

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل
Université Mohammed Seddik Benyahia - Jijel

Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Département de Chimie



Thèse présentée par

Kiamouche Samir

En vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Spécialité : Chimie

Option : *Chimie analytique*

Thème

**Matériaux Photocatalytiques de Production d'Hydrogène et de Traitement
d'Eau**

Devant le jury composé de :

M. Azzedine BOUDJERDA	Professeur, Université de Jijel	Président
M. Lyamine MESSAADIA	Professeur, Université de Jijel	Encadreur
M. Messaoud BENAMIRA	Professeur, Université de Jijel	Co-Encadreur
M. Abdelatif MESSAOUDI	Professeur, Université Batna 1	Examineur
M. Sami KHETTAF	Maître de conférences A, Université Batna 1	Examineur
M. Rida MASMOUDI	Maître de conférences A, Université Batna 1	Examineur
M. Hicham LAHMAR	Maître de conférences A, Université de Jijel	Invité

Année universitaire 2022-2023

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier ALLAH qui à lui je rends grâce pour la force, la volonté, le savoir et le courage qu'il m'a donné et qu'ils m'ont permis d'achever ce travail.

Mes premiers mots s'adressent à mes encadreurs **Pr. MESSAADIA Lyamine** et **Pr. BENAMIRA Messaoud**, sans qui, rien de tout cela n'aurait été possible. Je les remercie chaleureusement pour leurs idées pertinentes, leurs conseils et le temps accordé par eux, ainsi que pour leur grande contribution à l'analyse et à l'interprétation des résultats, à la rédaction des articles et à la correction de ce manuscrit. Je leur souhaite tout le meilleur, tout le succès possible dans leur future carrière et brillance de plus en plus et que Dieu les récompense de tout bien, Incha Allah, encore une fois je vous remercie sincèrement.

Je prie également **Pr. Azzedine BOUDJERDA** d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de présider ce jury. Je remercie également **Pr. Abdelatif MESSAOUDI**, **Dr. Sami KHETTAF**, et **Dr. Rida MASMOUDI** d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je voudrais également à présenter ma gratitude à Monsieur **LAHMAR Hicham**, Maître des conférences A à l'université de Jijel, pour sa précieuse aide et contribution dans la partie photocatalyse. Je le remercie sincèrement et avec mon plus profond respect.

Je tiens à remercier les deux directeurs du Laboratoire des Interactions Matériaux Environnement (**LIME**), et Laboratoire Energétique Appliquée et des Matériaux (**LEAM**) pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Mes sincères remerciements vont à ma chère épouse **Loubna** pour son soutien moral et pour avoir été à mes côtés tout au long de la réalisation de cette thèse.

Merci à toutes mes collègues qui, m'ont aidé le long de la réalisation de ma thèse.

Dédicaces

Ce travail est dédié :

A la mémoire de mon père

A ma mère pour ses encouragements

A ma femme

A mes adorables enfants

A mes frères et sœurs

Liste des abréviations

<i>b</i>	Constante de Langmuir
BC	Bande de conduction
BCF	Facteur de bioconcentration
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BV	Bande de valence
C	Concentration
C	Capacité (F/m ²)
C_{dc}	Capacité de la double couche
CE	Contre électrode
C_e	Concentration à l'équilibre
CL50 96h	Concentration létale pour 50 % des organismes soumis à l'essai pendant 96 h
COSMO	Conductor-like Screening
d	Distance inter réticulaire
DCO	Demande chimique en oxygène
DFT	Density Functional Theory
DM	Dynamique moléculaire
DRX	Diffraction des rayons X
E	Potentiel
e	Charge d'électron
E⁰	Potentiel standard
E₀	Amplitude de la tension
E_{BC}	Energie de la bande de conduction
E_{BV}	Energie de la bande de valence
ECS	Electrode au calomel saturé
EDX	Spectroscopie X à dispersion d'énergie
E_F	Energie de Fermi
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
E_{ox/red}	État électrochimique
ERO	Espèces réactives de l'oxygène
ESP	Potentiel électrostatique
ET	Électrode de travail

exp	Exponentielle
f	Fréquence en Hertz (Hz)
f_k^0	Attaque radicalaire
f_k^+	Attaque nucléophile
f_k^-	Attaque électrophile
F(R)	Rémission ou la fonction de Kubelka-Munk
FMO	Orbitales moléculaires frontières
Gap (E_g)	Bande Interdite
h⁺	Trous
Ha	Hartree
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
$h\nu$	Energie du rayonnement incident
Hz	Hertz
IF	Indices de Fukui
I_{pa}	Courant du pic anodique
I_{pc}	Courant du pic cathodique
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
J(V)	Densité de courant-potentiel
K	Kelvin
K	Facteur numérique communément appelé facteur de forme des cristallites
k	Constante de Boltzmann
LDH	Layered double hydroxide
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEP	Potentiel électrostatique moléculaire
méta-GGA	Méta approximation du gradient généralisé
N	Concentration effective des porteurs de charge
N_a	Nombre d'Avogadro
N_A	Densité d'accepteurs (site/m ⁻³)
n	Ordre de réflexion
OX	Oxydant
pH_{pzc}	pH au point zéro charge

POA	Procédé d'oxydation avancée
PS	Ponceau S
R	Pourcentage de réflectance
Rh-B	Rhodamine B
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
S_{BET}	Surface spécifique
SC	Semi-conducteur
SCAN	Strongly Constrained and Appropriately Normed
SCF	Self Consistent Field
UV-vis	Spectroscopie ultraviolet-visible
ν	Fréquence (s^{-1} ou Hz)
V	Volt
V_{bp}	Potentiel de la bande plate
V_M	Volume molaire
V_m	Volume de la monocouche adsorbée
Z(w)	Impédance électrique
α	Coefficient d'absorption
β	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X
ΔE	Energie gap
ϵ	Constante diélectrique du semi-conducteur
ϵ_0	Permittivité de l'espace libre
θ	Angle d'incidence
λ	Longueur d'onde
μ	:potentiel chimique
ρ	Densité de charge
σ	Surface occupée par une molécule d'adsorbat
τ_{hkl}	Taille des cristallites
ω	Fréquence angulaire ($rad.s^{-1}$)

Liste des figures

Figure	Page
Figure I.1 : Principaux processus de décontamination des eaux usées industrielles.	7
Figure I.2 : Trois catégories de base de matériaux basées sur l'énergie de la bande interdite. Un isolant a une large bande interdite, de sorte que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Dans les matériaux semi-conducteurs, la bande interdite est plus étroite, de sorte que l'électron peut s'élever dans la bande de conduction. Dans un métal ou un conducteur, il n'y a pas de bande interdite, les électrons peuvent donc facilement sauter de chaque bande.	10
Figure I.3 : Principe de la photocatalyse hétérogène.	11
Figure I.4 : Bande interdite de certains semi-conducteurs en fonction du potentiel redox de différentes espèces chimiques mesuré à pH= 0.	14
Figure I.5 : Représentation schématique de la structure de bande d'un semi-conducteur : la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) sont séparées par la bande interdite (Eg). La dynamique des porteurs de charge lors de l'irradiation est représentée par les chiffres 1 à 11.	15
Figure I.6 : Représentation schématique des processus intervenant sur un photocatalyseur après excitation lumineuse.	16
Figure I.7 : Diagramme schématique montrant la structure de la bande d'énergie et la séparation des paires électron-trou dans l'hétérojonction p-n.	19
Figure II.1 : Dopage de type n.	23
Figure II.2 : Structure de l'hydroxyde doubles lamellaires.	31
Figure II.3 : Détermination de potentiel de bande plate d'un semi-conducteur.	31
Figure II.4 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques pour un système rapide.	33
Figure II.5 : Diagramme typique de Nyquist.	34
Figure II.6 : Formule chimique de la Rhodamine B.	37
Figure II.7 : Formule chimique de Ponceau S.	38
Figure III.1 : Illustrations de la réflexion de la loi de Bragg.	40
Figure III.2 : DRX Panalytical Empyrean.	41

Figure III.3 : Illustration schématique d'un instrument MEB.	42
Figure III.4 : MEB Thermo Scientific Quattro S.	42
Figure III.5 : Illustration schématique d'un spectrophotomètre IRTF moderne.	44
Figure III.6 : IRTF JASCO FT/IR-4600.	44
Figure III.7 : Spectrophotométrie UV-Visible (optizen pop).	45
Figure III.8 : Schéma de la diffusion de la lumière à partir d'un échantillon en poudre.	46
Figure III.9 : Dispositif expérimental pour les mesures du gap optique.	48
Figure III. 10 : Illustration schématique d'un instrument BET.	49
Figure III. 11 : Dispositif expérimental pour la mesure de la BET.	49
Figure III. 12 : La cellule et le Voltalab.	50
Figure IV.1 : Protocole expérimental pour l'élaboration de Cu₂O.	57
Figure IV.2 : Poudre de Cu₂O/TiO₂ préparé.	58
Figure IV.3 : Protocole expérimental pour l'élaboration de ZnFe LDH.	58
Figure IV.4 : Protocole expérimental pour l'élaboration de ZnCr LDH.	59
Figure IV.5 : Protocole expérimental pour l'élaboration de Fe₂O₃.	60
Figure IV.6 : Protocole expérimental pour l'élaboration de WO₃.	60
Figure IV.7 : Protocole expérimental pour l'élaboration de Fe₂O₃/WO₃.	61
Figure IV.8 : Diffractogramme X de TiO₂, Cu₂O et Cu₂O/TiO₂.	62
Figure IV.9 : Diffractogramme X de ZnFe LDH et ZnCr LDH.	63
Figure IV.10 : Diffractogramme X de WO₃, Fe₂O₃ et Fe₂O₃/WO₃.	64
Figure IV.11 : Image MEB de : a) TiO₂, b) Cu₂O, c) et d) Cu₂O/TiO₂.	65
Figure IV.12 : Image MEB de : a) ZnFe LDH et b) ZnCr LDH.	66
Figure IV.13 : Image MEB de : a) Fe₂O₃, b) WO₃, c) et d) Fe₂O₃/WO₃.	67
Figure IV.14 : EDX de : a) TiO₂, b) Cu₂O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH et e) Fe₂O₃.	68
Figure IV.15 : Spectre infrarouge de : a) TiO₂, Cu₂O, Cu₂O/TiO₂, b) ZnFe LDH, ZnCr LDH, et c) Fe₂O₃, WO₃.	70
Figure IV.16 : Spectre de la réflectance diffuse UV-Vis de : a) TiO₂ et c) Cu₂O, b) Transition optique indirecte de TiO₂ et d) Transition optique directe de Cu₂O.	71

Figure IV.17 : Spectre de la réflectance diffuse UV-Vis de : a) ZnFe LDH et c) ZnCr LDH, b) Transition optique directe de ZnFe LDH et d) Transition optique indirecte de ZnCr LDH.	72
Figure IV.18 : Spectre de la réflectance diffuse UV-Vis de : a) Fe ₂ O ₃ et c) WO ₃ , Transition optique directe de : b) Fe ₂ O ₃ et d) WO ₃ .	73
Figure IV.19 : Isotherme d'adsorption/désorption de N ₂ obtenue pour : a) TiO ₂ , b) Cu ₂ O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH, e) Fe ₂ O ₃ et f) WO ₃ .	74
Figure IV.20 : Tracés de Mott Schottky de : a) TiO ₂ , b) Cu ₂ O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH, e) Fe ₂ O ₃ et f) WO ₃ .	76
Figure IV.21 : Caractéristiques densité de courant-potentiel J(V) à pH = 8 : a) Fe ₂ O ₃ et b) WO ₃ .	78
Figure IV.22 : Tracés de Nyquist des données SIE : a) TiO ₂ , b) Cu ₂ O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH et e) WO ₃ .	79
Figure IV.23 : Profils de Voltammétrie cyclique : a) TiO ₂ , b) Cu ₂ O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH et e) WO ₃ .	80
Figure V.1 : pH au point zéro charge (pH _{pzc}) de : a) TiO ₂ , b) Cu ₂ O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH, e) Fe ₂ O ₃ et f) WO ₃ déterminé par la méthode de dérive du pH.	83
Figure V.2 : Détermination de λ_{max} de : a) Rh-B et b) PS. Courbe d'étalonnage de : c) Rh-B et d) PS.	85
Figure V.3 : Capacité d'adsorption de la Rh-B à l'obscurité.	87
Figure V.4 : Diagramme de bande d'énergie de l'hétérosystème (Cu ₂ O/TiO ₂) / électrolyte Rh-B avec le mécanisme schéma en Z.	88
Figure V.5 : Cinétique de la dégradation photocatalytique de la Rh-B (C=10 mg/L à pH = 6.8, T = 25°C, et une dose de catalyseur de 1 mg/ml).	90
Figure V.6 : Effet du pH sur la photodégradation de la Rh-B (10 mg/L) par les photocatalyseurs Cu ₂ O, TiO ₂ et Cu ₂ O/TiO ₂ (1/1).	91
Figure V.7 : Mécanisme proposé pour les voies de dégradation de la Rhodamine B et de ses intermédiaires.	92
Figure V.8 : Structure moléculaire optimisée de la Rh-B par DFT/Dmol3/meta-GGA/SCAN fonctionnel.	92
Figure V.9 : a) et b) Fonctions de Fukui, c) et d) HOMO, LUMO, e) Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) (isovaleur 0,016) et f) densité électronique de la Rh-B.	94

Figure V.10 : Théorie prédite, a) Toxicité aiguë, b) Facteur de bioconcentration, c) Toxicité sur le plan du développement et d) Mutagénicité de la rhodamine B et de ses intermédiaires de dégradation.	99
Figure V.11 : Simulations MD, vues de côté et de dessus de la configuration d'adsorption la plus stable de Rh-B sur une surface : a) TiO₂ (101) /400 H₂O et b) Cu₂O (111) /400 H₂O.	102
Figure V.12 : Cinétique de la dégradation photocatalytique de la Rh-B (C=10 mg/L à pH = 6.8, T = 25°C, et une dose de catalyseur de 1 mg/ml).	103
Figure V.13 : Effet du pH sur la dégradation de la Rh-B.	104
Figure V.14 : Schéma de principe du transfert de charge entre Fe₂O₃ et WO₃.	107
Figure V.15 : Effet du rapport massique Fe₂O₃/WO₃ sur la dégradation photocatalytique du PS après 180 min sous la lumière solaire (Condition : pH = 8, T = 25 °C, [PS] = 10 mg/L, dose de catalyseur : 1 mg/1 mL).	108
Figure V.16 : a) Courbe d'adsorption du PS (10 mg/L) sur Fe₂O₃/WO₃ (1/1) (pH = 8, T = 25°C, [PS]= 10 mg/L), b) Effet du pH sur la photodégradation (T = 25°C, [PS] = 10 mg/L).	109
Figure V.17 : a) Cinétique de la photodégradation du PS (pH = 8, T = 25°C, [PS] = 10 mg/L, dose de catalyseur : 1 mg/1 mL), b) Spectre de photodégradation UV-Vis du PS (10 mg/L) sur photocatalyseur Fe₂O₃/WO₃ (1/1), c) Efficacité d'élimination de la DCO par Fe₂O₃/WO₃.	110
Figure V.18 : Cycle de dégradation photocatalytique du PS sur un photocatalyseur Fe₂O₃/WO₃ (1/1). (pH = 8, T = 25°C, [PS]= 10 mg/L).	111
Figure V.19 : Cinétique de la photodégradation du PS à différentes concentrations (pH = 8, T = 25°C, dose de catalyseur : 1 mg/1 mL).	112
Figure V.20 : Dispositif expérimental permettant la photo-production d'hydrogène.	114
Figure V.21 : Volume de H₂ dégagé en fonction du temps d'éclairage dans un électrolyte Na₂SO₄/Na₂S₂O₃ (0.025 M, pH = 7) et KOH/Na₂S₂O₃ (0.025 M, pH = 12).	115

Liste des tableaux

Tableau	Page
Tableau I.1 : Photocatalyseur courants pour les processus photocatalytiques.	11
Tableau II.1 : Propriétés structurales des formes cristallines de TiO₂.	26
Tableau II.2 : Études récentes sur la dégradation photocatalytique des composés organiques toxiques impliquant Cu₂O	28
Tableau II.3 : Classification des colorants en termes d'application et de structure chimique.	36
Tableau III.1 : Listes des tests réalisables avec le logiciel T.E.S.T.	56
Tableau V.1 : Informations cristallographiques des propriétés physico-chimiques de Cu₂O et TiO₂.	88
Tableau V.2 : Indices de Fukui des atomes, populations et quelques longueurs des liaisons dans la Rh-B.	93
Tableau V.3 : Les énergies orbitales moléculaires frontières et les descripteurs de Koopman.	95
Tableau V.4 : Comparaison des fonctionnes de Fukui de notre travail avec des études antérieures.	97
Tableau V.5 : Calcul théorique. a) Toxicité aiguë, b) Facteur de bioconcentration, c) Toxicité sur le plan du développement et d) Mutagénicité de la rhodamine B et de ses intermédiaires de dégradation.	100
Tableau V.6 : Descripteurs de sortie calculés à partir de simulations de dynamique moléculaire pour l'adsorption sur la surface de TiO₂ (101) et Cu₂O.	102
Tableau V.7 : Informations cristallographiques et propriétés physico-chimiques de Fe₂O₃ et WO₃.	106
Tableau V.8 : Paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique du PS pour différentes concentrations (10-40 mg/L).	113
Tableau V.9 : Photocatalyseurs à hétérojonctions rapportés dans la littérature pour le dégagement d'hydrogène.	117

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des Figures	vi
Liste des tableaux	x
Introduction générale	01

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Pénurie d'eau et pollution de l'eau	04
I.2 Sources de polluants organiques dans l'eau	06
I.3 Procédés courants de traitement des eaux usées	06
I.4 Photocatalyse	09
I.4.1 Photocatalyse hétérogène	09
I.4.2 Mécanisme de la photocatalyse	12
I.4.3 Facteurs influençant la photocatalyse	18
I.5 Hétérojonctions semi-conducteurs - semi-conducteurs	19
I.6 Du solaire à l'hydrogène	20
I.7 Production d'hydrogène	20

