directe.

Une transition optique est dite directe, si le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction ; ils possèdent la même valeur du vecteur d'onde (k) sur le diagramme $E(k)$ (Figure. 11).

Dans le cas inverse, la transition électronique entre les deux bandes demande en plus d'un photon, un phonon Ω (quantum d'énergie de vibration du solide) et la transition est indirecte.

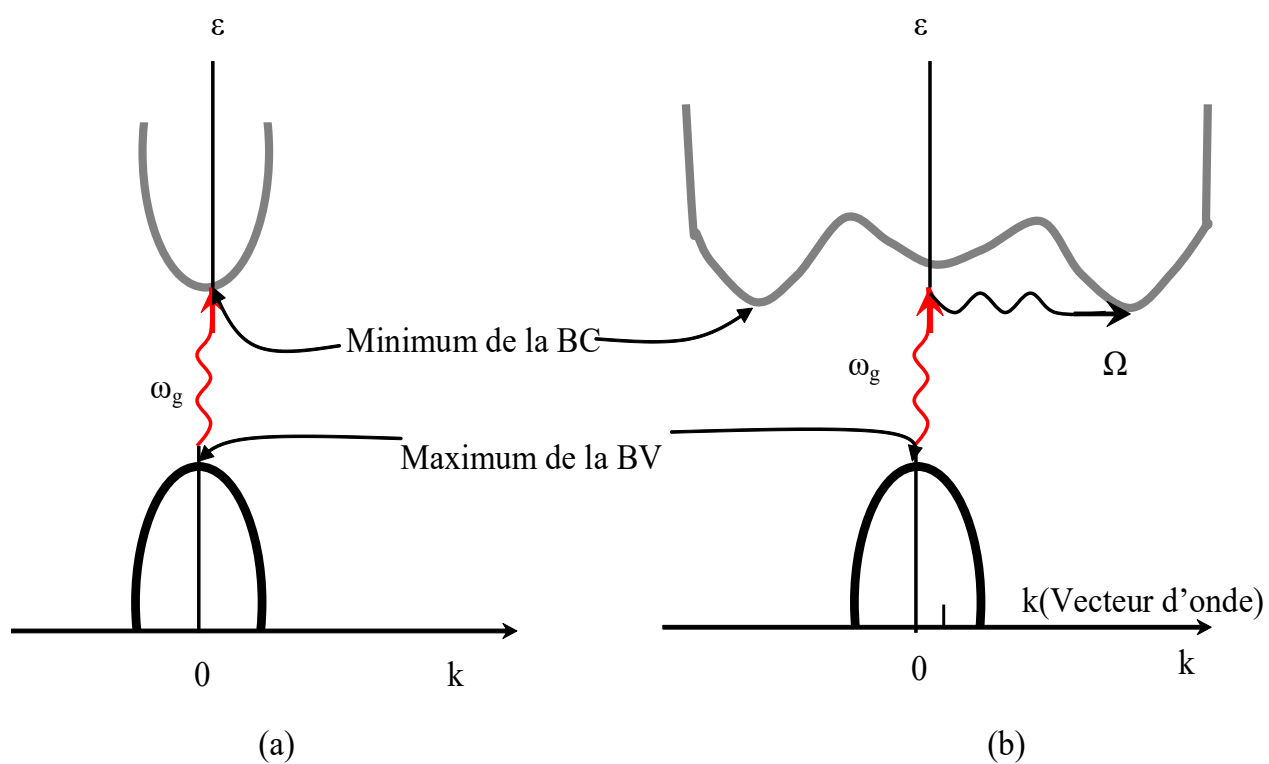


Figure.II.11.Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe,
(b) indirecte

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. BES, Guillaume. *Etude des mécanismes de conduction électrique dans des matériaux composites pour application d'anode inerte. Relation "conductivité-composition/microstructure"*. 2008. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
2. MOLITON, André et RATIER, Bernard. Propriétés électroniques et schémas de bandes dans les semi-conducteurs amorphes. II. Etude des phénomènes de transport. In : *Annales de Physique*. EDP Sciences, 1991. p. 305-344.
3. BERARDI, Umberto et NOSRATI, RoyaHamideh. Long-term thermal conductivity of aerogel-enhanced insulating materials under different laboratory aging conditions. *Energy*, 2018, vol. 147, p. 1188-1202.
4. SCHRODER, Dieter K. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2015.
5. CHOPRA, K. L., MAJOR, S., et PANDYA, D. K. Transparent conductors—a status review. *Thin Solid Films*, 1983, vol. 102, no 1, p. 1-46.
6. YAN, Rusen, ZHANG, Qin, LI, Wei, et al. Determination of graphene work function and graphene-insulator-semiconductor band alignment by internal photoemission spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, no 2, p. 022105.
7. MEAD, C. A. et SPITZER, W. G. Fermi level position at semiconductor surfaces. *Physical Review Letters*, 1963, vol. 10, no 11, p. 471.
8. BLAKEMORE, J. S. Approximations for Fermi-Dirac integrals, especially the function $F_{1/2}(\eta)$ used to describe electron density in a semiconductor. *Solid-State Electronics*, 1982, vol. 25, no 11, p. 1067-1076.
9. SADEGHIANLEMRASKI, Mozghan, LEE, Brenda Yasie, DAVIDSON-HALL, Tyler, et al. Enhanced photo-stability of inverted organic solar cells via using polyethylenimine in the electron extraction layers. *Organic Electronics*, 2019, vol. 73, p. 26-35.
10. MA, Hao, YANG, Chuan-Lu, WANG, Mei-Shan, et al. AgKTe: An intrinsic semiconductor material with high thermoelectric properties at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 739, p. 35-40.
11. KING, Tzu-Chyang, YANG, Ya-Po, LIOU, Yi-Shiou, et al. Tunable defect mode in a semiconductor-dielectric photonic crystal containing extrinsic semiconductor defect. *solid state communications*, 2012, vol. 152, no 24, p. 2189-2192
12. LAHMAR, H., BENAMIRA, M., DOUAFER, S., et al. Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel hetero-system La₂NiO₄/ZnO under solar light. *Chemical Physics Letters*, 2020, vol. 742, p. 137132.

Références bibliographiques

13. LAU, Sammy Chia Wo et HANCOCK, Gregory J. Buckling of thin flat-walled structures by a spline finite strip method. *Thin-walled structures*, 1986, vol. 4, no 4, p. 269-294.
14. CARDON, F. et GOMES, W. P. On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1978, vol. 11, no 4, p. L63.
15. LANG, D. V. Space-charge spectroscopy in semiconductors. In : *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1979. p. 93-133.
16. BARD, Allen J. Photoelectrochemistry. *Science*, 1980, vol. 207, no 4427, p. 139-144.
17. XU, Ran, ZHANG, Qing, WANG, Jing Yuan, et al. Direct current triboelectric cell by sliding an n-type semiconductor on a p-type semiconductor. *Nano Energy*, 2019, vol. 66, p. 104185.
18. ANDRÉ, J. M., GOUVERNEUR, L., et LEROY, G. L'Étude Théorique Des Propriétés Conductrices Des Semi-Conducteurs Organiques. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 1967, vol. 76, no 11-12, p. 661-677.
19. AICHHORN, Nathalie et PUCK, Jonas. Bridging the language gap in multinational companies: Language strategies and the notion of company-speak. *Journal of World Business*, 2017, vol. 52, no 3, p. 386-403.
20. KODOM, Tomkouani. Études et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux. 2011. Thèse de doctorat. Poitiers.
21. LEVANYUK, A. P.; OSIPOV, V. V. Edge luminescence of direct-gap semiconductors. *Soviet Physics Uspekhi*, 1981, 24.3: 187.
22. ZHANG, Shengli, et al. Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal–semiconductor and indirect–direct band-gap transitions. *Angewandte Chemie*, 2015, 127.10: 3155-3158.
23. MAYERHÖFER, Thomas G.; MUTSCHKE, Harald; POPP, Jürgen. Employing theories far beyond their limits—the case of the (Boguer-) beer–lambert law. *ChemPhysChem*, 2016, 17.13: 1948-1955.