Chapitre II : Les semi-conducteurs et les colorants

II.1 Introduction	22
II.2 Qu'est-ce qu'un semi-conducteur ?	22
II.3 Types de semi-conducteurs	22
II.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques	22
II.3.2 Semi-conducteurs extrinsèques	23
II.3.2.1 Semi-conducteur de type n	23
II.3.2.2 Semi-conducteur de type p	24
II.4 TiO₂ comme un photocatalyseur	25
II.5 Cu₂O pour la dégradation photocatalytique	27
II.6 Fe₂O₃	28
II.7 WO₃	29
II.8 Hydroxydes doubles lamellaires (LDH)	30
II.9 Caractéristiques électrochimiques des semi-conducteurs	31
II.9.1 Potentiel de la bande plate (Mott – Schottky)	31

II.9.2 Voltammétrie cyclique	32
II.9.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	33
II.10 Colorants	35
II.10.1 Classification	36
II.10.2 Rhodamine B (Rh-B)	37
II.10.3 Ponceau S	38

Chapitre III : Techniques expérimentales et théoriques d'étude

III.1 Introduction	39
III.2 Méthodes utilisées pour la synthèse des semi-conducteurs	39
III.2.1 Méthode par Coprécipitation	39
III.3 Techniques de caractérisation	39
III.3.1 Diffraction des rayons X	39
III.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
III.3.3 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	43
III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	43
III.3.5 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis)	44
III.3.6 Mesure de la réflectance diffuse et du gap optique	45
III.3.7 Brunauer-Emmett-Teller (BET)	48
III.4 Caractérisation électrochimiques	49
III.5 Méthode de la détermination du pH au point zéro charge	50
III.6 Etude théorique	51
III.6.1 Études de chimie computationnelle	51
III.6.1.1 Indices de Fukui	51
III.6.1.2 Potentiel électrostatique (ESP)	52
III.6.1.3 Dynamique moléculaire	52
III.6.2 Evaluation de la toxicité	54
III.6.2.1 Tête-de-boule CL50 96 heures	55
III.6.2.2 Facteur de bioconcentration	55
III.6.2.3 Toxicité sur le plan du développement	55
III.6.2.4 Mutagénicité	55

Chapitre IV : Synthèses et résultats de caractérisation

IV.1 Introduction	57
-------------------	----

IV.2 Synthèse des semi-conducteurs	57
IV.2.1 Synthèse des nanocubes Cu₂O par coprécipitation	57
IV.2.2 Préparation de Cu₂O/TiO₂ hétérojonction	58
IV.2.3 Synthèse de ZnFe LDH	58
IV.2.4 Synthèse de ZnCr LDH	59
IV.2.5 Synthèse de ZnFe LDH/ TiO₂ et de ZnCr LDH/ TiO₂ hétérojonctions	59
IV.2.6 Synthèse de Fe₂O₃	59
IV.2.7 Synthèse de WO₃	60
IV.2.8 Préparation de Fe₂O₃/WO₃ hétérojonction	61
IV.3 Caractérisations des semi-conducteurs synthétisés	61
IV.3.1 Analyse structurale par diffractions des rayons X	61
a) DRX de TiO ₂ , Cu ₂ O et Cu ₂ O/TiO ₂	62
b) DRX de ZnFe LDH et ZnCr LDH	63
c) DRX de Fe ₂ O ₃ , WO ₃ et Fe ₂ O ₃ /WO ₃	64
IV.3.2 Analyse texturale par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	65
a) MEB de TiO ₂ , Cu ₂ O et Cu ₂ O/TiO ₂	65
b) MEB de ZnFe LDH et ZnCr LDH	66
c) MEB de Fe ₂ O ₃ , WO ₃ , et Fe ₂ O ₃ /WO ₃	67
IV.3.3 Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie EDX	68
IV.3.4 Analyse texturale par IRTF	69
IV.3.5 Réflectance diffuse et mesure du gap optique	71
IV.3.6 Analyses BET	74
IV.4 Etude électrochimique des propriétés physiques des photocatalyseurs	76
IV.4.1 Détermination du potentiel de la bande plate et le type de conduction	76
IV.4.2 Etude des courbes intensité-potentiel	78
IV.4.3 Etude de la spectroscopie d'impédance électrochimique et la Voltammétrie cyclique	79

Chapitre V : Résultats de la photocatalyse et de l'étude théorique

V.1 Introduction	82
V.2 Détermination du pH_{pzc}	83
V.3 Préparation des colorants, détermination de λ_{\max} et établissement de la courbe d'étalonnage	84
V.4 Réacteurs expérimentaux sous irradiation solaire	85

V.5 Etude sur la Rhodamine B	86
V.5.1 Procédés d'adsorption	86
V.5.2 Tests photocatalytiques en utilisant TiO₂, Cu₂O et Cu₂O/TiO₂	87
V.5.2.1 Diagramme énergétique de l'hétérosystème p-Cu₂O/n-TiO₂	87
V.5.2.2 Tests de photodégradation de la Rh-B	89
V.5.3 Etudes quantique de la Rh-B par DFT	91
V.5.4 Evaluation de la toxicité des intermédiaires de dégradation de la Rh-B98	
V.5.5 Simulation de dynamique moléculaire (DM)	101
V.5.6 Tests photocatalytiques en utilisant ZnFe LDH, ZnCr LDH, ZnFe LDH/TiO₂ et ZnCr LDH/TiO₂	103
V.5.7 Effet du pH sur la photocatalyse	104
V.6 Etude photocatalytique de la dégradation du Ponceau S	105
V.7 Production d'hydrogène	113
Conclusion générale	118
Perspectives	120
Références	121
Annexes	141
Travaux Scientifiques	143
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

L'eau couvre 70% de notre univers, les sources d'eau douce représentent moins de 3% de l'eau totale disponible sur terre [1]. Les ressources en eau ont une valeur significative au niveau mondial car elles sont indispensables à la subsistance de la vie et à la croissance économique. La disponibilité adéquate d'eau propre pour la consommation, l'assainissement, l'agriculture et l'utilisation industrielle est l'un des plus grands challenges du XXI^e siècle [2]. Par conséquent, le problème de l'insuffisance d'eau est considéré comme un risque en constante évolution pour notre présent et notre avenir. Les organisations gouvernementales et non gouvernementales définissent la pénurie de l'eau comme étant le manque de ressources en eau propre pour répondre aux besoins humains et environnementaux [3]. L'accroissement démographique continue, l'agriculture intensive et les industries exigeantes en eau entraînant une forte pression sur les ressources hydrique et la durabilité des écosystèmes [2].

La pénurie d'eau se produit là où les ressources en eau sont insuffisantes (faible quantité) et/ou des sources d'eau inutilisable insuffisantes (eau de mauvaise qualité). Une faible quantité d'eau peut se produire naturellement dans les zones arides qui ont à l'origine un accès très limité aux ressources en eau douce (eaux de surface, pluies, etc.) ou peut provenir de l'exploitation excessive et non durable des ressources en eau existantes qui vont au-delà de la récupération du système d'eau. De plus, la pollution de l'eau provient de nombreuses sources telles que les pesticides et les engrais utilisés pour l'agriculture et les eaux usées industrielles. La croissance rapide des populations accompagnée du développement économique et de l'industrialisation exerce de fortes pressions sur les ressources en eau disponibles et soulève des inquiétudes quant à la disponibilité de l'eau alors que la consommation d'eau douce se poursuit de manière non durable. La croissance rapide de l'industrialisation devient l'une des activités qui participent à la rareté de l'eau soit par la forte consommation, soit par les eaux usées générées par celle-ci. En conséquence la préservation des ressources en eau ; l'utilisation raisonnable et efficace de l'eau pour l'industrialisation devient essentielle, ce qui peut pousser à adopter le concept de durabilité de l'eau.

L'industrie, en particulier la production textile, consomme de grandes quantités d'eau. En 2015, l'industrie mondiale du textile était responsable de la consommation d'environ 79 milliards de m³ d'eau [4]. En outre, l'industrie textile utilise plus de 1900 produits chimiques dans les processus de production, dont 165 sont classés par l'union européenne et tant que nocif pour la santé et l'environnement, parmi ces produits les colorants [4]. La Banque mondiale estime que

les procédés textiles par voie humide sont responsables de 17 à 20 % de la pollution totale des eaux industrielles. Environ 72 produits chimiques toxiques ont été reconnus dans les masses d'eau provenant des processus de teinture textile, 30 de ces produits chimiques ne peuvent pas être éliminés de l'eau [5].

Depuis longtemps, le traitement des eaux usées est accompli de façon biologique. Sur la base de l'autoépuration naturelle de l'eau, l'homme a bâti des systèmes de traitement biologique plus sophistiqués. Néanmoins, les stations de traitements des eaux usées ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Parmi les substances toxiques figurent des substances associées au rejet de textiles [6].

Un procédé d'oxydation avancée (POA) avec des photocatalyseurs est une technique prometteuse en raison de son potentiel de dégradation des polluants en utilisant l'énergie solaire, une source d'énergie durable. Il élimine également la nécessité d'un traitement secondaire car les polluants organiques sont dégradés en CO_2 , H_2O et autres composés non toxiques de faible poids moléculaire. Des nombreux photocatalyseurs comme TiO_2 , Cu_2O , Fe_2O_3 , WO_3 et les LDHs sont l'un des matériaux les plus prometteurs dans la dégradation des contaminants organiques en raison de leur forte activité photocatalytique, de leur faible coût, de leur faible toxicité et de leur capacité à produire de l'hydrogène [6].

L'objectif de cette étude est de démontrer l'intérêt de la photocatalyse hétérogène sur la dégradation des colorants de textile (Rhodamine B et Ponceau S) par des semi-conducteurs synthétisés tels que : Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, ZnFe LDH, ZnFe LDH/ TiO_2 , ZnCr LDH, ZnCr LDH/ TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ pour dégrader la Rhodamine B, le Ponceau S et la production d'hydrogène.

Nous avons structuré ce travail en cinq chapitres. Le premier présente un petit rappel de l'état de l'art sur la pollution de l'eau, les procédés de traitement des eaux usées, la photocatalyse et la production d'hydrogène.

Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les semi-conducteurs utilisés dans la partie pratique et les colorants responsables de la pollution.

Le troisième chapitre décrit les matériels et les méthodes de synthèse utilisés, les techniques de caractérisation des semi-conducteurs (DRX, MEB, EDX, IRTF, BET, mesure de la réflectance diffuse et du gap optique et pH_{pzc}), les différentes techniques électrochimiques et les techniques de calcul théoriques (DFT, DM et Toxicité).

Le quatrième chapitre regroupe toutes les étapes de préparation des semi-conducteurs et les résultats de la caractérisation.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'étude théorique qui repose sur la collaboration étroite entre la simulation DFT, la dynamique moléculaire (DM) et la toxicité pour fournir des informations indispensables pour faire la dernière partie pratique de la thèse : les applications photocatalytiques et la production d'hydrogène.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette thèse est ensuite dressée avec des perspectives.

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Pénurie d'eau et pollution de l'eau

L'eau est essentielle pour toutes les formes de vie sur terre. Tous les êtres humains ont besoin de consommer jusqu'à 3 litres d'eau douce par jour pour se maintenir en vie et près de 100 litres par personne et par jour pour les activités humaines (usage domestique, municipal et agricole) [7,8]. Cependant, plus de 97% de l'eau est de l'eau de mer, impropre à la consommation quotidienne.

Parmi les autres ressources disponibles, 2% de l'eau de la terre est stockée sous forme d'eau douce dans les glaciers, les calottes glaciaires et les montagnes enneigées. Il reste donc 1% de l'eau de la terre disponible pour les besoins quotidiens en eau pour l'homme. La plus grande partie de cette quantité restante est stockée dans le sol (aquifères) ou dans les fractures du substrat rocheux sous le sol (eaux souterraines) ou dans les lacs, les rivières et les ruisseaux à la surface de la terre (eaux de surface) [9].

L'eau douce est utilisée à des fins diverses. En particulier, les utilisations agricoles représentent le plus grand consommateur d'eau douce, autour de 42%. Environ 39 % de l'eau douce est utilisée pour la production d'électricité ; 11 % est utilisée dans les foyers, les bureaux et les hôtels urbains et ruraux ; et les 8 % restants sont utilisés dans les activités manufacturières et minières [9,10].

Dans ce contexte, la capacité d'une population en croissance continue à préserver un accès adéquat à des quantités d'eau suffisantes est déjà menacée et la situation va s'aggraver au cours des prochaines décennies.

La pénurie d'eau potable est le principal problème dans un monde qui compte aujourd'hui 7,7 milliards d'habitants. On s'attend à ce que la demande en eau douce augmente continuellement, car la population mondiale va croître de 22 à 34 % d'ici 2050 [11].

Cette pression sera aggravée par une croissance démographique inégale dans les différentes régions du monde, en premier lieu en Afrique et en Asie où la pénurie d'eau douce est déjà un problème majeur. En fait, de nombreux pays connaissent déjà une pénurie d'eau, et l'on estime que la population mondiale qui vit dans des zones où l'eau est potentiellement rare passera de 27 % (dans les années 2010) à 58 % d'ici 2050 [11,12].

Alors que la demande en eau augmente, la disponibilité de l'eau diminue en raison de la rareté des ressources et de la pollution de l'eau, qui est corrélée à la densité de la population et à la croissance économique. Actuellement, dans les pays en développement, 90 % des eaux usées

sont directement rejetées dans l'environnement sans être traitées, et 12 % de la population mondiale boit de l'eau provenant de sources non améliorées et non sûres [11].

Malgré l'amélioration du niveau de vie associée à l'urbanisation rapide, qui joue un rôle important dans la civilisation humaine, les activités industrielles et agricoles intenses ont introduit de grandes quantités de produits chimiques dans l'environnement, causant des dommages potentiels à l'ensemble de l'écosystème.

La liste des contaminants que l'on peut trouver dans l'eau augmentera considérablement au fil des ans et comprend les colorants, les pesticides, les surfactants, les composés chloro-organiques, les produits de soins personnels, les détergents, les parfums, les retardateurs de flamme, les produits chimiques industriels et les agents de nettoyage [13].

Face à une demande sans cesse croissante, les eaux usées s'imposent comme une source d'eau alternative fiable, faisant passer le paradigme de la gestion des eaux usées de "traitement et élimination" à "réutilisation, recyclage et récupération des ressources". En ce sens, les eaux usées ne sont plus considérées comme un problème nécessitant une solution, mais comme une partie de la solution aux défis auxquels les sociétés sont confrontées aujourd'hui. C'est pourquoi la communauté scientifique déploie beaucoup d'efforts pour trouver de nouvelles solutions et procédures permettant de réduire la présence de polluants dans l'eau. Ces méthodes d'assainissement de l'eau se résument à trois grandes catégories : (1) les procédés physiques, tels que la filtration, la sédimentation, la distillation et l'adsorption ; (2) les procédés biologiques, qui font appel à des systèmes vivants (bactéries, algues, plantes) pour la décomposition des polluants ; (3) les procédés chimiques, tels que la floculation, la chloration et les procédés d'oxydation avancée (POA) récemment développés [14–18].

Afin d'atteindre les objectifs d'amélioration de la qualité de l'eau et de la protection des ressources en eau, les individus et les organisations responsables des différents aspects de la gestion des eaux usées doivent se conformer et agir dans l'intérêt collectif. Un plan efficace est nécessaire pour garantir la disponibilité d'une eau propre et abordable. Pour cette raison, l'un des objectifs de l'Agenda 2030 des Nations Unies est axé sur la définition d'actions visant à assurer la disponibilité et la gestion durable de l'eau et de l'assainissement pour tous. D'ici 2030, tous les États doivent améliorer la qualité de l'eau en réduisant la pollution, en éliminant les décharges et en minimisant les rejets de produits chimiques et des matières dangereuses, en réduisant de moitié la proportion d'eaux usées non traitées et en augmentant considérablement le recyclage et la réutilisation sûre.

I.2 Sources de polluants organiques dans l'eau

Il existe différents types de polluants dans l'eau (polluants organiques, inorganiques, pathogènes et radioactifs). En raison de leur grande variété, les polluants organiques sont les principaux responsables de la pollution de l'environnement. En général, on les trouve dans diverses sources d'eaux usées, telles que les secteurs domestique, industriel et agricole, et leur composition dépend du type d'eaux usées, allant des produits pharmaceutiques et de soins personnels aux polluants organiques persistants (insecticides, pesticides, huiles, engrais, composés pharmaceutiques et produits de soins personnels) [7,19].

Les eaux usées domestiques sont des eaux qui proviennent des activités humaines quotidiennes et les quantités d'eaux usées dépendent du taux de consommation d'eau par densité de population. Les constituants des eaux usées domestiques sont les savons, les détergents, les produits de soins dentaires, les colorants capillaires et autres produits de soins personnels (qui comprennent des produits chimiques à base de sodium, de phosphore et d'azote) [20]. Une autre source importante de polluants organiques est constituée par les eaux usées industrielles. Les activités industrielles entraînent le rejet d'énormes quantités de produits chimiques dans les rivières, les lacs et les zones côtières. Il existe de nombreux types de polluants organiques dans les eaux usées industrielles produites par les industries textiles, pharmaceutiques, de raffinage du pétrole, de pesticides, de cosmétiques et alimentaires [21]. Le secteur agricole est également identifié comme l'une des sources les plus importantes de polluants organiques dans les eaux usées qui peuvent affecter l'environnement. Ces polluants sont liés aux sous-produits des activités anthropiques dans la zone agricole, tels que les engrais, le fumier animal et les produits agrochimiques. Les polluants organiques issus des activités agricoles se retrouvent dans les eaux de surface et les eaux souterraines [22,23].

En considérant les différents types de polluants organiques et en se concentrant sur les objectifs de cette thèse, nous aborderons dans le chapitre suivant les colorants.

I.3 Procédés courants de traitement des eaux usées

Les eaux usées doivent être traitées afin d'être rejetées dans le milieu ambiant sans causer de dommages à l'environnement et à la santé humaine. Comme le montre la **Figure I.1**, il existe plusieurs méthodes utilisées aux différentes étapes du processus de traitement des eaux usées. Elles peuvent être classées en méthodes physiques, telles que les procédés de filtration sur membrane (nano-filtration, osmose inverse, électrodialyse) et les techniques de sorption ; en

méthodes chimiques, telles que la coagulation, la floculation, les méthodes d'oxydation conventionnelles (avec l'ozone), l'irradiation ou les techniques électrochimiques, et en méthodes biologiques, telles que la dégradation microbienne aérobie et anaérobie et l'utilisation d'enzymes pures [24,25].

En général, le processus de décontamination commence par un prétraitement physique et mécanique des eaux usées, pour éliminer les débris, suivi d'un traitement primaire, qui implique l'élimination partielle des matières solides et organiques par des méthodes physiques et chimiques, telles que la précipitation et la coagulation (comme indiqué sur la **Figure I.1**).

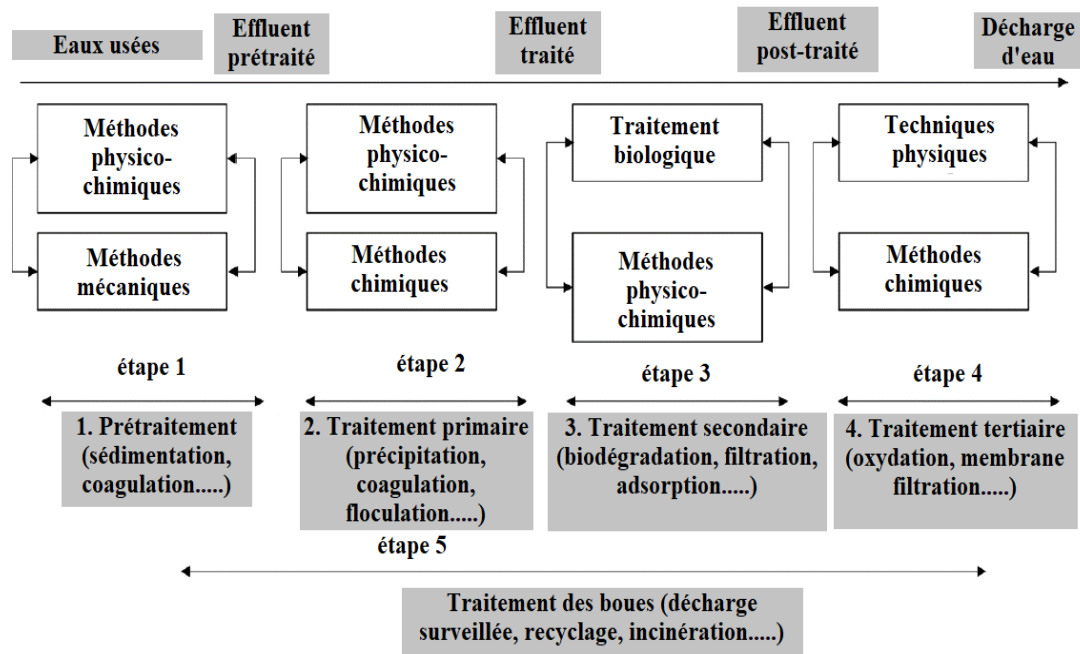


Figure I.1 : Principaux processus de décontamination des eaux usées industrielles [24].

Ensuite, l'effluent traité est soumis au traitement secondaire, où la matière solide dissoute et en suspension est éliminée par traitement chimique et biologique. Dans cette étape, la matière organique biodégradable est éliminée par un traitement biologique aérobie, qui comprend l'utilisation de micro-organismes ou de boues activées [14,26]. L'effluent est soumis à un traitement tertiaire avant d'être rejeté dans l'environnement. Le traitement tertiaire fait appel à des techniques physiques et chimiques pour améliorer la qualité de l'eau. Les solides dissous, les composés organiques et les métaux lourds sont éliminés par des traitements avancés des eaux usées, tels que l'oxydation.

Les solides dissous, les composés organiques et les métaux lourds sont éliminés par des traitements avancés des eaux usées, tels que les processus d'oxydation, qui impliquent l'utilisation de membranes ou d'adsorbants [17]. Cependant, les traitements courants des eaux usées à ce stade sont inefficaces pour éliminer plusieurs composés chimiques car les traitements conventionnels des eaux usées visent à traiter des effluents spécifiques et ne sont pas capables d'éliminer les polluants émergents [18].

Pour ces raisons, l'optimisation des processus existants et leur combinaison avec de nouvelles techniques de traitement dans le traitement tertiaire pourrait être une bonne solution pour améliorer la qualité de l'eau après le processus global. En particulier, comme on peut le voir sur la **Figure I.2**, les étapes (3) et (4) du traitement des eaux usées sont au cœur de l'ensemble de la procédure et diverses méthodes, basées sur différentes technologies, sont utilisées pendant ces phases pour la décontamination des eaux usées.

Une technique prometteuse et respectueuse de l'environnement basée sur les POA peut être utilisée pour le traitement des eaux usées industrielles et contaminées. Glaze et al. en 1987 ont été les premiers à définir les POA et à les utiliser dans le domaine du traitement des eaux usées [27]. Par la suite, plusieurs études de recherche sur le traitement des eaux usées à l'aide des POA ont été présentées, indiquant que ces méthodes sont très prometteuses pour le traitement des eaux usées.

Les POA sont basés sur la génération in situ d'espèces hautement réactives ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$) qui sont capables de minéraliser les contaminants organiques en composés relativement inoffensifs (CO_2 , H_2O). Les POA comprennent l'oxydation chimique (O_2 , réactifs de Fenton), l'oxydation photochimique (UV/ O_3 , UV/ H_2O_2) et la photocatalyse hétérogène (UV-Vis/NPs) [17]. Parmi celles-ci, la photocatalyse hétérogène est une méthode attrayante, en raison de la possibilité de générer des radicaux réactifs puissants sous irradiation sans avoir besoin de produits chimiques supplémentaires. Les conditions de fonctionnement douces de température et de pression et l'utilisation de réactifs peu coûteux, de sources de lumière gratuites et de catalyseurs stables sont particulièrement intéressantes pour les applications dans les processus de traitement des eaux usées. Les POA présentent de nombreux avantages, tels que :

- Les contaminants sont directement détruits dans l'eau, plutôt que simplement coagulés ou filtrés de l'eau, ce qui permet d'éviter la pollution secondaire.

- Aucun composé nocif n'est généré après le processus, seulement du CO₂ et H₂O ou de petits ions inorganiques.
- Les POA sont adaptés à la dégradation d'une large gamme de contaminants, y compris certains produits inorganiques et pathogènes. Y compris certains contaminants inorganiques et pathogènes.

I.4 Photocatalyse

La photocatalyse est un processus au cours duquel une réaction chimique est accélérée en présence d'un catalyseur après exposition à la lumière [28]. Le photocatalyseur participe à la réaction chimique sans être consommé. En fonction de l'état physique des réactifs et du catalyseur, le processus photocatalytique peut être de deux types : homogène ou hétérogène [7].

La photocatalyse homogène est le processus où le photocatalyseur est dans la même phase (gaz, solide, liquide) que le réactif. Le processus est activé par l'exposition à la lumière, le photocatalyseur étant promu à un état excité formant des espèces réductrices et oxydantes fortes par la présence d'autres agents. Bien que la photocatalyse homogène ait une capacité d'oxydation élevée, elle n'est pas populaire dans les applications photocatalytiques. En effet, il est difficile de séparer les photocatalyseurs de la solution, les photocatalyseurs ont une faible possibilité de réutilisation, et la purification des réactifs impliqués dans le processus est nécessaire après le processus [29].

Compte tenu de l'objectif de cette thèse, la photocatalyse hétérogène sera discutée en détail dans le paragraphe suivant.

I.4.1 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus qui comprend différents types de réactions, comme l'oxydation, la déshydrogénation, le transfert d'hydrogène et l'élimination des polluants gazeux. Dans la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est dans une phase différente par rapport aux réactifs, en général sous forme de suspension ou dans un état immobilisé [30]. Sur la base de leur énergie de bande interdite, les matériaux sont classés en trois catégories (voir **Figure I.2**).

Plus précisément, dans les solides cristallins composés de N atomes, la diminution de l'espacement interatomique entraîne le couplage entre des atomes adjacents ayant des niveaux

d'énergie électronique discrets et le chevauchement de leurs fonctions d'onde atomiques, et par conséquent la formation de bandes d'énergie continue de niveaux d'énergie discrets mais rapprochés. Le niveau d'énergie externe complètement rempli d'électrons est appelé bande de valence (BV), tandis que le niveau supérieur vacant est appelé bande de conduction (BC). L'écart interdit entre BV et BC est appelé énergie de bande interdite (E_g) [31]. Les propriétés d'un solide dépendent de la position des bandes d'énergie et de la distribution des électrons dans chaque bande [32]. En considérant cela, un matériau cristallin peut être classé comme isolant, semi-conducteur ou conducteur [33].

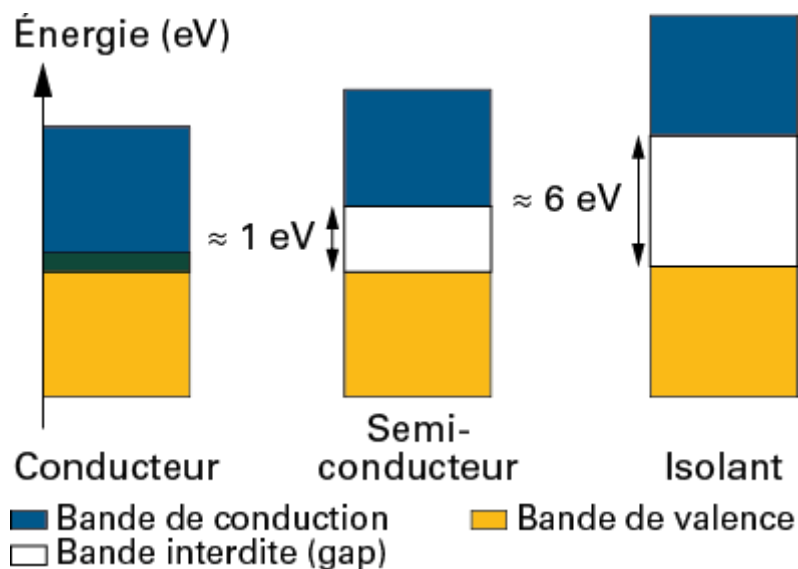


Figure I.2 : Trois catégories de base de matériaux basées sur l'énergie de la bande interdite. Un isolant a une large bande interdite, de sorte que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Dans les matériaux semi-conducteurs, la bande interdite est plus étroite, de sorte que l'électron peut s'élever dans la bande de conduction. Dans un métal ou un conducteur, il n'y a pas de bande interdite, les électrons peuvent donc facilement sauter de chaque bande.

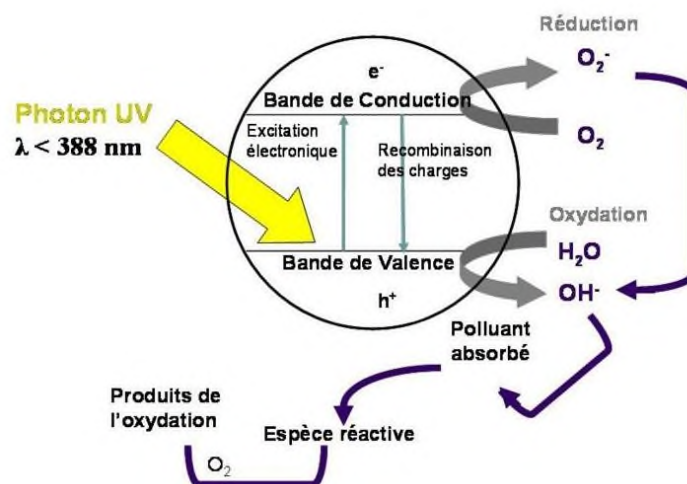
Normalement, les photocatalyseurs hétérogènes sont des matériaux semi-conducteurs, des oxydes métalliques typiques (MO_x) tels que les oxydes de titane, de zinc, d'étain, de tungstène et de vanadium, comme le montre le **Tableau I.1** où sont présentés les photocatalyseurs typiques avec leurs énergies de bande interdite.

Tableau I.1 : Photocatalyseur courants pour les processus photocatalytiques

Photocatalyseur	Energie gap (eV)	Région spectrale
ZnO	3,3	UV
TiO ₂	3,24	UV
SnO ₂	3,6	UV
CeO ₂	3,1	UV
CdS	2,4	UV et Visible
Cu ₂ O	2,05	UV et Visible

Au cours du processus de dégradation photocatalytique, le photocatalyseur est activé par une source lumineuse et une série de réactions chimiques se produisent à sa surface, où les réactifs sont adsorbés, tels que la réduction de l'oxygène et l'oxydation des composés organiques. Le processus photocatalytique peut être divisé en cinq étapes indépendantes (**Figure I.3**) :

1. Transfert de masse des réactifs de la phase brute vers la surface catalytique.
2. Adsorption des réactifs.
3. Procédé photocatalytique :
 - a) Lumière adsorbée par le catalyseur
 - b) Formation de paires électron/trou
 - c) Migration des charges libres, qui induisent les réactions.
4. Désorption du produit.
5. Transfert de masse des produits de la région interfaciale vers la masse.

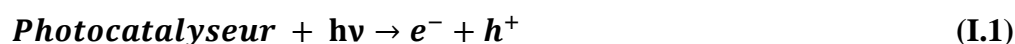
**Figure I.3** : Principe de la photocatalyse hétérogène.

I.4.2 Mécanisme de la photocatalyse

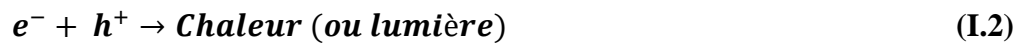
À la fin des années 1960, Fujishima et Honda ont commencé leurs études sur la photo-électrolyse de l'eau à l'aide d'électrodes en oxyde métallique, ils ont utilisé un monocristal de TiO₂ (type n, rutile) comme électrode collectrice de lumière. Il s'est avéré qu'il avait non seulement un bord de bande de valence suffisamment positif pour oxyder l'eau en oxygène, mais qu'il était également chimiquement stable et résistant à la corrosion. Leurs recherches ont conduit à un article marquant dans "Nature Journal" en 1972 [34] qui explique la photolyse électrochimique de l'eau. Les résultats ont suscité une attention considérable et plusieurs autres études dans le domaine de la photo-électrochimie et de la photochimie ont émergé avec l'objectif principal de générer du H₂ à partir de l'eau [35]. Au cours des années suivantes, les applications du TiO₂ se sont étendues à la fabrication de cellules solaires, aux applications environnementales pour le traitement de l'eau et la purification de l'air, à la production de surfaces antibuée, autonettoyantes et auto-stérilisantes, etc. [36].

Le terme photocatalyse est défini comme un processus d'augmentation de la vitesse d'une réaction chimique induite par l'absorption de lumière (photon) par un matériau solide, c'est-à-dire un photocatalyseur, qui reste inchangé pendant la réaction [36]. Lorsqu'un photocatalyseur est utilisé pour dégrader des molécules organiques, celles-ci peuvent être complètement oxydées (ou minéralisées) pour former du dioxyde de carbone et de l'eau en tant que produits finaux.

Le mécanisme de la photocatalyse est expliqué à partir des concepts de la théorie des semi-conducteurs [36]. Dans les semi-conducteurs, la bande de valence (BV) est la gamme des énergies occupées par les électrons et la bande de conduction (BC) est la gamme des états électroniques vacants. La différence d'énergie entre l'état d'énergie occupé le plus élevé de la bande de valence (E_{BV}) et l'état inoccupé le plus bas de la bande de conduction (E_{BC}) est appelée énergie de bande interdite (gap) ($E_g = E_{BC} - E_{BV}$). Lorsque l'énergie du photon ($E = h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la lumière) est supérieure ou égale à la bande interdite (E_g) du semi-conducteur, l'électron excité est éjecté de la bande de valence entièrement occupée vers la bande de conduction vide, ce qui entraîne la formation de paires électron/trou (e^-/h^+) :



La réaction inverse se produit également. Les porteurs de charge (électrons dans BC et trous dans BV) se recombinaient à la surface ou dans la masse, dissipant l'énergie sous forme de chaleur (ou de lumière) :



Cependant, les porteurs de charge peuvent également migrer avec succès vers la surface solide sans recombinaison considérable. Dans ce cas, les électrons et les trous peuvent subir des processus de transfert de charge avec les espèces adsorbées ayant des potentiels redox appropriés [37]. Le potentiel de réduction des électrons photogénérés correspond au niveau d'énergie situé en bas de la bande de conduction, tandis que le niveau d'énergie situé en haut de la bande de valence détermine la capacité d'oxydation des trous photogénérés, les deux contribuant à l'utilisation efficace du matériau pour les réactions photocatalytiques, oxydantes et réductrices. Le niveau de potentiel pertinent de l'espèce acceptrice doit thermodynamiquement être inférieur au potentiel de la bande de conduction du semi-conducteur et le niveau de potentiel du donneur doit être supérieur à la position de la bande de valence du semi-conducteur afin de donner un électron au trou vacant [38]. Deux niveaux d'énergie de référence sont particulièrement pertinents pour la plupart des processus photocatalytiques, à savoir la réduction des protons ($E^{\circ} (\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0,0 \text{ eV}$) et l'oxydation de l'eau ($E^{\circ} (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ eV}$). La **Figure I.4** montre les énergies des bandes de valence et de conduction pour certains matériaux semi-conducteurs et la largeur absolue des bandes interdites E_g .