Références bibliographiques

24. KURIYAMA, K.; KUSHIDA, K.; TAGUCHI, R. Optical band gap of the ordered filled-tetrahedral semiconductor LiMgP. *Solid state communications*, 1998, 108.7: 429-432.

Chapitre (III)

III.1. Synthèse des oxydes

Dans le travail que nous avons réalisé, on a élaboré trois oxydes semi-conducteurs qui sont :

- MgCr_2O_4
- Fe_2O_3
- WO_3

III.1.1. Produits chimiques utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse des différents semi-conducteurs sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou d'autres traitements préalables. Il s'agit de :

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- HNO_3
- L'eau distillée
- MgO
- Cr_2O_3
- SnO_2
- $\text{W}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

III.1.2. Préparation des semi-conducteurs et des jonctions

a) Synthèse de Fe_2O_3 / WO_3

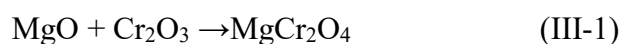
Des nanoparticules d'hématite pure ont été synthétisées avec la méthode de précipitation chimique. Dans cette procédure, une solution aqueuse a été préparée en dissolvant 4 g de chlorure de fer (III) hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 100 ml d'eau distillée désoxygénée sous agitation magnétique pendant 30 minutes à 80°C . 50 ml de solution aqueuse de 2 M de NH_4OH ont été utilisés comme agent de précipitation. NH_4OH a été ajoutée progressivement goutte à goutte pour maintenir une valeur de pH de 11. Le récipient de réaction a été chauffé jusqu'à la température de 80°C sous agitation magnétique pendant 6 h.

Les précipitations résultantes ont été recueillies et centrifugées à 4000 tr / min puis lavées avec de l'eau distillée et de l'éthanol plusieurs fois et finalement séchées à l'air à 80 °C et calcinées à 800 °C pendant 4 heures.

WO₃ est préparée par dissolution de W(NO₃)₃.9H₂O (Merck, 99,5 %) dans l'eau, la solution est déshydratée et dénitrifiée à 250°C. La poudre est traitée thermiquement à 450 °C, l'oxyde obtenu à une couleur légèrement jaunâtre [1].

b) Synthèse de MgCr₂O₄

MgCr₂O₄ a été synthétisé également par voie solide selon la réaction suivante :



MgO (Aldrich 97 %) est fortement hygroscopique ; Il est ensuite mélangé avec Cr₂O₃ (Merck , 99%) dans des proportions stœchiométriques. La poudre est broyée puis calcinée à 1200 °C pendant 18 h dans un creuset en alumine.

Le produit final présente une couleur vert sombre qui est homogénéisée par broyage. Ce processus opératoire est nécessaire pour l'obtention d'un diffractogramme X comportant les raies d'une phase unique. Le SnO₂ utilisé est d'origine commercial de marque (Ventron 99,9%).

III.2. Préparation des pastilles

L'étude de certaines propriétés physiques (électrique et électrochimique) des oxydes élaborés exige l'emploi de pastilles dures. Pour cela, l'oxyde est broyé (m ~ 500 mg) est comprimé sous une pression de 5 kbar sous forme de pastille (Ø= 12 mm, épaisseur ~ 2 mm,(Figure III-1).

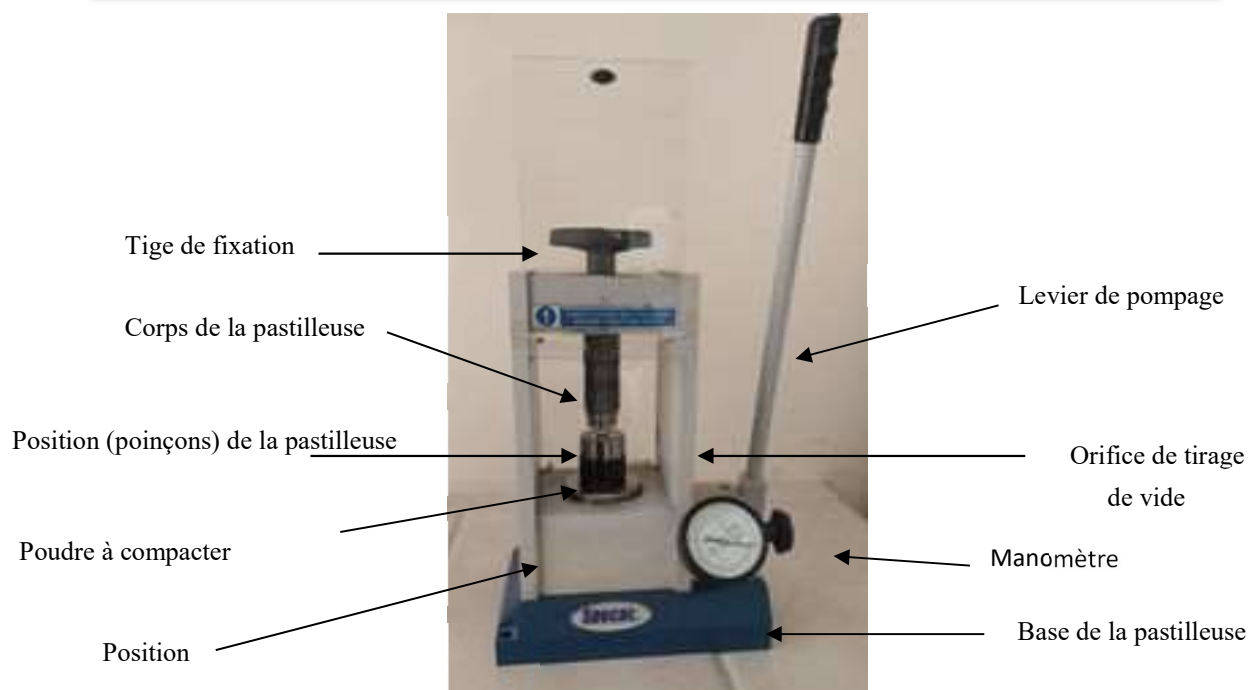


Figure III-1: Dispositif de compression unie axiale

Et ce dans le but d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75% et d'améliorer les propriétés mécaniques, les pastilles sont frittées à différentes températures qui sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Température de frittage des oxydes utilisés.

Oxyde	Température de frittage °C
WO ₃	450
MgCr ₂ O ₄	1200
Fe ₂ O ₃	800

III-3. Préparation des électrodes de travail

Les propriétés de transport sont étudiées pour les caractérisations électrochimiques et photo électrochimiques, qui nécessite l'emploi de pastilles frittées dans les mêmes conditions de synthèse. Les pastilles possèdent une compacité de l'ordre de 70-80% montrant ainsi une bonne tenue mécanique. La laque d'argent est utilisée afin de minimiser la résistance de contact.

Le contact électrique sur les pastilles est réalisé à l'aide d'un fil en cuivre soudé au moyen de l'étain sur la surface de la pastille peinte. Pour la partie électrochimique, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de telle sorte que seule une face (1 cm²) soit en contact avec l'électrolyte aqueux (Figure III-2).

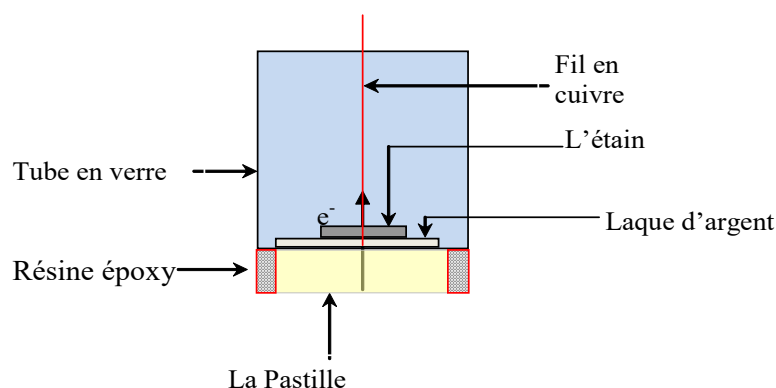


Figure III-2: Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.