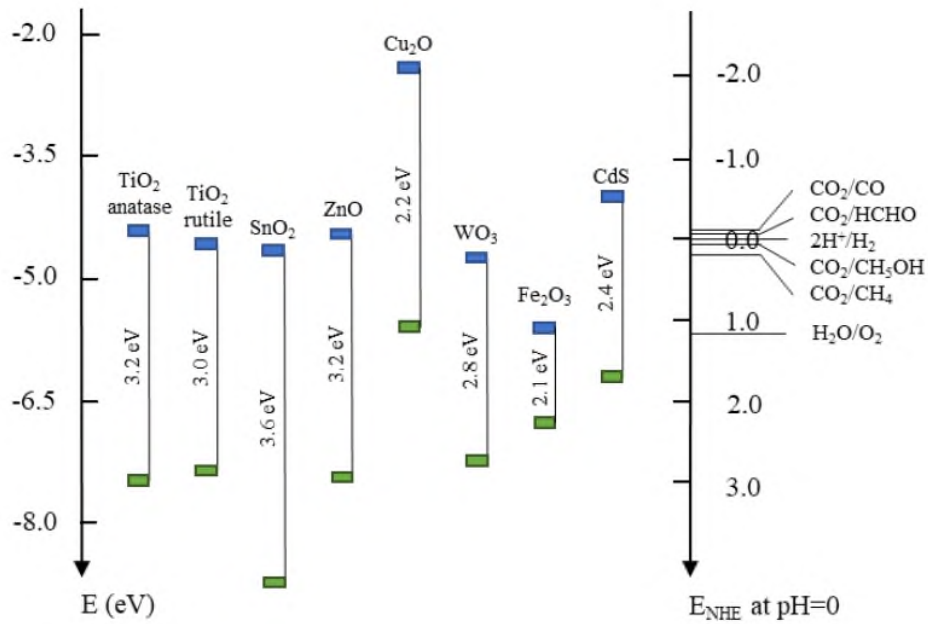


Figure I.4 : Bande interdite de certains semi-conducteurs en fonction du potentiel redox de différentes espèces chimiques mesuré à pH= 0 [39].

Le mécanisme de la photocatalyse [40] peut être décrit en 4 étapes, représentées dans la **Figure I.5**. (A) représente les molécules qui acceptent les électrons et (D) les molécules qui les donnent, c'est-à-dire que dans le processus photocatalytique, les molécules (A) sont réduites et les molécules (D) sont oxydées.

1. Processus de photo-excitation : Les électrons de la bande de conduction (e^-) et les trous de la bande de valence (h^+) sont générés par l'absorption d'un photon. Dans ce processus (1), un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction.

2. Processus de réduction : Les électrons de la bande de conduction (e^-) migrent vers la surface du cristal, peuvent réduire les molécules (A) adsorbées à la surface (2) ou peuvent être piégés (e^-_p) à la surface (3). Les électrons piégés (e^-_p) peuvent également réduire les molécules (A) adsorbées à la surface (4).

3. Processus d'oxydation : Les trous de la bande de Valence (h^+) migrent vers la surface du cristal, peuvent oxyder les molécules (D) adsorbées à la surface (5) ou peuvent être piégés (h^+_p) à la surface (6). Les trous piégés (h^+_p) peuvent également oxyder (7) les molécules (D) adsorbées sur la surface.

4. Processus de recombinaison : Les électrons de la bande de conduction (e^-) peuvent se recombiner avec les trous de la bande de valence (h^+) (8) ou avec les trous piégés (h^+_p) (9). Les

électrons piégés (e^-_p) peuvent se recombinier avec les trous de la bande de valence (h^+) (10) ou avec les trous piégés (h^+_p) (11).

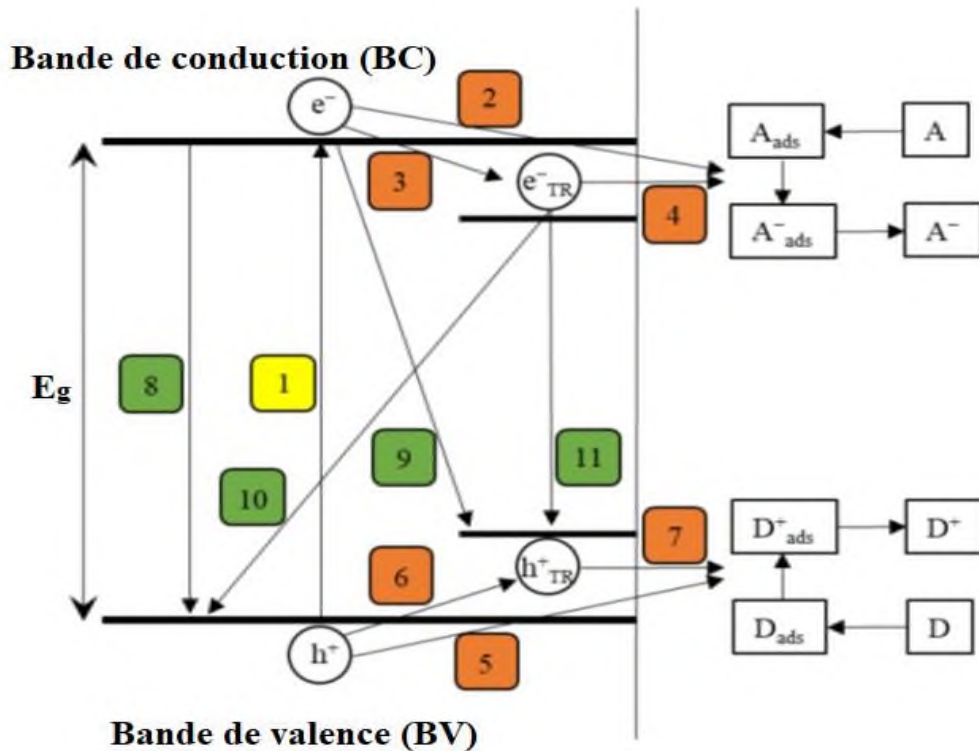


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure de bande d'un semi-conducteur : la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) sont séparées par la bande interdite (E_g). La dynamique des porteurs de charge lors de l'irradiation est représentée par les chiffres 1 à 11 [40].

Pour dégrader les molécules organiques à des fins environnementales, un photocatalyseur efficace produit des espèces réactives de l'oxygène (ERO), c'est-à-dire $O_2^{\bullet-}$, $\bullet OH$, HO_2^{\bullet} et O^{\bullet} [35], via les processus d'oxydation et de réduction.

La molécule d'oxygène est l'accepteur d'électrons le plus couramment disponible. Lorsqu'un électron est piégé par la molécule d'oxygène, une espèce de radical superoxyde se forme selon la réaction :



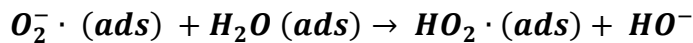
D'autre part, une oxydation directe de la molécule d'eau adsorbée est possible :



Des radicaux O^{\bullet} sont simultanément produits par le piégeage des trous :



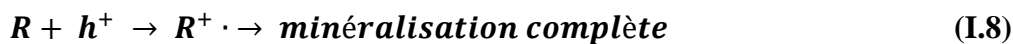
Le transfert de protons à partir de molécules d'eau ou d'ions hydronium donne les radicaux hydroperoxydes HO_2^{\bullet} selon :



Les espèces réactives de l'oxygène, produits par les équations 3-6, sont les principaux oxydants responsables de la décomposition photocatalytique des molécules organiques par une série de réactions d'hydroxylation. [41] :



La destruction photocatalytique des molécules organiques est également obtenue par des réactions directes avec les photo-trous (h^+), qui sont fortement oxydants, de sorte que la plupart des composés à base organique subissent une minéralisation complète :



Les deux processus décrits par les équations 7 et 8 sont représentés schématiquement dans la figure I.6.

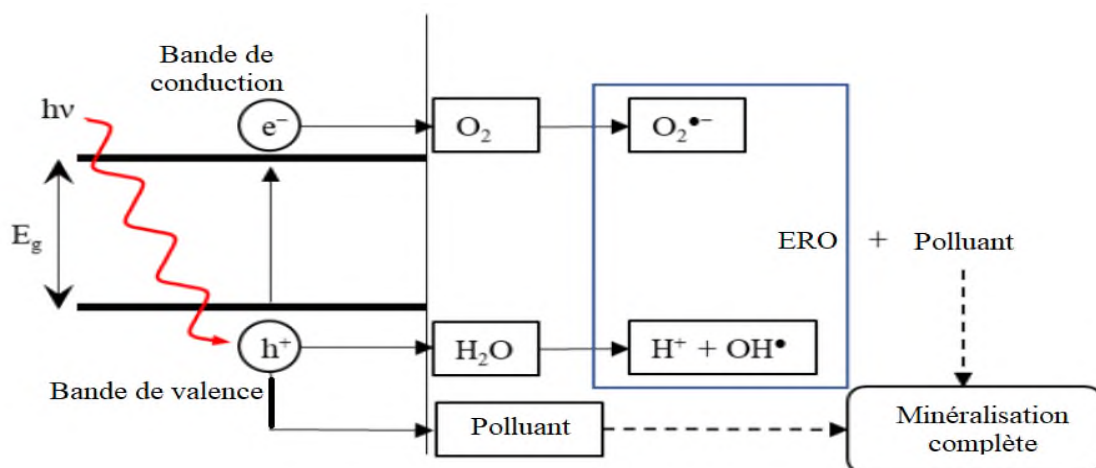


Figure I.6 : Représentation schématique des processus intervenant sur un photocatalyseur après excitation lumineuse.

Il existe des paramètres physico-chimiques importants qui déterminent l'efficacité d'un semi-conducteur :

1. Bande interdite et position des niveaux d'énergie :

Outre la largeur de la bande interdite (E_g), la principale caractéristique d'un semi-conducteur efficace est la position du bord de bande par rapport aux niveaux d'énergie des différents potentiels d'oxydoréduction.

2. Transfert de charge efficace :

Pour réaliser des transformations chimiques, les porteurs de charge photogénérés doivent atteindre la surface et être transférés aux molécules adsorbées. Deux processus importants définissent l'efficacité catalytique globale, à savoir la compétition entre la recombinaison (processus 8 dans la figure I.5) et le piégeage des porteurs de charge (processus 3 et 6), puis la recombinaison des porteurs piégés (processus 9, 10, 11) et le transfert de charge interfacial (processus 2, 4 et 7, 5). Par conséquent, une meilleure séparation des charges et l'inhibition de la recombinaison des porteurs de charge sont essentielles pour améliorer l'efficacité quantique globale du transfert de charge interfacial.

3. Surface élevée :

Une surface élevée conduit à une plus grande densité d'états localisés, qui comprennent des états non liés proches de la bande interdite et fournissent une séparation de charge bénéfique sous la forme de sites de piégeage pour les porteurs de charge photogénérés.

4. Taille des cristallites :

La taille des particules cristallines est un paramètre qui affecte grandement les caractéristiques du photocatalyseur, surtout lorsque la taille des particules diminue jusqu'à l'échelle du nanomètre. Les matériaux nanostructurés présentent des propriétés électroniques, optiques et chimiques uniques, différentes de celles de la masse. Une petite taille de particule génère une grande surface, car le rapport surface/volume augmente lorsque la taille du cristal diminue. En outre, la taille des cristallites affecte également la bande interdite du photocatalyseur. La bande interdite effective augmente et le spectre d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus faibles lorsque la taille diminue [42].

La corrélation entre les quatre paramètres (largeur de la bande interdite, durée de vie/transfert des charges, surface et taille des particules) et l'activité photocatalytique est complexe. En raison d'une interaction électron photon plus faible avec une taille de particule décroissante, la

durée de vie des électrons est augmentée. En outre, plus la taille des cristallites d'un catalyseur est petite, plus la surface disponible pour l'adsorption et la réaction photocatalytique est grande. D'autre part, le confinement spatial des nanoparticules peut également augmenter le taux de recombinaison électron-trou car le rapport surface/volume important introduit un certain nombre d'atomes à coordination non saturée et de défauts de surface, qui peuvent agir comme des centres de recombinaison. C'est pourquoi il existe une taille optimale des particules, en dessous de laquelle un effet néfaste de la taille prévaut.

I.4.3 Facteurs influençant la photocatalyse

Plusieurs facteurs influencent l'efficacité du processus photocatalytique,

- Le pH
- La concentration initiale du contaminant
- L'intensité du rayonnement
- Le dosage du catalyseur

Les réactions photocatalytiques peuvent se produire sous forme de réactions (i) homogènes ou (ii) hétérogènes, en fonction du milieu utilisé pour les réactions. La photocatalyse homogène se produit lorsque le catalyseur et le réactif sont dans la même phase, par exemple dans les systèmes d'ozone et de photo-Fenton, tandis que la catalyse hétérogène implique différentes phases.

L'effet des facteurs mentionnés ci-dessus sur la réaction photocatalytique est très important. Par exemple, le pH de la solution affecte l'adsorption et la dissociation de la molécule de contaminant sur la surface du catalyseur. Lorsque le pH est supérieur au point isoélectrique du photocatalyseur, sa surface se charge négativement. La réduction du pH peut entraîner la protonation des groupes fonctionnels, ce qui rend la surface du photocatalyseur plus chargée positivement. Par conséquent, il peut adsorber davantage de molécules anioniques et vice versa.

La concentration initiale du contaminant détermine largement le dosage optimal du catalyseur choisi. En dessous de certaines valeurs, il n'y aura pas assez de sites actifs pour la réaction ; un dosage énorme de catalyseur, au contraire, peut provoquer l'opacité du milieu réactionnel, bloquant ainsi l'irradiation dans la solution ou entraînant une perte de diffusion de la lumière.

En fait, le dosage non optimisé du catalyseur peut entraîner une réduction des performances du système. L'intensité du rayonnement incident est un autre facteur critique qui fournit l'énergie nécessaire à la séparation des charges et qui doit donc être optimisé [43].

I.5 Hétérojonctions « semi-conducteurs - semi-conducteurs »

Les photocatalyseurs composites ou hétérojonctions ont été introduits pour résoudre les problèmes de recombinaison maximale des porteurs de charge et d'activité minimale à la lumière visible. Des hétérojonctions bien conçues améliorent la séparation des paires électron-trou photogénérées afin qu'elles puissent être transférées à la surface et participer à d'autres réactions électrochimiques. Les hétérojonctions formées par deux semi-conducteurs peuvent être divisées en deux types : les hétérojonctions p-n et les hétérojonctions non p-n [44].

Hétérojonctions p-n : Dans ces hétérojonctions, les deux semi-conducteurs entrent en contact de telle sorte qu'ils forment une jonction p-n avec une région de charge d'espace pour transférer les électrons et les trous dans la direction opposée comme le montre la **Figure I.7**. Les électrons sont transférés vers la BC du semi-conducteur de type n et les trous sont transportés vers la BV du semi-conducteur de type p. Ce transfert d'électrons et de trous est piloté par l'énergie de la lumière. Ce transfert d'électrons et de trous est entraîné par le champ électrique créé dans la région de charge d'espace (jonction) [44].

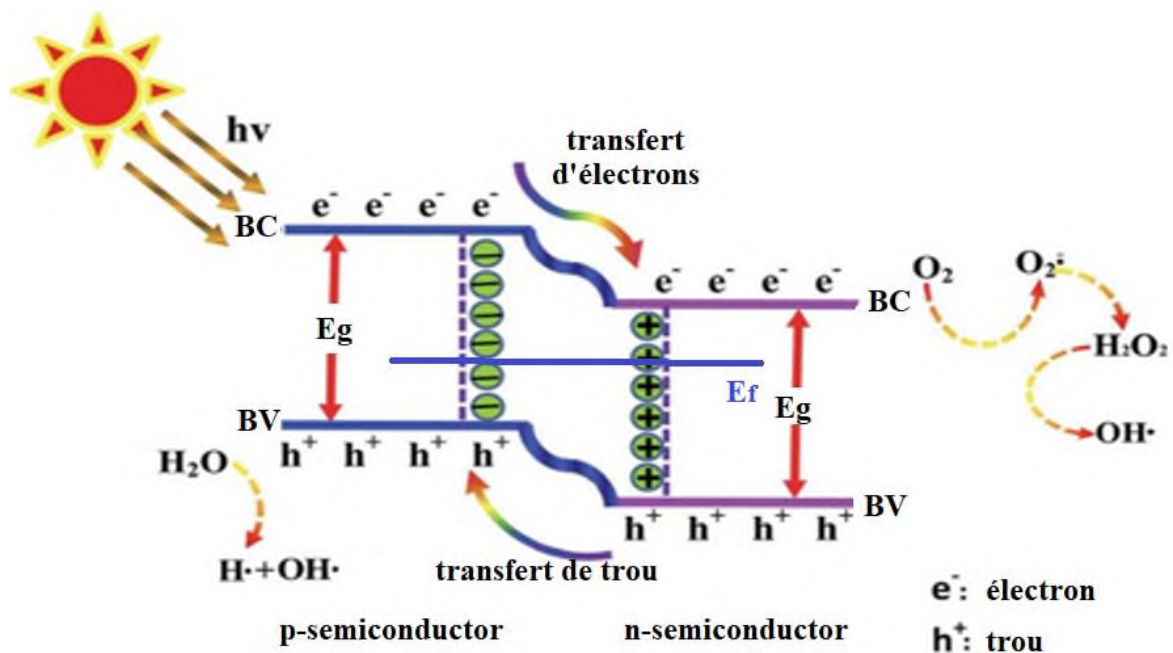


Figure I.7 : Diagramme schématisant la structure de la bande d'énergie et la séparation des paires électron-trou dans l'hétérojonction p-n [44].

I.6 Du solaire à l'hydrogène

Les énergies renouvelables ont attiré beaucoup d'attention au cours de la dernière décennie afin de produire de l'électricité de manière efficace et durable sans nuire à l'environnement. Récemment, l'énergie solaire à hydrogène a suscité un énorme intérêt en raison de son potentiel et de la disponibilité de l'énergie solaire, de la propreté et de la haute densité d'énergie gravimétrique du combustible H₂ [45]. Pour une photocatalyse efficace produise du H₂ renouvelable, nous avons besoin d'un photocatalyseur qui soit rationnellement peu coûteux, abondant en terre et accordable avec une efficacité de conversion d'énergie solaire à l'hydrogène.

L'un des plus grands défis que nous devons relever est de trouver un photocatalyseur capable de fonctionner efficacement car pratiquement une partie de l'énergie de la lumière solaire provient de la région des photons UV-VIS (400-800 nm).

I.7 Production d'hydrogène

La production d'hydrogène solaire par fractionnement photocatalytique de l'eau, une stratégie attrayante pour résoudre en partie la crise énergétique, nécessite un système photocatalytique efficace, capable non seulement de capter efficacement la lumière mais aussi de réaliser la réaction catalytique ultérieure [46]. Depuis le premier rapport sur la génération de H₂ par la lumière, des efforts considérables ont été déployés pour développer des semi-conducteurs comme matériaux photocatalytiques [46]. Parmi les différents types de nanocristaux semi-conducteurs rapportés, la plupart sont des semi-conducteurs à large bande interdite, qui ne réagissent qu'à la lumière UV, ou contiennent des éléments hautement toxiques, comme le Cd et le Pb, ce qui limite largement leur application pratique.

Au début des années 70, Fujishima et Honda ont démontré pour la première fois la séparation de l'eau en utilisant une électrode de TiO₂ par irradiation de lumière UV. La réduction de la molécule d'eau était réalisée par les électrons photogénérés sur une contre-électrode en platine, tandis que l'oxydation de l'eau était réalisée par le trou sur l'électrode en TiO₂. De plus, un biais externe a été utilisé par une alimentation électrique ou une différence de pH entre un catholyte et un anolyte [47].

Par la suite, des progrès remarquables ont été réalisés au cours des dernières décennies en utilisant la lumière ultraviolette ou solaire [48]. Les éléments du groupe 4 (Ti et Zr), du groupe 5 (Nb et Tc) et du groupe 6 (W) ont agi comme des matériaux photocatalytiques à large bande

interdite pour la séparation de l'eau. Le photocatalyseur TiO_2 platiné, était assez efficace pour décomposer l'eau pure en H_2 et O_2 . ZrO_2 était efficace pour la décomposition de l'eau sans aucun co-catalyseur en raison de son niveau élevé de bande de conduction. Les tantalates alcalins et alcalino-terreux montrent également une bonne activité photocatalytique pour le fractionnement de l'eau [47].

Différentes études ont porté sur les photocatalyseurs à base de TiO_2 , tels que Pt/TiO_2 et $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ [48]. Les photocatalyseurs à base de WO_3 tels que l'hétérostructure de $\text{Pd/TiO}_2(-\text{WO}_3)$ [49], le mélange de WO_3 et Fe_2O_3 , ont également été étudiés pour améliorer leurs activités photocatalytiques [50]. Qiannan et al, ont montré que le transfert de charge d'interface amélioré via la formation d'hétérojonction n-n $\text{WO}_3/\text{Ti-Fe}_2\text{O}_3$ était un bon photocatalyseur sous la lumière solaire dans la réaction de séparation de l'eau [51].

Néanmoins, ces systèmes photocatalytiques pour le traitement de l'eau et la production d'hydrogène sont encore confrontés à une série de défis techniques. La difficulté fondamentale avec la lumière UV est liée à leur étroite gamme de longueurs d'onde (4 % du spectre solaire), ce qui pousse à l'utilisation de la lumière visible, plus abondante (46 % du spectre solaire), pour les réactions photocatalytiques. Le photocatalyseur utilisé aux fins susmentionnées doit satisfaire à plusieurs exigences fonctionnelles en ce qui concerne les propriétés semi-conductrices et électrochimiques : i) capacité d'absorption de la lumière solaire visible appropriée avec une bande interdite autour de 2,0 - 2,2 eV et des potentiels de bord de bande appropriés pour la séparation globale de l'eau, ii) capacité de séparation des électrons photoexcités des trous réactifs, iii) minimisation des pertes d'énergie liées au transport de charge et à la recombinaison des charges photoexcitées, iv) stabilité chimique contre la corrosion et la photocorrosion en milieu aqueux, v) propriétés de transfert d'électrons cinétiquement appropriées à partir de la surface photocatalytique de l'eau, et vi) synthèse facile et production rentable [52].

Chapitre II :

Les semi- conducteurs et les colorants

II.1 Introductions

Ce chapitre présente des définitions sur les semi-conducteurs, leurs types, leurs propriétés électrochimiques, les photocatalyseurs utilisés dans cette thèse, ainsi que les colorants et leurs classifications.

II.2 Qu'est-ce qu'un semi-conducteur ?

Un semi-conducteur est une substance solide qui a une conductivité entre celle d'un isolant et celle de la plupart des métaux, soit en raison de l'ajout d'une impureté, soit en raison des effets de la température [53].

Un photocatalyseur semi-conducteur absorbe les photons dont l'énergie dépasse la bande interdite du matériau, transférant l'énergie de la lumière dans des porteurs de charge excités (paires électron/trou), qui peuvent ensuite entraîner des réactions à la surface du photocatalyseur. Les oxydes semi-conducteurs se sont révélés utiles pour une série de transformations photochimiques, notamment la photo décomposition de substances organiques et la division de l'eau [54].

II.3 Types de semi-conducteurs

II.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est constitué d'un matériau semi-conducteur sous sa forme très pure [55].

Des exemples fréquents de tels semi-conducteurs sont le germanium et le silicium purs, dont les bandes interdites sont respectivement de 0,72 eV et 1,1 eV. L'écart énergétique est si faible que, même à la température ambiante normale, de nombreux électrons possèdent suffisamment d'énergie pour franchir le petit écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction. Toutefois, il convient de noter que pour chaque électron libéré dans la bande de conduction, un trou chargé positivement est créé dans la bande de valence [56].

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un semi-conducteur intrinsèque à une température supérieure à 0 K, les électrons de conduction se déplacent vers l'anode et les trous de la bande de valence se déplacent vers la cathode. Par conséquent, le courant du semi-conducteur consiste

en un mouvement des électrons et des trous dans la direction opposée dans la bande de conduction et de valence respectivement [56].

Par ailleurs, un semi-conducteur intrinsèque peut être défini comme un semi-conducteur dans lequel le nombre d'électrons de conduction est égal au nombre de trous [55].

II.3.2 Semi-conducteurs extrinsèques

Les semi-conducteurs intrinsèques auxquels une impureté ou un agent de dopage approprié a été ajouté en quantités extrêmement faibles sont appelés semi-conducteurs extrinsèques ou impurétés.

Habituellement, les agents de dopage sont des atomes pentavalents ayant cinq électrons de valence (antimoine, arsenic, phosphore, bismuth) ou des atomes trivalents ayant trois valences (gallium, indium, aluminium, bore). L'atome de dopage pentavalent est appelé atome donneur car il donne ou contribue à un électron à la bande de conduction du germanium pur. L'atome trivalent, quant à lui, est appelé atome accepteur car il accepte un électron de l'atome de germanium [56].

Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient beaucoup plus grand que le nombre de trous, on appelle un semi-conducteur de type n, soit le nombre de trous devient beaucoup plus grand que le nombre d'électrons le semi-conducteur est appelé de type p.

II.3.2.1 Semi-conducteur de type n

Les semi-conducteurs de type n sont formés lorsque des semi-conducteurs purs, tels que Si et Ge, sont dopés avec des éléments pentavalents [57].

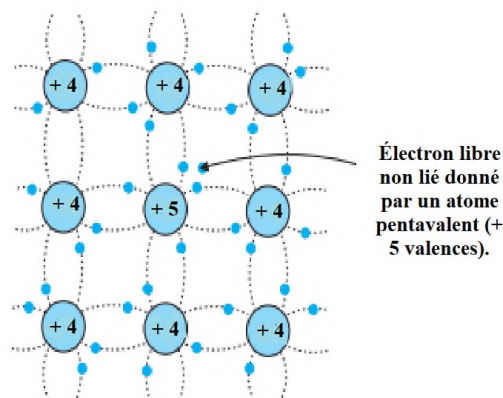


Figure II.1 : Dopage de type n

Comme on peut le voir sur **la Figure II.1**, lorsqu'un atome pentavalent prend la place d'un atome de Si, quatre de ses électrons se lient à quatre atomes de Si voisins. Cependant, le cinquième électron reste faiblement lié à l'atome parent. Par conséquent, l'énergie d'ionisation requise pour libérer cet électron est très faible. Ainsi, cet électron peut se déplacer dans le réseau, même à température ambiante [55].

Pour vous donner une meilleure idée, l'énergie d'ionisation requise pour le silicium à température ambiante est d'environ 1,1 eV. En revanche, en ajoutant une impureté pentavalente, cette énergie tombe à environ 0,05 eV [56].

Il est important de rappeler que le nombre d'électrons rendus disponibles par les atomes dopants est indépendant de la température ambiante et dépend principalement du niveau de dopage. Aussi, lorsque la température augmente, les atomes de Si libèrent quelques électrons et génèrent quelques trous. Mais le nombre de ces trous est très faible. Par conséquent, à tout moment, le nombre d'électrons libres est beaucoup plus élevé que le nombre de trous. En outre, en raison de la recombinaison, le nombre de trous diminue encore [55].

En bref, lorsqu'un semi-conducteur est dopé avec un atome pentavalent, les électrons sont les porteurs de charge les plus nombreux. D'autre part, les trous sont les porteurs de charge les moins nombreux. Par conséquent, de tel semi-conducteur extrinsèque est appelé semi-conducteur de type n. Dans un semi-conducteur de type n : Nombre d'électrons libres \gg Nombre de trous [57]

II.3.2.2 Semi-conducteur de type p

Un semi-conducteur de type p est formé lorsque des éléments accepteurs d'électrons sont utilisés pour doper des semi-conducteurs purs, comme Si et Ge. Comme on peut le voir sur **la Figure II.1**, lorsqu'un atome trivalent prend la place d'un atome de Si, trois de ses électrons se lient à trois atomes de Si voisins. Cependant, il n'y a pas d'électron pour se lier avec le quatrième atome de Si [55]

Il en résulte un trou ou une vacance entre le trivalent et le quatrième atome de silicium. Ce trou déclenche le saut d'un électron de l'orbite externe de l'atome voisin pour remplir la vacance. Cela crée un trou à l'endroit d'où l'électron saute. En d'autres termes, un trou est maintenant disponible pour la conduction [56].

Aussi, lorsque la température augmente, les atomes de Si libèrent quelques électrons et génèrent quelques trous. Mais le nombre de ces électrons est très faible. Par conséquent, à tout moment, le nombre de trous est beaucoup plus élevé que le nombre d'électrons libres. En outre, en raison de la recombinaison, le nombre d'électrons libres diminue encore [55].

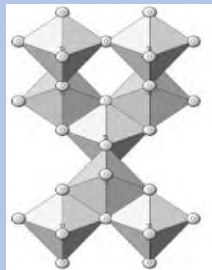
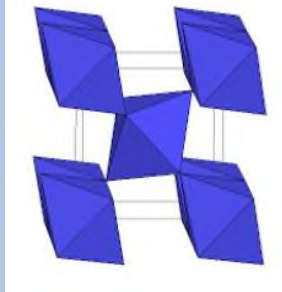
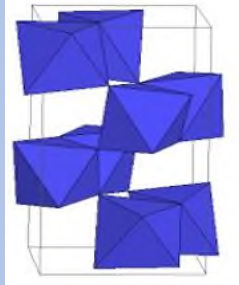
En résumé, lorsqu'un semi-conducteur est dopé avec un atome trivalent, les trous sont les porteurs de charge majoritaires. D'autre part, les électrons libres sont les porteurs de charge minoritaires. Par conséquent, de tels semi-conducteurs extrinsèques sont appelés semi-conducteurs de type p. Dans un semi-conducteur de type p : Nombre de trous \gg Nombre d'électrons libres [57].

II.4 TiO₂ comme un photocatalyseur

Comme nous l'avons vu jusqu'à présent, les positions des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur déterminent les potentiels chimiques des porteurs de charge photogénérés (**Figure I.4** Chapitre I), et par conséquent ces états fixent les limites thermodynamiques des processus qui peuvent être photocatalysés. À cet égard, le TiO₂ présente une structure électronique particulière puisqu'il permet simultanément l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène. Pour cette raison, le TiO₂ reste le plus utilisé parmi les autres semi-conducteurs [58]. En outre, le TiO₂ possède également d'autres propriétés physico-chimiques bénéfiques telles que la disponibilité, la biocompatibilité, la stabilité chimique, le faible coût, l'activité photocatalytique élevée et la résistance à la corrosion.

Le TiO₂ est un matériau polymorphe et se présente naturellement sous quelques phases cristallographiques, comme le rutile tétragonal et l'anatase ou la brookite orthorhombique [59,60]. Dans le rutile, deux bords opposés d'un octaèdre sont partagés pour former des chaînes linéaires le long de la direction du bord, et les chaînes de TiO₆ sont liées les unes aux autres par des connexions de coin. L'anatase n'a pas de partage des bords, mais quatre coins sont partagés par octaèdre. La structure cristalline de l'anatase, qui est tétragonale, peut être vue comme des chaînes en zigzag d'octaèdres liés entre eux par le partage des coins. Dans la brookite, par contre, les octaèdres partagent à la fois les bords et les coins, formant une structure orthorhombique. Les propriétés globales des formes cristallines de TiO₂ sont présentées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Propriétés structurales des formes cristallines de TiO₂ [59].

Propriétés	Formes cristallines		
	Anatase	Rutile	Brookite
Structure cristalline	Tétragonal	Tétragonal	Rhomboèdre
Présentation schématique			
Paramètres de maille (nm)	a = b = 0,37842 c = 0,95146	a = b = 0,45937 c = 0,29581	a = 0,916 b = 0,543 c = 0,513
Volume cellulaire unitaire (nm ³)	0,1363	0,0624	0,2576
Atomes de Ti par cellule unitaire (Z)	4	2	8
Densité (g/cm ³)	3,83	4,24	3,17
Point de fusion (°C)	Se transformer en rutile	1870	Se transformer en rutile
Bande interdite (eV)	3,20	3,0	3,26

Le rutile est la phase stable, tandis que l'anatase et la brookite sont thermodynamiquement métastables et se transforment en rutile à des températures élevées : l'anatase au-dessus de 550 °C et la brookite au-dessus de 750 °C [61]. L'anatase et le rutile peuvent être produits par une procédure de "chimie douce", comme le sol-gel, tandis que la brookite est souvent observée comme un sous-produit et est difficile à synthétiser sous forme pure [62].

La forme anatase est la plus adaptée aux réactions photocatalytiques car elle présente une surface et un pouvoir d'adsorption plus importants, une stabilité thermique, un degré d'hydroxylation plus élevé et une position bénéfique (indirecte) de la bande conduisant à une activité plus élevée par rapport à la forme rutile [63,64]. La forme brookite n'est pas couramment accessible et il n'a pas été démontré qu'elle était efficace pour les réactions photocatalytiques [65,66]. Il a été signalé qu'une efficacité photocatalytique optimale peut être

obtenue à partir d'un mélange d'anatase avec un petit pourcentage de rutile grâce à un effet synergique entre les deux phases cristallines, car la recombinaison des porteurs de charge est empêchée par la création de puits d'énergie qui servent de pièges à électrons formés par la petite bande interdite du rutile [67].

La dégradation photocatalytique de composés organiques dans des suspensions aqueuses de TiO_2 est un processus qui se produit sur la surface hydroxylée de l'oxyde de titane $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}\}$, où le groupe $-\text{OH}$ est utilisé comme un piègeur de porteurs de charge [68,69]. À cet égard, les espèces $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}^{\bullet+}\}$ et $\{>\text{Ti}^{\text{III}}-\text{OH}\}$ représentent respectivement la surface (BV) des trous piégés et la surface (BC) des électrons piégés. De toute évidence, il existe une corrélation directe entre la densité de surface des porteurs de charge (un degré d'hydroxylation) et la performance photocatalytique. Cependant, le processus de piégeage des charges de surface a une échelle de temps de quelques dizaines de nanosecondes avant qu'elles ne s'annihilent mutuellement dans le processus de recombinaison. Ce processus rapide de recombinaison des porteurs de charge entre en compétition avec le transfert de charge interfacial lent vers les molécules organiques [70]. C'est pourquoi la dynamique des porteurs de charge affecte également l'efficacité de la dégradation photocatalytique [71].

Comme l'échelle de temps de la recombinaison électron-trou de TiO_2 est supérieure au temps des réactions redox souhaitées [72,73], il est essentiel de modifier les propriétés physico-chimiques du TiO_2 pour améliorer son efficacité. Il est nécessaire de développer des photocatalyseurs de TiO_2 modifiés pour supprimer le taux de recombinaison et ainsi augmenter le rendement quantique. Une option possible pour atteindre cet objectif est le couplage de semi-conducteurs de différents niveaux d'énergie.

II.5 Cu_2O pour la dégradation photocatalytique

Le développement de nouveaux photocatalyseurs à semi-conducteurs suscite un grand intérêt pour la recherche en raison de leurs applications prometteuses en matière de conversion de l'énergie solaire et de purification de l'environnement [74]. L'oxyde de cuivre (I) (Cu_2O) est un semi-conducteur de type p économique avec une bande interdite directe de 2,0-2,2 eV et un grand potentiel pour la photocatalyse en lumière visible[75].

Ces derniers temps, les polluants organiques toxiques tels que les colorants, les produits pharmaceutiques et de soins personnels ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur accumulation dans l'environnement et de leur effet dévastateur sur la santé humaine.

L'application photocatalytique de Cu_2O pour la dégradation des polluants remonte à 2005 lorsque Yu et al ont synthétisé et appliqué des nanocubes de Cu_2O pour la dégradation du p-chloronitrobenzène [76].

Cela a ensuite ouvert la voie à d'autres travaux à effectuer dans le domaine de traitement des eaux. Cu_2O a été exploré dans l'assainissement de l'eau polluée par des polluants organiques toxiques tels que des colorants et des produits pharmaceutiques, comme nous le montrerons plus tard.