III.4. Techniques de caractérisations utilisées

III.4.1. Analyses radio cristallographiques

L'analyse par diffraction X permet d'identifier les phases formées, d'indexer les plans réticulaires en les comparant aux fiches ASTM tirées du logiciel PCDWIN et de calculer les paramètres de maille. Nous avons permis de contrôler la pureté des oxydes synthétisés, cette analyse a été effectuée sur un diffractomètre (Philips PW 1710) en utilisant un rayonnement monochromatique K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 0.154178$ nm). La relation empirique de Scherrer (III-2) permet d'estimer la taille de la cristallite (D) [2].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III-2})$$

Où θ est l'angle de diffraction et β (rd.) la largeur à mi hauteur du pic le plus intense. La Surface spécifique est déduite à partir de la relation:

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{exp}} \times D} \quad (\text{III-3})$$

Où ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale de l'oxyde.

III.4.2. Analyse par spectroscopie infra rouge

Le spectre FTIR a été réalisé à l'aide d'un spectromètre (Perkin-Elmer Fourier Transform), sur une gamme (500 - 4500 cm^{-1}) avec une résolution de 4 cm^{-1} et 40 scans. L'échantillon a été pressé (1 tonne/ cm^2) dans une pastille de KBr (3/100 en poids).

III.5. Mesures physiques

III.5.1. Détermination de la bande interdite (E_g)

La détermination de la bande interdite (E_g) a été effectuée par la Méthode de la réflectance diffuse. Pour les oxydes Fe_2O_3 et MgCr_2O_4 , nous avons utilisé la réflectance diffuse pour la détermination du gap optique à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) qui fonctionne dans la gamme (190-1100 nm) ; il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE est utilisé comme standard. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les deux spinelles qui sont de couleur noire. Le gap E_g ainsi que la nature de la transition optique sont déduits à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$); la valeur de $n=2$ correspond à une transition directe et $n = 1/2$ à une transition indirecte [3].

III .6. Caractérisations électrochimiques

III.6.1. Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques

Les propriétés photo électrochimiques sont nécessaires pour déterminer :

1. le domaine de stabilité électrochimique
 2. Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) qui caractérise le semi-conducteur
- L'électrode de travail (ET) composée d'une pastille frittée. Le polissage des électrodes ET (MgCr_2O_4) est une étape cruciale dans l'étude électrochimique.

L'échantillon préparé est poli à l'aide d'une polisseuse Presimecapol 2B en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine (1200 μm). Le polissage est ensuite affiné sur feutrine et l'électrode est rincée avec de l'eau distillée.

- Une électrode de référence au calomel saturé (*E.C.S.*) dont le potentiel est de 0,246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la suite du travail, tous les potentiels sont donnés par rapport à *ECS*.
- Une électrode auxiliaire polarisable ou contre électrode (*CE*) en platine de surface 1 cm^2 , nettoyée dans l'acide nitrique puis rincée à l'eau distillée.

III.6.2. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)

Les trois électrodes platine, calomel saturé ECS et électrode de travail baignent dans la même solution. Le potentiel de l'électrode de travail (MgCr_2O_4 , Fe_2O_3) est contrôlé par le potentiostat, une fréquence fixe est appliquée avec un incrément de 10 mV.

La mesure de la permittivité ϵ (ou constante diélectrique) associée à la mesure de la capacitance nous permet d'accéder grâce à la relation de Mott Schottky à :

- Potentiel de la bande plate V_{bp} à différents pH
- La densité des porteurs de charge N_A pour (MgCr_2O_4 , Fe_2O_3) (type *p*).
- La longueur de la région de charge spatiale (*W*).

III.7. Résultats et discussion

III.7.1. Analyse par diffraction des rayons x

Les spectres de diffraction X (DRX) (Figure 3 , 4 et 5) montrent que les échantillons synthétisés sont monophasés exempts d'oxydes de départ ou de phases secondaires. Le spinelle Fe_2O_3 cristallise dans une symétrie rhomboédrique (hexagonal) groupe R-3c avec les paramètres de maille : $a = b = 5.037 \text{ \AA}$; et $c = 13.781 \text{ \AA}$ en accord avec la fiche JCPDS N° 33-0664. L'oxyde WO_3 présente une bonne cristallinité (Figure 3, Insert) où tous les pics sont indexés dans une phase monoclinique (fiche JCPDS N°: 01-072-1465). MgCr_2O_4 obtenu après calcination à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (préparé par voie solide) révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche JCPDS N° 010-0351.

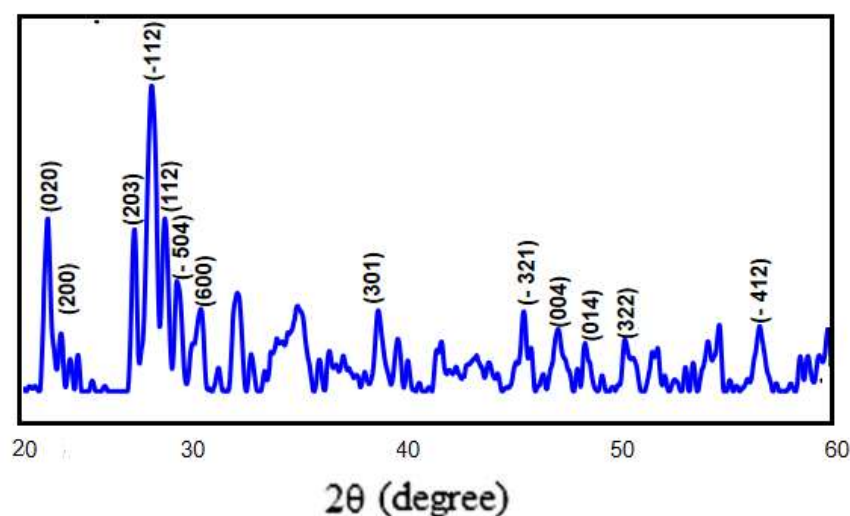


Figure III-3. Spectre DRX WO_3 .

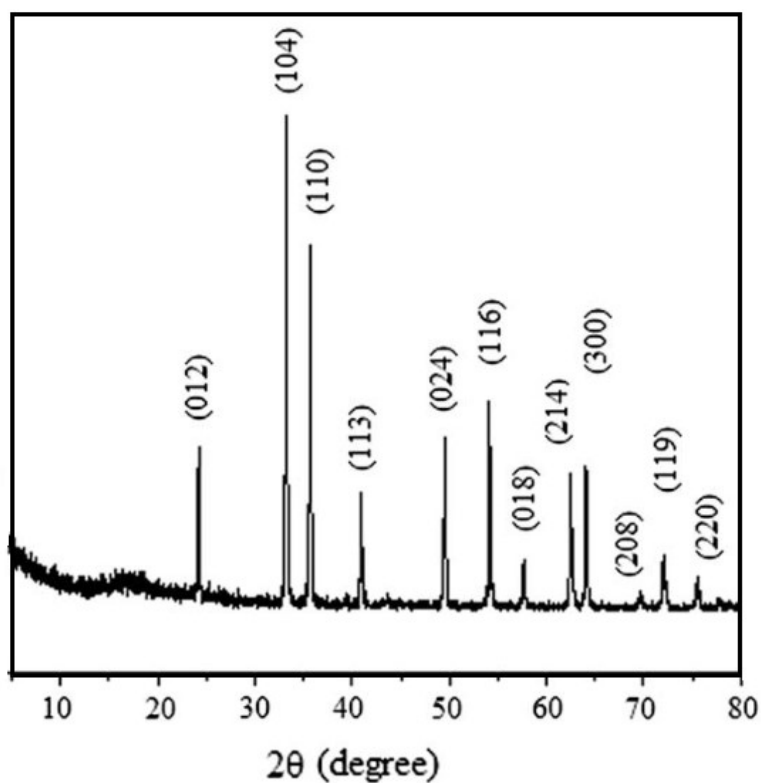


Figure III-4. Spectre DRX de Fe₂O₃.

Les pics sont bien définis ce qui prouve que la poudre est bien cristallisée. Le traitement par le logiciel HighScore permet l'identification de la structure comme étant une phase WO₃ monoclinique (ICOD N°: 01-072-1465). Le diagramme DRX présente des pics larges, ce qui indique que les grains sont plutôt de taille nanométrique

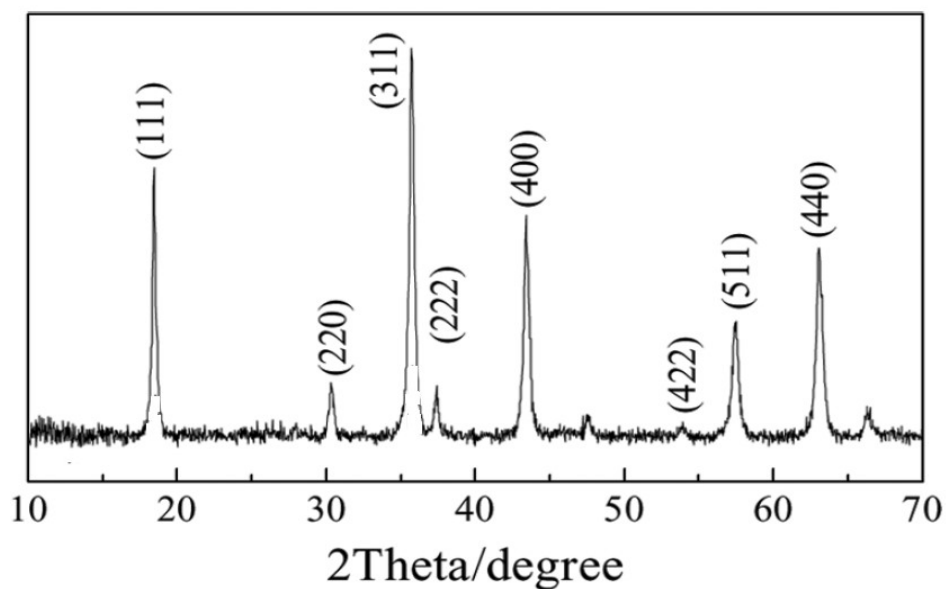


Figure III-5. Spectre DRX de MgCr₂O₄.

Les tailles de cristallite ($D = 32$ nm et $D = 47,5$ nm) respectivement pour Fe_2O_3 , MgCr_2O_4 sont estimées à partir de la largeur du pic (β) le plus intense du spectre DRX $\{D = 0,94 \lambda / (\beta \cos \theta)\}$.

III.7.2. Spectroscopie infrarouge

Dans le but de confirmer la phase des deux semi-conducteurs Fe_2O_3 et MgCr_2O_4 , nous avons effectué l'analyse infra rouge. Les pics centrés à 500 et 1000 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibrations Cr_2O_3 , Fe_2O_3 et MgO respectivement en accord avec la littérature. La bande d'absorption localisée à 3500 cm^{-1} correspond à la fonction OH, attribuée aux molécules d'eau adsorbées.

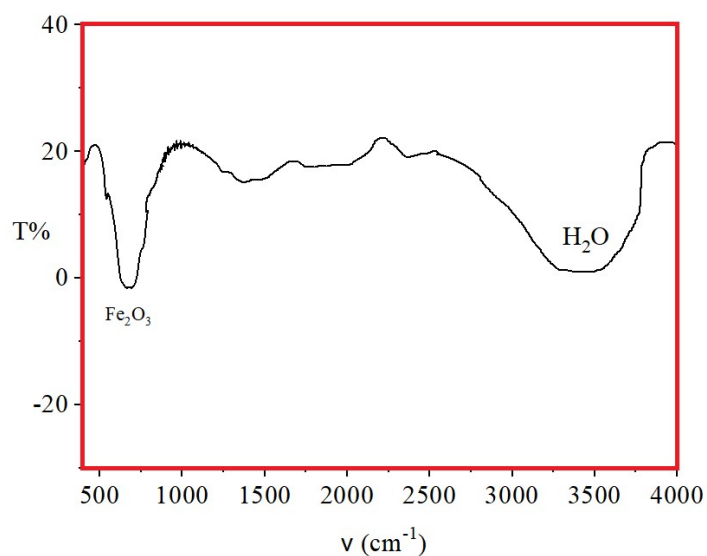


Figure III-6. Spectre infrarouge de Fe_2O_3 .

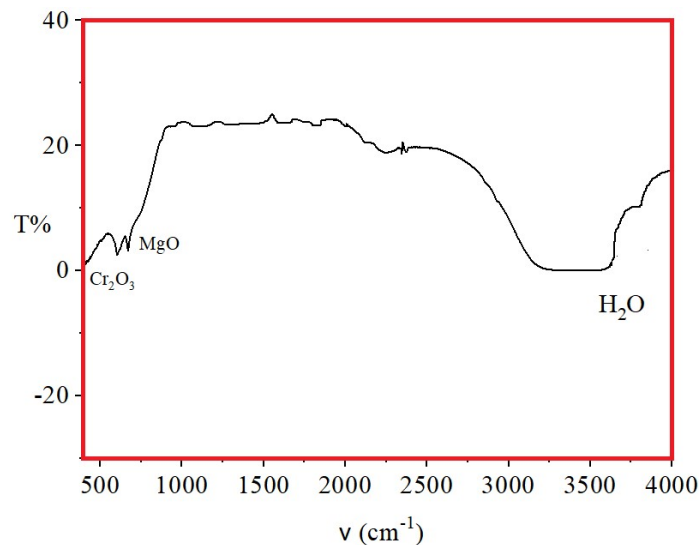


Figure III-7. Spectre infrarouge de MgCr₂O₄.

III.7.3. Mesure de la conductivité électrique

Les conductivités σ ont été mesurées au moyen du dispositif décrit précédemment (Figure III-8) en utilisant la formule suivante:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / RT) \quad (\text{III-4})$$

La variation thermique de σ révèle un comportement semi-conducteur pour MgCr₂O₄. L'évolution de la conductivité thermique obéit à une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation $E_a = 0,19$ eV E_a nécessaire pour le saut d'électrons par polarons entre sites octaédriques à arrêtes communes. Nous avons caractérisé la spinelle photo-électro-chimiquement, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le diagramme de bande d'énergie.

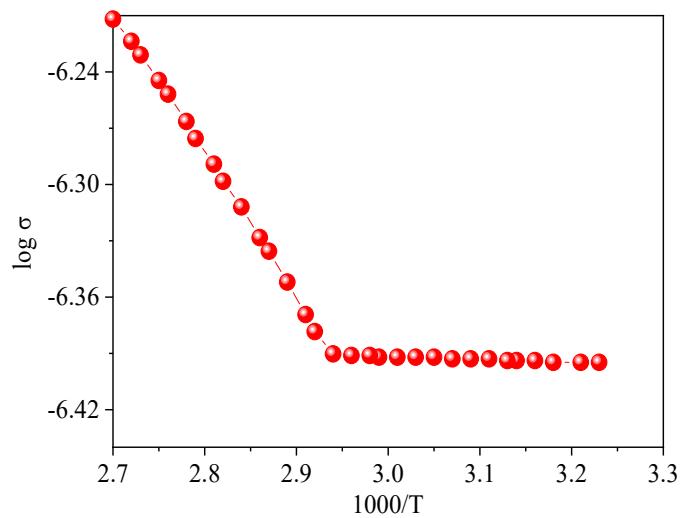


Figure III-8. Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$.

Par conséquent l'augmentation de σ avec la température ne peut être attribuée qu'à l'augmentation de la mobilité des électrons qui sont thermiquement activés.

III.7.4. Mesures de capacitances

La détermination du potentiel de la bande plate (E_{bp}) est obtenue à partir de la relation de Mott-Shottky[4]. L'utilisation de cette technique consiste à tracer l'inverse de la capacité (C^{-2}) en fonction du potentiel appliqué (E). Généralement, la courbe obtenue est une droite et le potentiel de la bande plate (E_{bp} flat band potential) pourra être estimé pour $C^{-2} = 0$.