Tableau II.2 : Études récentes sur la dégradation photocatalytique des composés organiques toxiques impliquant Cu_2O .

Matériaux	Polluants	% de dégradation	Références
Cu_2O et Cu_2S	Rouge de Congo (200 mg/L)	99,8 %	[77]
	Méthyl orange (50 mg/L)	90,1 %	
	Tétracycline (50 mg/L)	84,8 %	
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{AgCl}$	Méthyl orange	93%	[78]
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	Rhodamine B (30 mg/L)	98,4%	[79]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$	Rhodamine B ($3 \cdot 10^{-5}$ M)	94,35%	[80]
g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}$	Méthylène bleu ($1 \cdot 10^{-5}$ M)	81%	[81]
	Rhodamine B ($1 \cdot 10^{-5}$ M)	85,3%	
$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}$	Tétracycline (10 mg/L)	90%	[82]
	Méthyl orange (10 mg/L)	95%	
$\text{BiOCl}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	Sulfamethoxazole (100 μM)	99,5%	[83]

II.6 Fe_2O_3

Fe_2O_3 a une bande interdite adaptée à la lumière visible et est très résistant à la photocorrosion [84]. D'autre part, Fe_2O_3 est un semi-conducteur de type n couramment utilisé dans la fabrication de photocatalyseurs en raison de son faible coût, de sa grande disponibilité et de sa grande stabilité à long terme dans des conditions ambiantes. En raison de leurs propriétés uniques, les éléments de terres rares ont été largement étudiés au cours des dernières décennies. L'activité photocatalytique de Fe_2O_3 a été améliorée par diverses techniques comme le couplage ou une combinaison de dopage et de formation de composites. Parmi celles-ci, le dopage avec différents oxydes métalliques pour former des hétérojonctions dans les systèmes

photocatalytiques est devenu une préoccupation majeure des chercheurs en raison de leurs propriétés uniques qui n'existent pas dans le nanomatériau individuel à partir de l'interaction interfaciale à l'échelle nanométrique. Par conséquent, le dopage des éléments de terres rares est un bon moyen d'améliorer les propriétés photocatalytiques des matériaux.

II.7 WO₃

Le WO₃ est un oxyde de métal de transition de type n et est un candidat probable pour plusieurs applications telles que les dispositifs électrochromiques, les fenêtres intelligentes, la microélectronique, les capteurs de gaz, les supercondensateurs, etc. [85].

Récemment, l'oxyde de tungstène (WO₃) est utilisé comme photocatalyseur potentiel et prometteur pour la décomposition des colorants organiques en raison de ses valeurs de bande interdite plus petites variant de 2,4 à 2,8 eV [86]. Un photocatalyseur semi-conducteur WO₃ peu coûteux se révèle être un bon matériau pour la décomposition photocatalytique en raison de ses propriétés biologiques, chimiques, physiques et de son activité dans la lumière visible [87]. Il a suscité une grande attention en raison de son utilisation dans les domaines de la détection des gaz, de l'électrothermie et de la photocatalyse [88]. Cependant, les nanomatériaux WO₃ possèdent un potentiel de bande de conduction plus faible et les électrons de la bande de conduction ne peuvent pas interagir avec les molécules de O₂ pour produire des radicaux superoxydes [89]. Les photocatalyseurs nanostructurés WO₃ pilotés par la lumière visible ont été développés en modifiant leurs diverses propriétés telles que la forme, la taille, la phase cristalline, l'aire de surface et la bande interdite [90]. Il est intéressant de noter que les photocatalyseurs nanométriques à morphologie composée peuvent améliorer les performances photocatalytiques du catalyseur grâce à leur grande surface, leur nouvelle morphologie et leur pureté [91].

De plus, les nanoparticules de WO₃ ont une morphologie variée, une grande surface, une vacance d'oxygène et une taille de particule qui peuvent fournir une grande surface pour l'adsorption des molécules de colorant. Elles peuvent réduire le taux de recombinaison des porteurs de charge, améliorant ainsi l'activité antibactérienne et photocatalytique [92]. Par exemple, T. Govindaraj et al ont découvert des nanoparticules de WO₃ par voie hydrothermique ; le rapport d'aspect élevé des nanoparticules 1D montre une excellente activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Rh-B sous irradiation de lumière visible [93].

II.8 Hydroxydes doubles lamellaires (LDH)

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) sont des classes importantes des matériaux lamellaires bidimensionnels (2D) appartenant au groupe des composés de type hydrotalcite (HT) [94,95].

Ils sont constitués d'empilements de couches d'hydroxyle chargées positivement d'ions bivalents (par exemple, Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} et Ni^{2+}) et d'ions métalliques trivalents (par exemple, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} et In^{3+}).

La substitution isomorphe de certains des ions métalliques bivalents par des ions métalliques trivalents forme une charge résiduelle positive sur la structure métal-hydroxyde, qui est à son tour équilibrée par des anions inter-couches échangeables pour maintenir l'électroneutralité globale. La formule générale des LDH est $[\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}]^{n-} m\text{H}_2\text{O}$, où M^{2+} et M^{3+} sont les ions métalliques divalents et trivalents, respectivement ; (A^{n-}) sont des anions inorganiques ou organiques ; m est le nombre d'eau intercalaire ; et $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ est la densité de charge des couches, ou rapport molaire [96]. Il convient de souligner que, dans les LDH, la charge électrique des couches et des ions intercalaires est à l'opposé de celle que l'on trouve dans la grande majorité des matériaux lamellaires tels que les argiles silicatées (argiles cationiques), qui présentent des couches hôtes chargées négativement et des cations échangeables dans les espaces intercalaires. En effet, les LDH sont aussi généralement connues comme des argiles anioniques [97].

Les LDH jouent également un rôle important dans la photocatalyse [98] et, plus récemment, dans de nombreuses applications liées aux sciences de la vie [99]. Ces dernières années, l'application des LDH et de leurs composites dans les processus biologiques, chimiques et environnementaux a été largement étudiée [100,101].

Les LDH peuvent être synthétisés dans des conditions douces [102] en suivant la méthode de coprécipitation, qui consiste à ajouter une substance basique à une solution aqueuse contenant les sels de deux métaux différents, à savoir M^{2+} et M^{3+} , ce qui entraîne la précipitation des hydroxydes métalliques et la formation ultérieure de LDH [103].

Cette approche synthétique peut être exploitée pour produire des matériaux LDH à la demande, avec la composition chimique, l'état d'agrégation et la taille des particules souhaités [104].

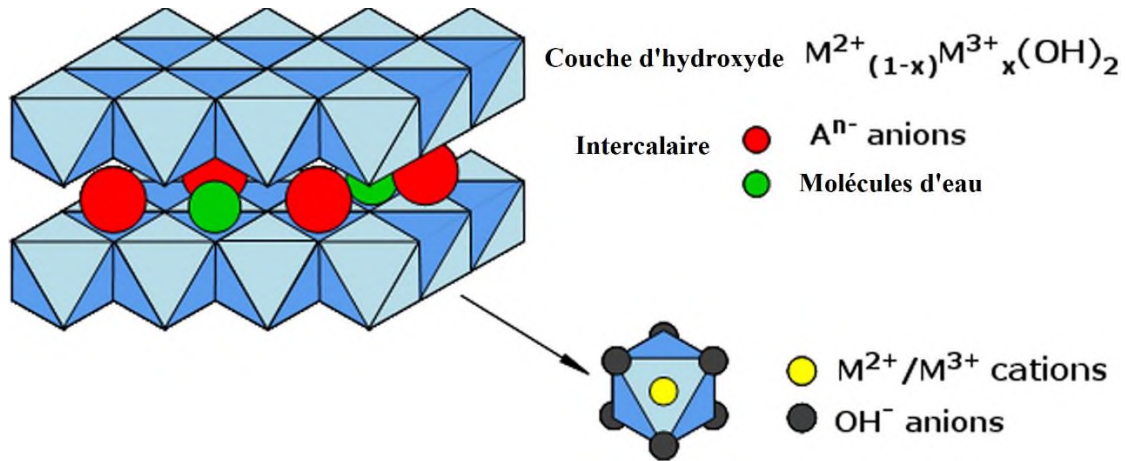


Figure II.2 : Structure de l'hydroxyde doubles lamellaires [105]

II.9 Caractéristiques électrochimiques des semi-conducteurs

II.9.1 Potentiel de la bande plate (Mott – Schottky)

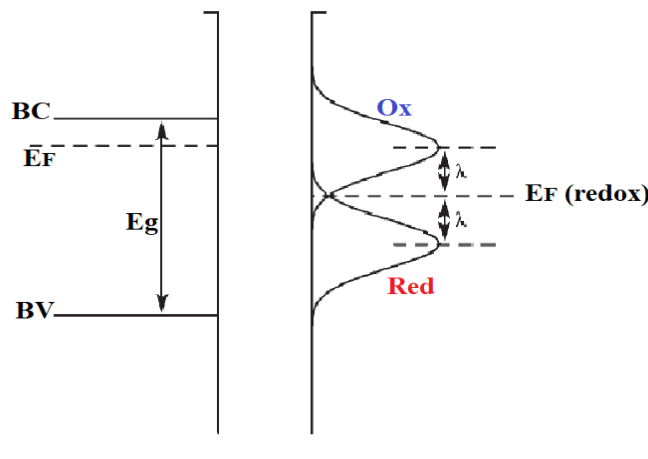


Figure II.3 : Détermination de potentiel de bande plate d'un semi-conducteur [106].

Dans les circonstances présentées sur la **Figure II.3**, c'est-à-dire lorsque $E_F > E_F(\text{redox})$, l'équation de Mott-Schottky peut être utilisée pour déterminer le potentiel de la bande plate du semi-conducteur. La compréhension de sa dérivation est essentielle pour cette expérience car elle renforce de nombreux concepts clés associés à l'interface semi-conducteur-électrolyte. Cependant, en résumé, le point de départ de la dérivation est l'équation de Poisson à une dimension qui décrit la relation entre la densité de charge et la différence de potentiel (ϕ) dans une phase,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{II.1})$$

Où ρ correspond à la densité de charge à une position x éloignée de la surface du semi-

conducteur, ϵ est la constante diélectrique du semi-conducteur et ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre. En utilisant la distribution de Boltzmann pour décrire la distribution des électrons dans la région de charge de l'espace et la loi de Gauss reliant le champ électrique à travers l'interface à la charge contenue dans cette région, l'équation de Poisson peut être résolue pour donner l'équation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon N (V - V_{bp} - \frac{kT}{e})} \quad (\text{II.2})$$

C_{dc} : étant la capacité de la double couche, N : la concentration effective des porteurs de charge, e : la charge de l'électron, V_{bp} : le potentiel de la bande plate, $V - V_{bp}$: représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte, k : la constante de Boltzmann et T : la température absolue. Par conséquent, un tracé de $1/C^2$ en fonction de V devrait donner une ligne droite à partir de laquelle V_{bp} peut être déterminé à partir de l'interception sur l'axe V . La valeur de N peut également être trouvée de manière pratique à partir de la pente connaissant ϵ [106].

Quand le semi-conducteur (SC) est immergé dans un électrolyte redox de potentiel 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 [107] :

$$E_F = -\left(E_{\frac{ox}{red}} + 4,7\right) \quad (\text{II.3})$$

Cette relation constitue la base de la photo-électrochimie. La valeur - 4,75 eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturé par rapport au vide.

II.9.2 Voltammétrie cyclique

La Voltammétrie cyclique est une méthode qui permet à appliquer une pente de potentiel à vitesse v constante, en commençant d'un potentiel auquel aucune réaction ne se produise, pour ensuite traverser le potentiel redox d'un système présent dans la solution, et atteindre un potentiel où une réaction a lieu à l'électrode. La voltammétrie cyclique nécessite également un balayage retour jusqu'au potentiel de départ [108].

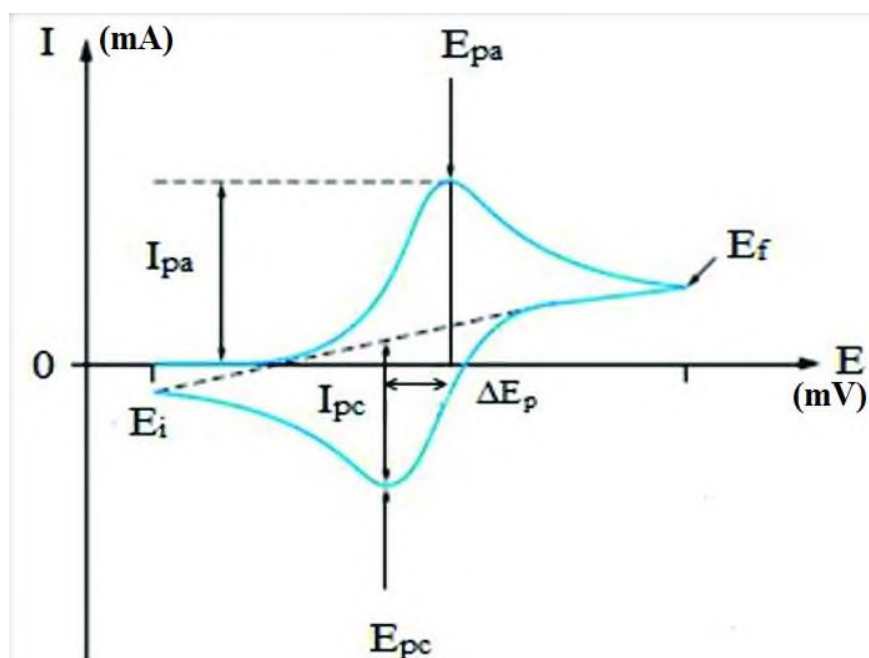


Figure II.4 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques pour un système rapide[108]

Les principales grandeurs d'un voltammogramme cyclique sont :

- I_{pa}, I_{pc} : courant du pic anodique et cathodique
- E_{pa}, E_{pc} : potentiels du pic anodique et cathodique

II.9.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a contribué à révolutionner la recherche dans le domaine de l'électrochimie, et elle est désormais largement considérée comme une technique clé pour les chercheurs souhaitant caractériser les mécanismes de réaction électrochimique [109].

Pour déterminer les phénomènes qui se produisent à l'interface de l'électrolyte et de l'électrode d'une cellule électrochimique, on doit tout d'abord calculer la spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS), cette dernière consiste à imposer une petite variation du potentiel et de mesurer le courant alternatif sinusoïdal résultant avec un balayage de fréquence allant des hautes fréquences vers les basses fréquences. L'impédance du système, Z , est relié au potentiel appliqué, E , et le courant généré, I , par la loi d'Ohm :

$$E = Z * I \quad (II.4)$$

La tension appliquée peut s'écrire comme suit :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{II.5})$$

Où E(t) est la tension en fonction du temps (Volts), E₀ est l'amplitude de la tension (V), ω est la fréquence angulaire (rad/s), f est la fréquence en Hertz (Hz) et t est le temps en secondes (s). Le courant obtenu après application du potentiel peut être écrite comme suit :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.6})$$

Où I (t) est le courant (A) en fonction du temps f la phase du courant par rapport au potentiel appliqué.

L'impédance du système peut être déterminée comme suit :

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0}{I_0} \left(\frac{e^{i\omega t}}{e^{i\omega t + \varphi}} \right) = \frac{E_0}{I_0} e^{-j\varphi} = z_0 e^{-j\varphi} \quad (\text{II.7})$$

L'impédance est donc une quantité complexe qui peut être exprimé dans sa partie réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = |Z|(\cos\varphi + j \sin\varphi) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (\text{II.8})$$

La présentation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' (ω) en regard avec la partie réelle Z'(ω) est nommée le diagramme de Nyquist. Le plus simple diagramme de Nyquist est dans une transmission de matériaux unique de cristal. Dans ce cas, la représentation est un demi-cercle de rayon R_b, égale à la résistance du matériau et centré sur l'axe réel (R_b/2, 0). Les points à droite du diagramme correspondent à la fréquence inférieure, de sorte que R_b est la résistance ohmique en courant continu de la matière [109].

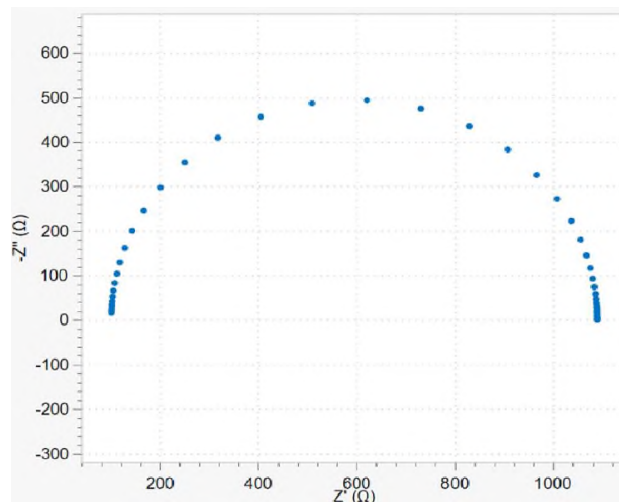


Figure II.5 : Diagramme typique de Nyquist.

II.10 Colorants

Les colorants sont des polluants qui sont principalement libérés lors du processus de teinture dans les industries textiles. Notre recherche se concentre donc sur le traitement approprié des colorants avant leur rejet dans les sources d'eau. Un colorant est un composé organique coloré qui présente une affinité particulière avec le substrat sur lequel il est appliqué. Les colorants sont appliqués sur de nombreux substrats tels que les textiles, le cuir, le papier, les cheveux, etc. à partir du liquide dans lequel ils sont totalement ou partiellement solubles [110].

Toutes les industries (du textile à l'emballage alimentaire) utilisent des colorants pour obtenir la couleur souhaitée. Les colorants peuvent être classés en deux catégories : naturels et synthétiques. Les premiers sont directement dérivés de racines, de baies, de feuilles, de bois et de lichens, tandis que les seconds sont fabriqués à partir de produits pétrochimiques et de minéraux terrestres par le biais de réactions chimiques.