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{III-5})$$

C_{sc} : la capacité de la couche de la charge d'espace (RCS)

ϵ : Constante diélectrique du semi-conducteur

ϵ_0 : Permittivité du vide ($8.84 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

e : La charge de l'électron

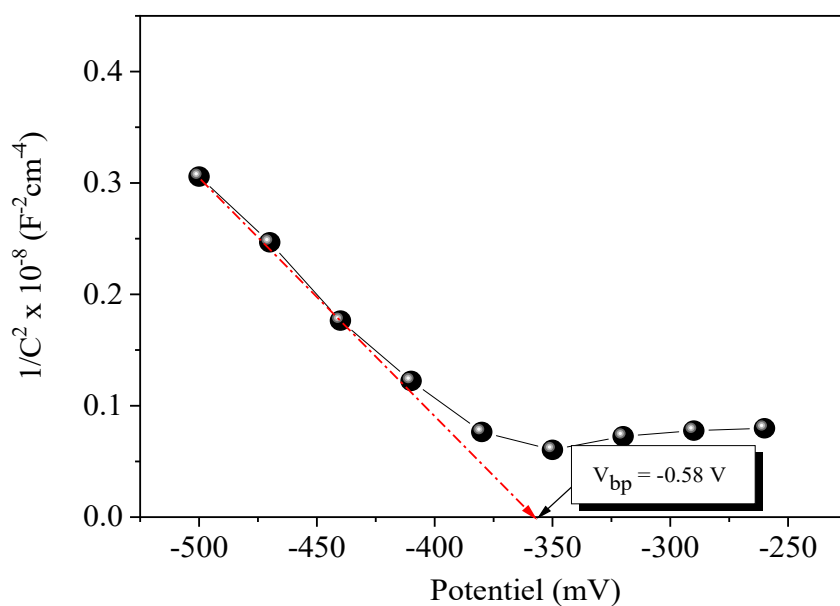


Figure III-9. Variation de C^{-2} en fonction du potentiel de Fe_2O_3 dans à fréquence fixe (10 kHz) en milieu colorant (RP- 10 mg L^{-1}), vitesse de balayage 5 mVs-1.

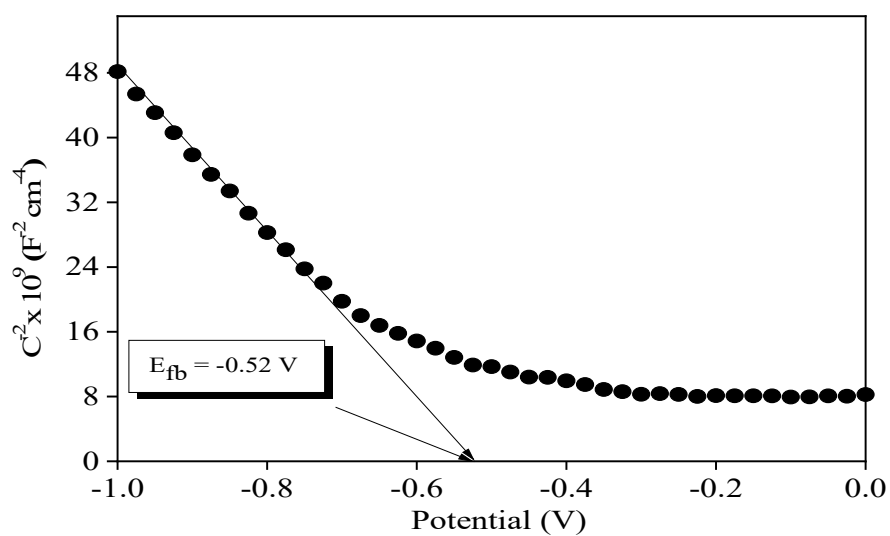


Figure III-10. Courbe Mott-Shottky (C-2-E) de MgCr_2O_4 dans la solution de travail à une fréquence de 10 kHz.

III.8. Propriétés physiques**III.8.1. Détermination des propriétés optiques**

Les spectres de réflectance diffuse pour les composés Fe_2O_3 et MgCr_2O_4 sont enregistrés dans le domaine (300-1000 nm). Les courbes dérivées permettent de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) qui correspond au point d'inflexion (λ_o).

$$E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda_o \text{ (nm)} \quad \text{(III-6)}$$

Cependant pour connaître le type de transition, on utilise la relation de Pankov[6]. La variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) s'exprime par la relation :

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad \text{(III-7)}$$

A est une constante et $n = 2$ ou $1/2$ respectivement pour une transition directe ou indirecte. Le gap est déterminé par l'intersection de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ avec l'axe $h\nu$ (Figures III-11 et III-12). Le gap est déterminée en extrapolant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ à $h\nu=0$, En raison de la couleur vert de l'oxyde MgCr_2O_4 , cette valeur peut raisonnablement être considérée comme l'écart E_g , on peut dire que nous avons une transition directe grâce à cette valeur de E_g qu'elle est plus proche de celle estimée à partir du spectre de la réflectance calculer par la relation (III-7).

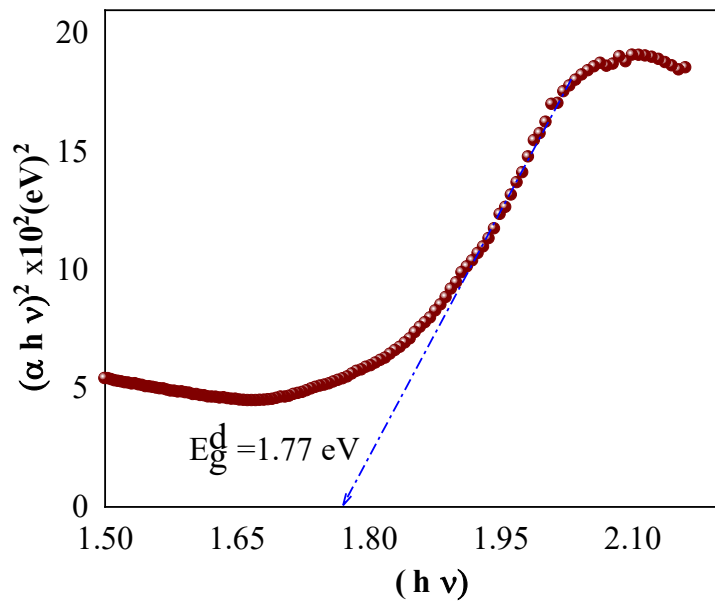


Figure III-11. Transition optique directe de Fe_2O_3 ($n=2$).

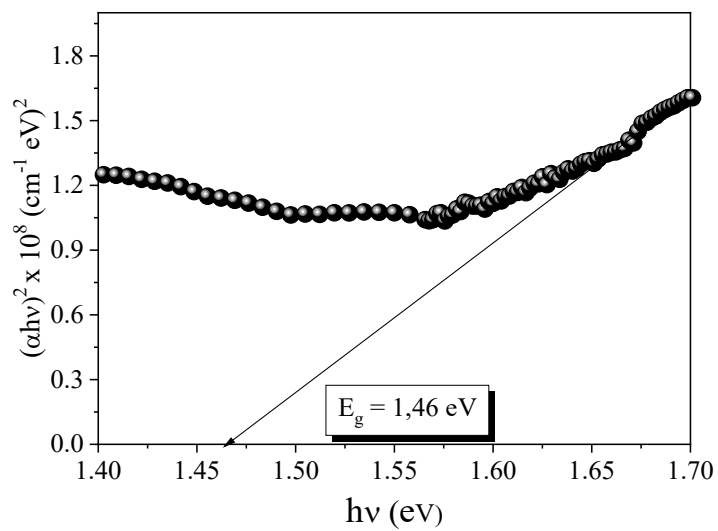


Figure III-12: Transition optique directe de MgCr_2O_4 ($n=2$).

III.9. Application

Nous suivons l'application photo-catalytique de la première partie qui traite la photo dégradation de rouge poncea sur l'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$.

III.9.1. Réactions redox envisageables

Lorsque le semi-conducteur Fe_2O_3 est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son énergie de gap, un électron e^- passe de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) selon :



Un aperçu sur le processus d'injection est plus clair dans le diagramme d'énergie (figure III-13), en positionnant adéquatement les bandes de conductivité des deux SC comportant l'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$.