Les colorants synthétiques sont plus populaires en raison de la durabilité de leurs couleurs et de leur large gamme de couleurs. Les colorants naturels ne nuisent pas à l'environnement et peuvent s'autodégrader, tandis que les colorants synthétiques, lorsqu'ils sont libérés dans l'environnement, sont une source de pollution [111,112].

Les colorants possèdent une couleur parce qu'ils :

- Absorbent la lumière dans le spectre visible (400-700 nm).
- Possèdent au moins un groupe chromophore.
- Ont un système conjugué avec des liaisons simples et doubles alternées.
- Présentent une résonance des électrons.

Étant donné que les colorants sont utilisés par plusieurs industries pour la production des produits finis, ils peuvent être trouvés dans les eaux usées et finalement dans les systèmes d'eau, et même si en faibles quantités, ils affectent leur qualité et compromettent leur utilisation à des fins humaines. En fait, la plupart des colorants synthétiques ont une structure moléculaire complexe, ils sont extrêmement toxiques et leur taux de dégradation dans l'environnement est faible [113].

De plus, certains colorants organiques sont liés à des métaux lourds (Zn, Pb, Cu, Cd, Co), des amines et des composés aromatiques. En effet, les colorants organiques sont non seulement nocifs pour la vie aquatique mais aussi mutagènes pour l'homme, même à une faible concentration de 1 ppm [114]. Les problèmes de santé liés aux colorants organiques sont

l'irritation de la peau, la douleur des yeux, la cancérogénicité et le dysfonctionnement du niveau cérébral et du système reproducteur, ainsi que la mutagénicité [114].

L'élimination de ces colorants de l'eau est un problème difficile en raison de leur grande solubilité et de leur forte persistance dans l'environnement. Pour cette raison, de nombreux efforts ont été faits pour développer de nouvelles technologies pour l'élimination des colorants de l'eau par dégradation photocatalytique, adsorption, électro-oxydation et osmose inverse [115]. Le processus photocatalytique est l'une des solutions les plus prometteuses car il est non toxique, peu coûteux et n'affecte pas la vie humaine.

II.10.1 Classification

Le **Tableau II.3** représente la classification détaillée des colorants en fonction de l'application et des types de chromophores présents dans les molécules chimiques.

Tableau II.3 : Classification des colorants en termes d'application et de structure chimique.

Colorants	
Applications	Structure chimique
Colorants réactifs ex : bleu réactif 19	Colorants acridiens ex : Jaune orangé
Colorants acides ex : Rouge acide 73	Colorants anthraquinoniques ex : Alizarine, Anthracène
Colorants basiques ex. : Vert basique 4	Colorants indigoïdes ex. : Indigo
Colorants dispersés ex : Disperse red 220	Colorants azoïques ex : Para rouge, Méthyle orange
Colorants directs ex : jaune de Martius	Colorants triarylméthanes ex : vert de bromocrésol, thymolphtaléine
Colorants au soufre ex : Bleu de soufre 7	Colorants xanthènes ex : Rhodamine B
Colorants de cuve ex : Vat green 1	

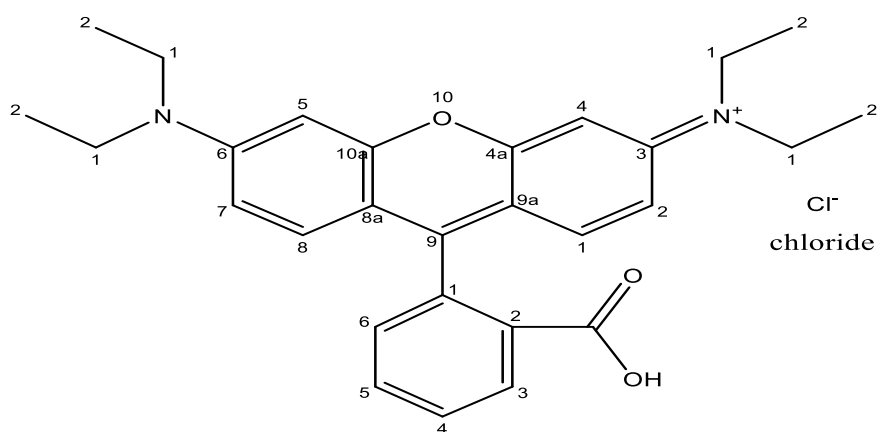
En raison du caractère unique de chaque colorant, ils sont classés en fonction de la méthode d'application et de la structure chimique. Selon la nature du tissu, comme la soie, la laine et le

coton, ainsi que les fibres, les papiers et le cuir, les colorants sont utilisés dans les industries comme méthode d'application. Plus important encore, les colorants peuvent être classés en fonction de leur structure chimique en raison de la présence de groupes chromophores. Un groupe chromophore est responsable de la couleur de la substance.

Environ 7×10^5 tonnes de matières colorantes sont produites chaque année dans l'industrie textile [116]. Parmi ces colorants commerciaux, le colorant azoïque est l'une des classes les plus importantes et la plus grande avec un ou plusieurs groupes azoïques (-N=N-). Les colorants azoïques sont utilisés dans 60 à 70 % du processus de teinture des textiles qui donne une couleur vive et de haute intensité [116]. Les colorants xanthènes ont été étudiés plus largement que tous les autres colorants, ce qui pourrait être dû à leur utilisation dans une large gamme d'applications. En particulier, la rhodamine B a été largement utilisée comme colorant laser, comme étalon de fluorescence pour le rendement quantique et la polarisation, comme sonde fluorescente pour caractériser la surface de nanoparticules polymères, la fluidité des membranes lipidiques, l'adsorption d'oligonucléotides sur des latex, et la structure et la dynamique des micelles [117].

II.10.2 Rhodamine B (Rh-B)

La rhodamine B (Rh-B) est un colorant rouge basique très soluble dans l'eau, appartenant à la classe des colorants xanthènes. La Rh-B est un colorant cationique qui possède un caractère acide en raison de la présence d'un groupe acide carboxylique.



Rhodamine B

Figure II.6 : Formule chimique de la Rhodamine B

Le Rh-B est largement utilisé dans les industries textiles en raison de sa couleur intense et de sa durabilité et il est rejeté dans les flux d'eaux usées. En outre, en l'absence d'oxygène, ces colorants forment des substances toxiques qui représentent une menace pour la santé humaine et l'écosystème aquatique [118,119]. Par conséquent, l'élimination de ces colorants dangereux est importante pour un environnement propre et sain.

II.10.3 Ponceau S

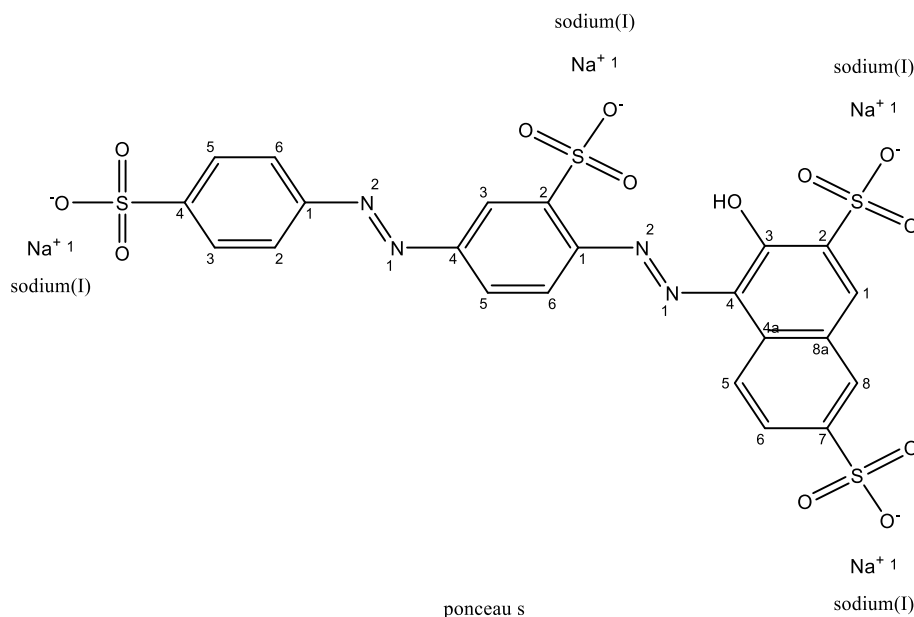


Figure II.7 : Formule chimique de Ponceau S

L'Acid Red 112 ou Ponceau S (PS), est un colorant diazoïque anionique que l'on retrouve dans plusieurs applications du processus alimentaire et en biochimie. Il est également utilisé dans les laboratoires cliniques [120] et dans l'industrie de la teinture du textile et du cuir [121]. Le PS est connu comme un produit chimique toxique et cancérigène [120]. Son élimination a été étudiée par de nombreux chercheurs. Des dégradations photocatalytiques du PS ont été réalisées en présence de différents photocatalyseurs tels que Nb₂O₅ avec du charbon actif commercial [122], du bleu de méthylène immobilisé dans la résine Dowex-11 [121], du PbO nanométrique, du ZnO [123] et un film mince de TiO₂ nano-structuré dopé au Ni. La minéralisation du PS a été réalisée en présence d'oxydants forts dans le cadre d'une activation photochimique.

Chapitre III :
Techniques
expérimentales
et théoriques
d'étude

III.1 Introduction

Ce chapitre résume les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation qui ont été employées pour ce travail. Le principe de fonctionnement des instruments est également expliqué en détail.

III.2 Méthodes utilisées pour la synthèse des semi-conducteurs

III.2.1 Méthode par Coprécipitation

La co-précipitation est l'un des procédés de synthèse les plus cités dans la littérature. Il est considéré comme un procédé simple, rentable et rapide, facilement transposable à plus grande échelle pour des applications industrielles [124]. Il permet d'obtenir un nanomatériau de grande pureté par une voie respectueuse de l'environnement, sans nécessiter de solvants organiques dangereux, ni de traitements à haute pression ou température [124].

Cette méthode permet de préparer une solution liquide homogène des espèces différentes et de déclencher leur insolubilisations par effets d'ions communs. La Coprécipitation simultanée des précurseurs du matériau permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage, filtration et lavage successives, le précipité est séché puis calciné jusqu'à obtention de la phase [125].

III.3 Techniques de caractérisation

La caractérisation des photocatalyseurs est nécessaire afin d'obtenir des informations précieuses sur les propriétés de surface, élémentaires, chimiques ou moléculaires et d'autres paramètres qui influencent leurs performances.

Les matériaux utilisés dans ce projet ont été caractérisés en utilisant les techniques suivantes : Diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), Spectrométrie UV-vis, spectroscopie de réflectance diffuse et Brunauer-Emmett-Teller (BET).

III.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse typique pour l'identification des phases d'un matériau cristallin et l'espacement atomique (et réticulaire). En outre, elle fournit également des informations sur les dimensions des cellules unitaires. L'interférence

constructive de rayons X monochromatiques sur un échantillon cristallin est le principe de base de la technique de diffraction des rayons X. Les rayons X sont produits par une lampe à incandescence. Les rayons X sont produits par un tube cathodique, puis transformés en rayonnement monochromatique par filtrage. Lorsque les conditions de mesure répondent à la loi de Bragg, l'interaction de l'échantillon avec les rayons X incidents génère une interférence constructive et un rayon diffracté. La loi de Bragg s'exprime comme suit [126] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

Où n : est l'ordre de réflexion,

λ : est la longueur d'onde des rayons X incidents,

d est la distance inter réticulaire,

θ est l'angle d'incidence.

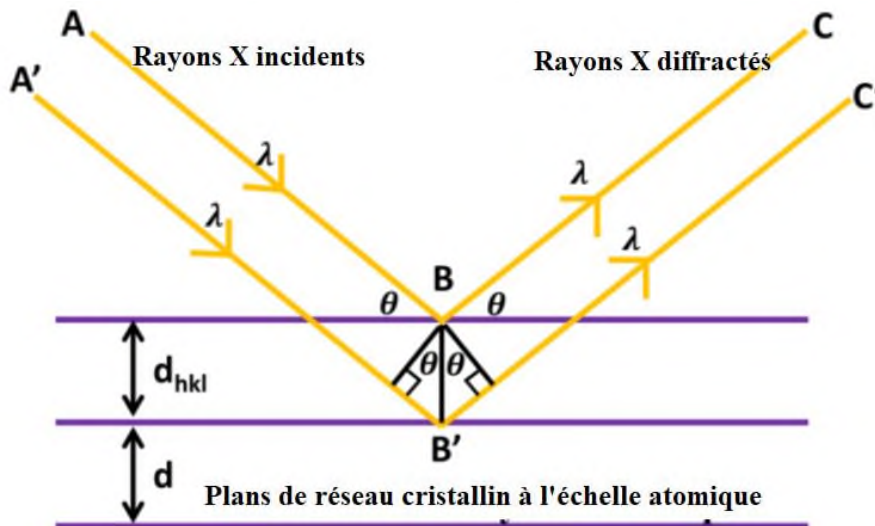


Figure III.1 : Illustrations de la réflexion de la loi de Bragg.

Les rayons X diffractés sont collectés par un diffractomètre et ensuite analysés. Si le cristal est orthorhombique et qu'il a une constante de maille de « a, b, c » dans la structure cristalline, l'espacement d_{hkl} peut être exprimé comme suit :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.2})$$

De plus, une fois θ obtenu, la taille moyenne des cristallites peut être obtenue en utilisant l'équation de Debye-Scherrer :

$$\tau_{hkl} = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (\text{III.3})$$

Où τ_{hkl} est la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans du réseau, K est un facteur numérique communément appelé facteur de forme des cristallites, λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X (FWHM) en radians et θ est l'angle de Bragg. La valeur typique du facteur de forme est d'environ 0,9, mais elle peut varier en fonction de la forme réelle de la cristallite.

Dans cette thèse, les mesures de DRX (X'pert Philips MPD avec un détecteur *PANalytical empyrean*) ont été réalisées en utilisant la radiation Cu K_{α} monochromisée au raphite ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). La vitesse de balayage de $0,015^{\circ}/s$, la taille de l'étape de $0,03^{\circ}$, et le temps par étape de 2 s ont été utilisés avec la gamme de balayage de 10° - 90° . Afin d'obtenir une intensité de pic plus distincte, les paramètres peuvent être ajustés.



Figure III.2 : DRX Panalytical Empyrean

III.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage fonctionne sur le principe de l'interaction électron-matière, qui produit des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. L'analyse MEB est utilisée pour donner des informations sur la morphologie d'un échantillon. Dans l'analyse MEB, un faisceau d'électrons illumine l'échantillon et permet d'obtenir une image agrandie de la surface de l'échantillon. Le faisceau d'électrons est produit par un filament de tungstène, qui produit des électrons après application d'une tension [127].

Ce faisceau d'électrons traverse un vide et un champ électromagnétique. Le faisceau est ensuite focalisé sur un échantillon par des lentilles. Une fois que les électrons atteignent l'échantillon,

ils perdent de l'énergie par diffusion et absorption aléatoires répétées dans le volume d'interaction [128]. Les interactions énergétiques entre le faisceau d'électrons et l'échantillon entraînent la réflexion d'électrons de haute énergie par diffusion élastique, l'émission d'électrons secondaires par diffusion inélastique et l'émission de rayonnements électromagnétiques [128].

La **Figure III.3** présente un instrument MEB typique.

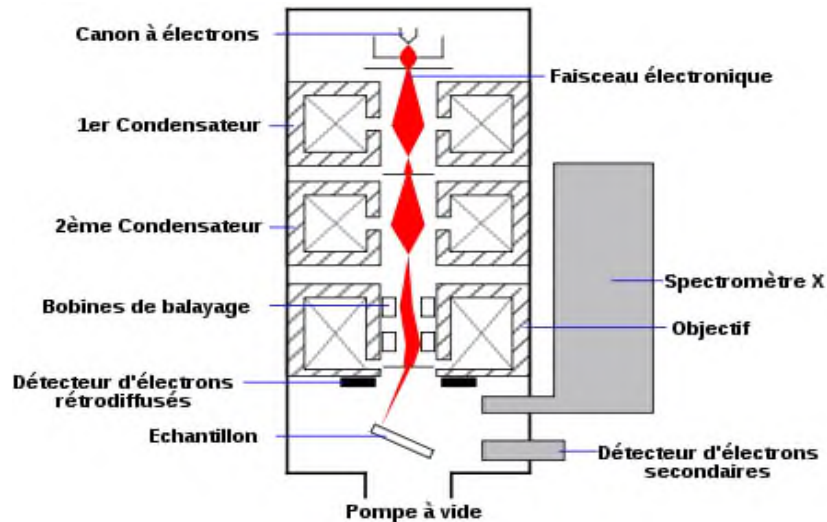


Figure III.3 : Illustration schématique d'un instrument MEB.

Ces réflexions produisent des signaux, qui sont envoyés au détecteur. Une partie du faisceau d'électrons est absorbée par l'échantillon et peut être détectée par un détecteur. Une partie du faisceau est diffusée. Les électrons secondaires rétrodiffusés sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est envoyé à un écran produisant une image [128].

Un microscope électronique à balayage Thermo Scientific Quattro S a été utilisé pour le MEB et l'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.



Figure III.4 : MEB Thermo Scientific Quattro S.

III.3.3 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse par MEB peut être utilisée en conjonction avec des détecteurs tels que l'EDX et la spectroscopie de rayons X dispersive en longueur d'onde (WDS) afin de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon [128]. La technique EDX peut être utilisée pour la caractérisation chimique d'un échantillon en conjonction avec la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission. Les images d'électrons rétrodiffusés dans le MEB montrent les résultats des contrastes de composition des différents éléments présents dans l'échantillon et leur distribution. L'EDX permet d'identifier ces éléments et leurs proportions relatives [128].

Un microscope électronique à balayage Thermo Scientific Quattro S a été utilisé pour le MEB et l'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.