Le potentiel ($eV_{fb} = -0.58 \text{ V}$) de Fe_2O_3 , décrit la position énergétique de la VB par rapport au vide :

$$eV_{fb} + E_a + 4,74 = 4.58 \pm 0,05 \text{ eV} \quad (\text{III-9})$$

Par conséquent, son potentiel CB ($\text{VB} - E_g$) est situé en dessous de niveau du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$ ($\sim -0,5 \text{ V}$) qui devrait participer à la dégradation du RP S. L'énergie d'activation de Fe_2O_3 est évaluée par notre récent travail [5]. WO_3 est stable dans le domaine de pH (4-13) et le potentiel eV_{fb} est approximativement évalués à partir des courbes de potentiel selon le modèle de Gartner [6].

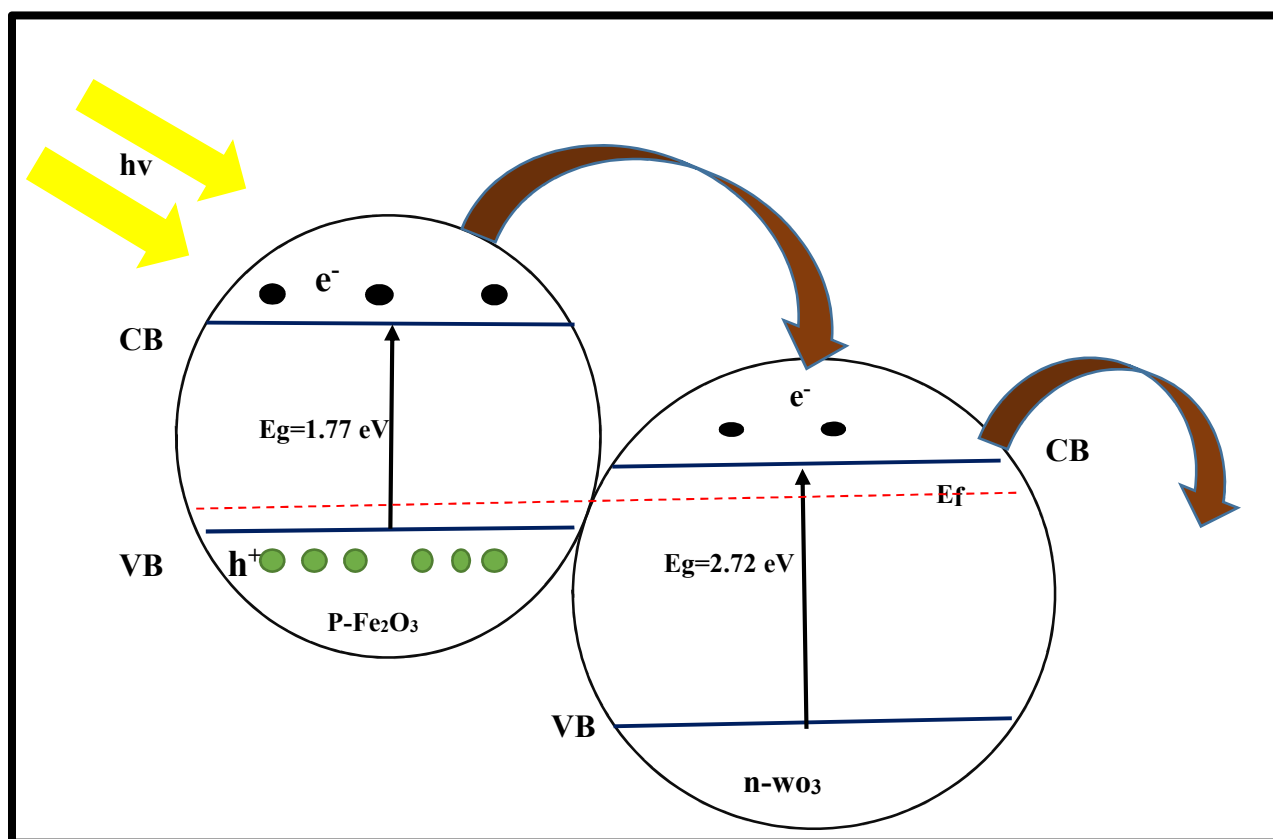
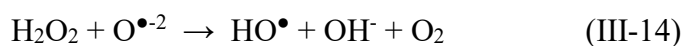
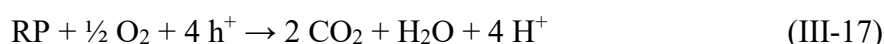


Figure III-13. Le diagramme de bande d'énergie de l'hétéro-système $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$.

Les paires e^-/h^+ de $p\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se recombiner et migrer jusqu'à la surface et réagir avec les molécules de RP adsorbées est donner les électrons afin de créer des espèces intermédiaires des radicaux libres OH^\bullet . Les électrons seront réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec les réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants OH^\bullet qui sont responsable a l'oxydation de notre présente molécule du RP S jusqu'à minéralisation totale selon les réactions suivantes:



Alors OH^\bullet résultant est un oxydant avec un potentiel de (+2,8 V) [7] qui est responsable a la dégradation du RP S en produits minéraux(III-17) pour une concentration initiale de 10 mg/L. La photolyse est réalisée dans les mêmes conditions en l'absence de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$, les résultats des tests photo catalytiques pour Fe_2O_3 et WO_3 seules ont aussi présentés par la figure (III-19). Le spectre UV-Vis figure (III-19) confirme l'activité de l'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$.

a) Etude d'adsorption

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du RPS , ce temps avoisine 60 minutes (Figure III-14). Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante:

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{III-18})$$

Où

- Qads: quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1}).
- Co : concentration initiale du substrat (mg / L).
- Ct : concentration du substrat (mg / L) à l'instant t.
- V: volume de la solution (L).
- m: masse d'adsorbant (g).

Le rendement d'adsorption est calculé par la relation :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.19})$$

Où C_0 : concentration initiale du RPS (mg / L).
 C_e : concentration résiduelle du RPS en solution (mg / L).

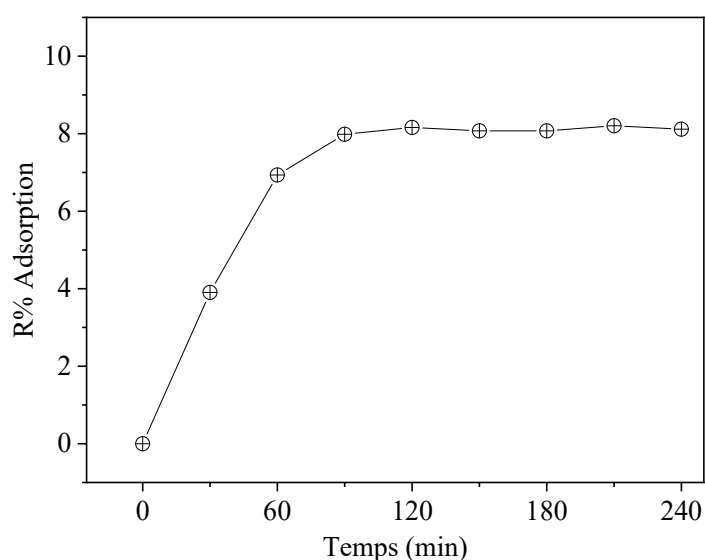


Figure III-14. Cinétique d'adsorption de RP(10 mg/ L) en présence de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$

Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a un transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photo-catalytique, il faut prendre par considération de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photo-catalytique du colorant RPS et donc on démarre l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

b) Influence de la masse de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation

La vitesse initiale de la photo-dégradation est directement proportionnelle à la masse du catalyseur. La réaction correspond au rapport de la quantité maximale de

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ pour laquelle toutes les particules, c.à.d. la plus grande surface exposée, est totalement illuminée.

Pour des quantités plus importantes de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$, un effet d'écrantage des particules survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. Cette étude nous permet de déterminer le meilleur rapport en masse (dose C_m) de ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$); cette valeur optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à:

1. Éviter l'excès de catalyseur
2. Assurer une absorption maximale des photons

La figure (III-15) montre que pour un rapport de 50 mg/50 mL, le pourcentage (45 %) de dégradations du RPS est maximale. Ce rapport sera utilisé pour les tests ultérieurs

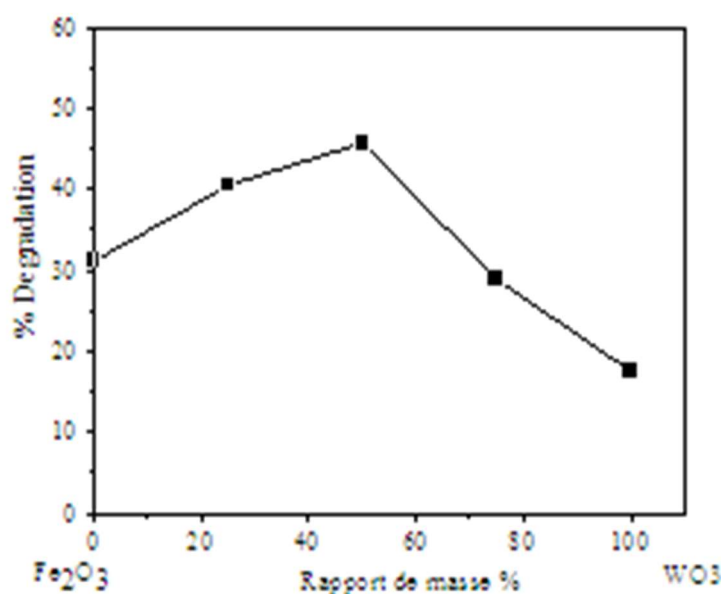


Figure III-15. Effet de la masse de jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation du RP S

c) Influence de pH pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation du RPS

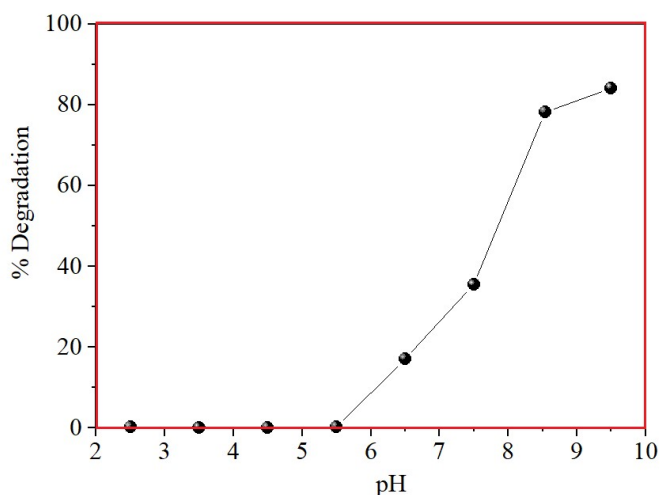


Figure III-16. Effet de pH $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation du RPS.

III.10. Photo dégradation de rouge ponceau S sous les conditions optimisées

Nous évaluons les tests photo-catalytiques pour le colorant rouge ponceau s par $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$. Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée au mois de mai.

Le réacteur contient 50 ml de solution RPS . Le milieu de travail est de pH~ 8.5 soumis à une agitation magnétique constante, cela est nécessaire pour assurer la dispersion du catalyseur dans la solution. La température à la fin de la réaction a atteint 25 °C.

Les échantillons prélevés sont centrifugés et les concentrations résiduelles sont analysées par un spectrophotomètre UV- Visible à double faisceau.



Figure III-17. Réacteur de photo dégradation de rouge ponceau S sous lumière solaire.

III.11. Photo dégradation de vert de méthyle

Nous évaluons les tests photo-catalytiques pour le colorant vert de méthyle (VM) par $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$. On expose à la lumière solaire sur la solution de VM pendant 3 h au mois de mai. Le réacteur contient 50 ml de solution VM. Le milieu de travail est de $\text{pH} \sim 8.5$ soumis à une agitation magnétique constante. La température à la fin de la réaction a atteint 25°C .

Les échantillons prélevés sont centrifugés et les concentrations résiduelles sont analysées par un spectrophotomètre UV- Visible à double faisceau.



Figure III-18. Réacteur de photo dégradation de vert de méthyle sous lumière solaire.

III.12 .Spectres de dégradation des colorants rouge ponceau et vert de méthyle

Les spectres de décoloration des deux colorants étudiés RPS et VM ont été suivis par la méthode photocatalytique. Une disparition progressive des pics d'absorbances a été observés pendant toute la durée d'irradiation, Figures III.19 et III.20 .

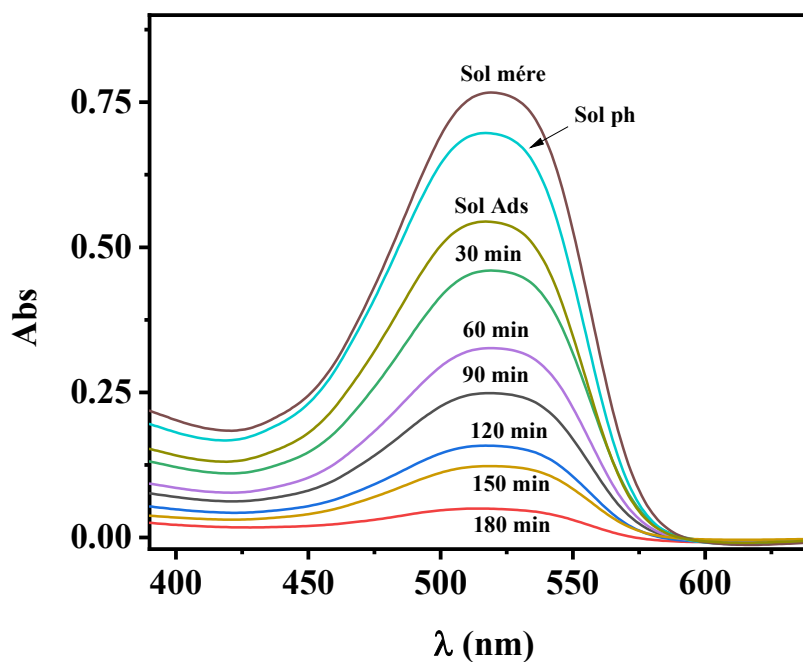


Figure III-19 . Cinétique de la photo-dégradation de RP (10 mg / L) en présence de Fe₂O₃/WO₃

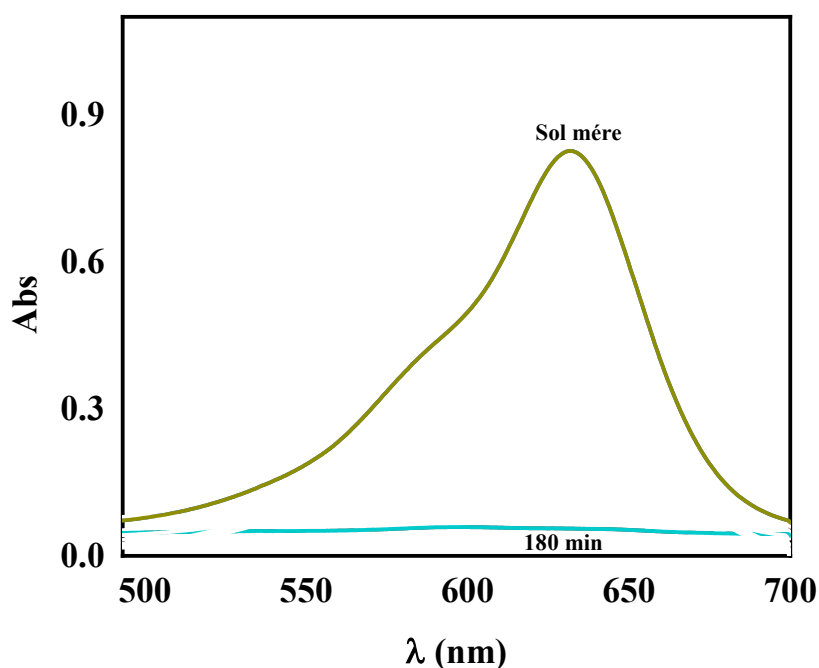


Figure -III.20. Cinétique de la photo-dégradation de VM (10 mg / L) en présence de $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$.

La disparition totale des pics d'absorption à la fin de la période d'irradiation a montré une dégradation totale des principaux chromophores ; Il convient de noter qu'aucune augmentation de l'absorbance dans l'UV n'a été observée. La photodégradation solaire du colorant rouge ponceau S (RPS) dans l'eau est réalisée par succion en présence de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ produit par la technique co-précipitation . Fe_2O_3 a été utilisé comme photocatalyseur en hétérojonction avec WO_3 efficace pour la dégradation photocatalytique du colorant RPS.

En raison de la bonne séparation des charges des paires électron-trou fortement photogénérées du Fe_2O_3 préparé, une dégradation complète du RPS s'est produite en 2 h sous la lumière naturelle du soleil pour une concentration initiale de 10 mg/mL et à pH ~ 8 avec une dose de 1 mg /mL de catalyseur.

Une autre hétérojonction de $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ a été testée avec succès pour la dégradation du vert du méthyle a donné des résultats positifs prouvé par le spectre III-20 qui montre une dégradation totale about du 3 h.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. KIM, Jungwon, LEE, Chul Wee, et CHOI, Wonyong. Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light. *Environmental science & technology*, 2010, vol. 44, no 17, p. 6849-6854.
2. HANAWALT, J. D., RINN, H. W., et FREVEL, L. K. Chemical analysis by X-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1938, vol. 10, no 9, p. 457-512.
3. SERMAGE, B. et DURAFFOURG, G. DÉTERMINATION PAR CATHODOLUMINESCENCE, DE LA BANDE INTERDITE DE QUELQUES COMPOSÉS I-III-VI₂ ET II-IV-V₂. *Le Journal de Physique Colloques*, 1974, vol. 35, no C3, p. C3-289-C3-293.
4. LAHMAR, H. (2017). Elaboration de nouveaux matériaux semi-conducteurs en vue de leurs applications pour la protection environnementale (Doctoral dissertation, Faculté de Chimie).
5. HALIKIA, Iliana et MILONA, Evangelia. Kinetic study of the solid state reaction between alpha-Fe₂O₃ and ZnO for zinc ferrite formation. *Canadian metallurgical quarterly*, 1994, vol. 33, no 2, p. 99-109.
6. GUEL, Boubié et TRAORÉ, Jean B. Legmaet Harouna. Modélisation des Transferts de Charges sous Illumination à une Interface n-MoSe₂/(I₃⁻, I⁻). *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 2008, vol. 25, p. 1-17.
7. KESRAOUI-ABDESSALEM, Aida. *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée*. 2008. Thèse de doctorat. Université Paris-Est; Université de Tunis El-Manar. Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie).

Conclusion générale

Conclusion général

Conclusion général

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'élimination des colorants textile par le procédé d'oxydation avancée (POA) utilisé comme prétraitement. Ainsi, cette recherche a comporté deux volets. Le premier s'est axé sur la synthèse et l'utilisation des matériaux semi-conducteurs qui sont MgCr_2O_4 , CaBi_2O_4 , Fe_2O_3 utilisant la lumière comme source pour le traitement et la dépollution des eaux. Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à la photo-dégradation par les semi-conducteurs que nous avons fait. Deux colorants ont été testés, le vert de méthyle et le rouge ponceau S.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que la photo catalyse est efficace pour le traitement des eaux polluées par des colorants Textile. La dégradation des colorants textile est effectuée par l'action oxydante des OH^\bullet produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux hydroxyles sont produit dans notre le système visible solaire par la réaction photo catalysé par $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ et $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ qui presentents des bands gap (1.4 et 1.8 eV) respectivement d'après l'analyse par réflectance diffuse . Les radicaux hydroxyles sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques. Dans le visible, un autre mécanisme qui intervient dans le processus de dégradation, soit uniquement un transfert d'électrons

Résumé

La photodégradation solaire du colorant rouge ponceau S (RPS) dans l'eau est réalisée par succion en présence de Fe_2O_3/WO_3 produit par la technique sol gel. En plus de sa caractérisation structurale, Fe_2O_3 a été photo-caractérisé électrochimiquement. L'absorption lumineuse favorise les électrons dans la bande de conduction du sensibilisateur. La bande interdite du semi-conducteur Fe_2O_3 est de 1,51 eV avec une transition optique directe. L'énergie d'activation de 0,19 eV. Fe_2O_3 a été utilisé comme photocatalyseur en hétérojonction avec WO_3 efficace pour la dégradation photocatalytique du colorant. En raison de la bonne séparation des charges des paires électron-trou fortement photogénérées du Fe_2O_3 préparé, une dégradation complète du RPS s'est produite en 2 h sous la lumière naturelle du soleil pour une concentration initiale de 10 mg/mL et à pH ~ 8 avec une dose de 1 mg /mL de catalyseur. Une autre hétérojonction de $MgCr_2O_4/SnO_2$ a été testée avec succès pour la dégradation du vert du méthyle a donné des résultats positifs.

Mot Clés ; photocatalyse ; Fe_2O_3/WO_3 ; $MgCr_2O_4/SnO_2$; RPS ; VM ; Lumière solaire

Abstract

The solar photodegradation of the culvert red dye S (RPS) in water is carried out by suction in the presence of Fe_2O_3 / WO_3 produced by the sol gel technique. In addition to its structural characterization, Fe_2O_3 has been electrochemically photo-characterized. Light absorption favors electrons in the conduction band of the sensitizer. The bandgap of the Fe_2O_3 semiconductor is 1.51 eV with a direct optical transition. Activation energy of 0.19 eV. Fe_2O_3 was used as a heterojunction photocatalyst with WO_3 effective for photocatalytic degradation of the dye. Due to the good charge separation of the strongly photogenerated electron-hole pairs of the prepared Fe_2O_3 , complete degradation of the RPS occurred within 2 h under natural sunlight for an initial concentration of 10 mg / mL and at pH ~ 8 with a dose of 1 mg / mL of catalyst. Another $MgCr_2O_4 / SnO_2$ heterojunction was successfully tested for methyl green degradation with positive results.

Keywords ; photocatalysis; Fe_2O_3 / WO_3 ; $MgCr_2O_4 / SnO_2$; RPS; VM; Solar light

ملخص

التحلل الضوئي الشمسي للصبغة الحمراء S (RPS) في الماء يتم بوجود Fe_2O_3 / WO_3 المنجز بتقنية هلام. بالإضافة إلى خصائصه الهيكلية، فقد تم تمييز Fe_2O_3 ضوئياً كهروكيميائياً. يفضل امتصاص الضوء للإلكترونات الموجودة في نطاق التوصيل للمُحسِس. فجوة النطاق لأشباه الموصلات Fe_2O_3 هي 1.51 إلكترون فولت مع انتقال بصري مباشر. تم استخدام Fe_2O_3 كمحفز ضوئي غير متجانس مع WO_3 الفعال لتحلل التحفيز الضوئي للصبغة. نظرًا لفصل الشحنة الجيدة لأزواج ثقب الإلكترون المولدة ضوئياً بقوة Fe_2O_3 المحضر، حدث تدهور كامل لـ RPS خلال ساعتين تحت ضوء الشمس الطبيعي لتركيز أولي قدره 10 مجم / مل وعند درجة الحموضة ~ 8 بجرعة 1 ملغم / مل من المحفز. تم اختبار ارتباط $MgCr_2O_4 / SnO_2$ متغاير آخر بنجاح لتحلل الميثيل الأخضر مع نتائج إيجابية.

كلمات مفاتيحية؛ التحفيز الضوئي Fe_2O_3 / WO_3 ؛ $MgCr_2O_4 / SnO_2$ ؛ RPS؛ VM؛ ضوء الطاقة الشمسية