III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'IRTF est utilisé pour identifier les groupes fonctionnels dans les matériaux [129]. Cette technique non-destructive peut être utilisée pour l'analyse qualitative de composés inorganiques et organiques [130]. Elle implique l'utilisation de photons pour provoquer des transitions entre les états vibratoires des molécules et des groupes fonctionnels dans la région infrarouge du spectre solaire [129].

Les molécules absorbent l'énergie à des fréquences spécifiques et ce phénomène peut être utilisé pour identifier les molécules à l'aide des spectres IR. Une empreinte moléculaire est créée lorsque le rayonnement infrarouge a traversé un échantillon, une partie du rayonnement infrarouge étant absorbée et une autre partie étant transmise [130]. Les signaux qui composent le spectre résultent de l'excitation vibratoire et rotationnelle des molécules ou des atomes d'une molécule [131].

Le spectre produit est unique et il n'y a pas deux structures moléculaires uniques qui produisent des spectres identiques. C'est pourquoi cette technique convient à l'identification des molécules. La **Figure III.5** présente un schéma typique d'un spectromètre IRTF moderne.

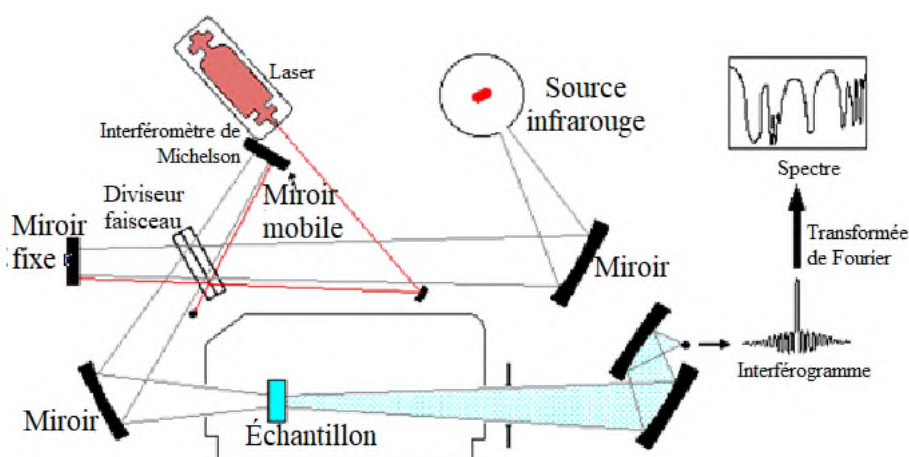


Figure III.5 : Illustration schématique d'un spectrophotomètre IRTF moderne [131].

Les spectres IRTF utilisés dans cette thèse ont été obtenus par un spectrophotomètre Jasco FT/IR-4600 dans la gamme 7800 to 350 cm^{-1} , résolution maximale 0,7 cm^{-1} .

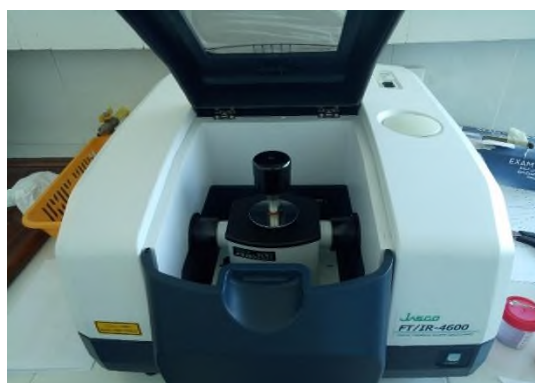


Figure III.6 : IRTF JASCO FT/IR-4600

III.3.5 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis)

La spectroscopie UV est une technique qui peut être utilisée à des fins d'analyse quantitative et qualitative en mesurant l'absorbance de la lumière ultraviolette ou visible par un échantillon [132]. Le domaine UV couvert est de 190-400 nm tandis que la région visible est de 400-800 nm [133]. Les radiations UV et visibles sont produites par une source lumineuse, composée d'une combinaison de tungstène et d'halogène, ou par des lampes au deutérium. La lumière est dirigée sur un réseau de diffraction, qui divise la lumière entrante en ses composants de différentes longueurs d'onde. Les échantillons liquides sont contenus dans des cuvettes ou des cellules, qui sont optiquement plates et transparentes. La plupart des spectromètres UV modernes sont équipés de deux porte-échantillons qui accueillent une solution de référence (blanc) et la solution d'échantillon.

L'intensité de la lumière traversant la cellule de référence et la cellule d'échantillon est mesurée et enregistrée par un détecteur de lumière. L'absorbance enregistrée est liée à la loi de Beer-Lambert qui stipule que l'absorbance (A) est liée à l'intensité de la lumière incidente (I_0), à l'intensité de la lumière transmise I, à la concentration de l'échantillon liquide (C), à la longueur du trajet de l'échantillon (L), au coefficient d'absorption α et à l'absorptivité molaire ϵ par l'équation III.4 [133].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \alpha C = \epsilon LC \quad (\text{III.4})$$

Où :

T : est la transmittance, définie comme I/I_0 , A est l'absorbance,

L : est la longueur du chemin optique en cm,

C : est la concentration en mol/L,

ϵ : est la constante d'extinction molaire en $L/(\text{mol}\cdot\text{cm})$.

Le spectrophotomètre UV-visible de marque Optizen Pop a été utilisé pour déterminer les spectres d'absorption de la Rhodamine B et du Ponceau S.



Figure III.7 : Spectrophotométrie UV-Visible (optizen pop)

III.3.6 Mesure de la réflectance diffuse et du gap optique

Les spectres d'absorption des poudres par UV-visible permettent de déterminer la largeur de la bande interdite.

La largeur de la bande interdite (E_g) est évaluée à partir du point d'inflexion de la courbe $R\% = f(\lambda)$. A partir du point d'inflexion on détermine λ_0 , le gap est calculé donc par la relation suivante :

$$E_g (eV) = 1240/\lambda_0 \quad (\text{III.5})$$

La réflectance diffuse est une technique permettant d'étudier les caractéristiques spectrales d'échantillons solides opaques. Le principe utilisé pour la réflectance diffuse est basé sur le fait qu'un faisceau lumineux incident sur un échantillon pulvérulent, est réfléchi dans toutes les directions. En raison des différentes formes des échantillons en poudre, il est réfléchi dans différentes directions. La lumière restante est réfractée lorsqu'elle pénètre dans les poudres. En raison de la réflexion sur la surface d'autres poudres, de la réfraction répétée à l'entrée des poudres et des réflexions internes, la lumière est diffusée. Une partie de la lumière diffusée est réémise dans l'air.

La lumière réfléchie diffuse devient plus faible si une absorption par la poudre se produit pendant la réflexion ou si elle traverse la poudre. Il en résulte un spectre réfléchi diffus. La **Figure III.8** présente un schéma de la diffusion de la lumière à partir d'un échantillon en poudre.

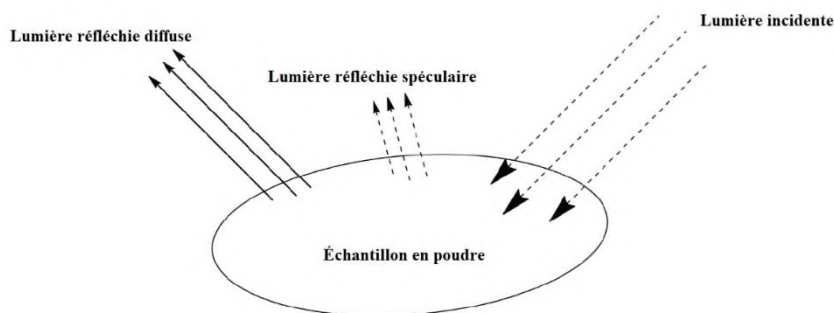


Figure III.8 : Schéma de la diffusion de la lumière à partir d'un échantillon en poudre.

En spectroscopie de réflectance diffuse, un échantillon peut être dilué avec un halogénure alcalin tel que le KCl ou le KBr, par conséquent, le spectre de fond de l'halogénure alcalin utilisé doit être pris en premier pour éliminer les interférences dues à celui-ci [134]

Pour les poudres finement broyées, la théorie de Kubelka-Munk prédit une relation linéaire entre le coefficient d'absorption et la valeur du spectre pondéré [134]. Cela permet d'utiliser la réflectance diffuse comme un outil quantitatif [135]. Les données de réflectance diffuse en pourcentage peuvent être transformées en unités de Kubelka-Munk pour une couche infiniment épaisse en utilisant l'algorithme de Kubelka-Munk selon l'équation III.6 : [135].

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = k/s \quad \text{(III.6)}$$

s : Constante de diffusion,

k : Constante d'absorption,

R : est le pourcentage de réflectance,

F(R) : est la rémission ou la fonction de Kubelka-Munk.

La bande interdite E_g et le coefficient d'absorption α sont exprimés dans l'équation III.7 comme suit : [136]

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

Où :

α : est le coefficient d'absorption,

$h\nu$: est l'énergie de la lumière,

A : est une constante,

E_g : est la bande interdite,

n : est une constante dépendant de la nature du mode de transition de la bande interdite.

La valeur de n est 2 pour une transition directe ou 1/2 pour une transition indirecte [137]. La valeur de n peut être 3/2 pour une transition interdite directe ou 3 pour une transition interdite indirecte. Le TiO_2 a une transition indirecte autorisée, par conséquent, la valeur de n est 2 [137]. Cependant, en raison du dopage, la valeur de n peut varier légèrement. La bande interdite du matériau peut être déterminée à partir du coefficient d'absorption. Pour les matériaux cristallins, l'équation III.7 peut être réarrangée comme suit [138]

$$[F(R)h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.8})$$

La bande interdite des matériaux peut être déduite de la courbe de Tauc, qui est une courbe de $[F(R)h\nu]^{1/n}$ en fonction de l'énergie des photons. La valeur de n dépend des transitions spécifiques du matériau [138].

Les propriétés optiques de cette thèse et les spectres de la réflectance diffuse sont enregistrés en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine 200-1000 nm par un spectrophotomètre Evolution 220 (**Figure III.9**).

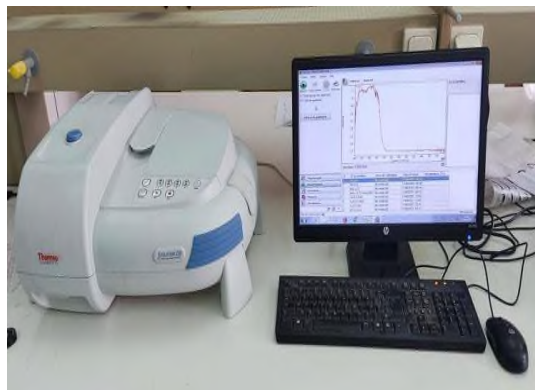


Figure III.9 : Dispositif expérimental pour les mesures du gap optique.

III.3.7 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La méthode B.E.T est utilisée comme méthode de référence pour la caractérisation de nos produits, car elle permet d'obtenir rapidement la valeur de la surface spécifique des poudres.

Le procédé est basé sur le phénomène d'adsorption physique des gaz à la surface des matériaux. Pour cela, la quantité de gaz physiquement adsorbée à la surface d'un matériau est mesurée à une température et une pression relative de gaz données [139]. Ces mesures ont permis d'obtenir des isothermes d'adsorption. A partir de ces courbes, estimer le volume d'adsorption en traçant la courbe $(P/P_0) / (V^*(1-(P/P_0)))$ en fonction de P/P_0 . Ce dernier doit être positif. L'extrapolation linéaire de la raie sur le domaine $0,05 < \text{pression relative} < 0,35$ a permis la détermination du volume correspondant à l'adsorption de la monocouche V_m et le calcul de la surface spécifique à partir de la masse analysée.

Donc l'analyse BET fournit la surface spécifique, la distribution de la taille des pores et le volume des pores d'un échantillon [139]. Ces informations sont utilisées pour prédire les performances des matériaux en matière d'adsorption et de réactions catalytiques, car elles sont proportionnelles à la surface spécifique [140]. Dans l'analyse BET, les échantillons sont séchés avec de l'azote ou par purge dans un vide à des températures élevées. Le volume de gaz adsorbé à la surface des particules de l'échantillon est mesuré au point d'ébullition de l'azote (-196°C) [140]. L'aire de surface des particules est mesurée en corrélant la quantité de gaz adsorbée à l'aire de surface totale des particules, y compris les pores de la surface, selon la théorie BET. La **Figure III.10** montre le schéma d'un instrument BET typique.

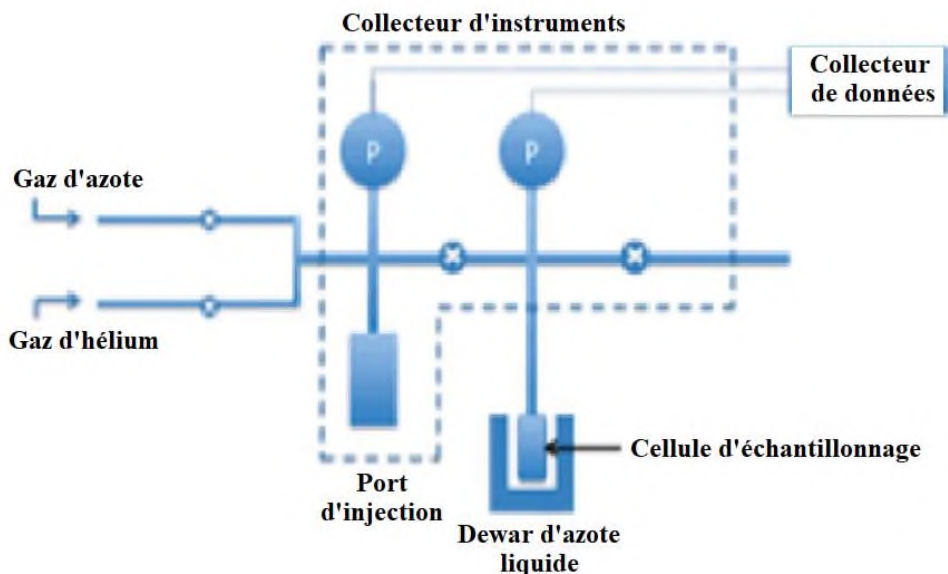


Figure III. 10 : Illustration schématique d'un instrument BET.

La porosité montre la fraction totale d'espace vide dans un échantillon. L'analyse BET pour ce projet a été réalisée à l'aide d'un analyseur de surface et de porosité *Autosorb iQ3* (Quantachrome Instruments). Un échantillon d'un poids compris entre 200 et 300 mg a été dégazé à 110°C pendant 6 heures sous vide. L'azote gazeux a été utilisé comme gaz de sonde.



Figure III. 11 : Dispositif expérimental pour la mesure de la BET.

III.4 Caractérisation électrochimiques

Dans le chapitre précédent (Chapitre II.9) nous avons bien expliqué le potentiel de la bande plate, la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette étude a été réalisée au laboratoire de recherche LIME de l'université de Jijel en utilisant une cellule électrochimique avec un montage à trois électrodes.

- Une électrode de référence au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl (ECS).
- Une contre électrode (électrode auxiliaire) en platine (CE).
- Une électrode de travail (ET).

Les tests électrochimiques sur nos électrodes élaborés ont été réalisés en utilisant un Voltalab 40PGZ301. Le logiciel Voltmaster 4 a été utilisé pour l'acquisition des données.



Figure III. 12 : La cellule et le Voltalab.

III.5 Méthode de la détermination du pH au point zéro charge

Pour un semi-conducteur le pH au point zéro charge (pH_{pzc}), est définie comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives, donc à ce point la charge totale à la surface de matériau est nulle. Pour déterminer pH_{pzc} on suit les étapes suivantes[141] :

- Préparation d'une solution de NaCl de 10^{-2} M.
- Elimination de CO₂ dissout : on fait bouillir la solution de NaCl de 10^{-2} M pour se débarrasser du CO₂ dissous puis on la conserve dans une fiole fermée et étanche d'air afin d'éviter la dissolution du CO₂ qui conduit à une réduction du pH.
- On verse 50 mL de cette solution dans 6 béchers.
- On ajuste le pH de la solution de chaque bécher à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 avec HCl ou NaOH.
- Dans chaque bécher de 50 mL de NaCl avec un pH défini, on ajoute 50 mg de photocatalyseur. Les suspensions obtenues sont laissées sous agitation pendant 24 heures, à la température ambiante. Le bécher doit être fermé avec du parafilm durant toute l'opération.
- On stoppe l'agitation et on laisse décanter la suspension puis on mesure le pH de nouveau et ce pH est attribué comme pH final.
- On trace le graphe $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$

En pratique, le pH_{pzc} correspond au pH pour lequel la courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$ traverse la première bissectrice.

III.6 Etude théorique

III.6.1 Études de chimie computationnelle

Le module Dmol³ implémenté dans le logiciel BIOVIA Material Studio est un programme de modélisation qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler processus et prédire les propriétés des matériaux à la fois rapidement et avec précision. Étant donné que Dmol3 peut prédire les processus en phase gazeuse, en solution et dans les environnements solides, il s'applique largement aux problèmes de recherche en chimie, en pharmacie, en science des matériaux et en génie chimique, ainsi qu'à la physique du solide [142].

Dans cette étude, l'optimisation de la géométrie moléculaire de la Rh-B a été réalisée en phase aqueuse par la fonction méta-GGA (méta approximation du gradient généralisé) en combinaison avec la fonction SCAN (Strongly Constrained and Appropriately Normed) afin de prédire la réactivité de la molécule de Rh-B [143]. Ainsi, sachant que le polluant Rh-B peut être dégradé dans des conditions d'oxydation ou de réduction.

Le jeu de base des orbitales atomiques a été décrit par « Double Numerical plus polarisation DNP 4.4 » dans les calculs tandis que la coupure orbitale globale est fixée à 3,8 Å afin de définir des paramètres plus détaillés qui contrôlent les coupures orbitales atomiques. Pour simuler un environnement de solvant, le modèle « Conductor-like Screening (COSMO) » a été utilisé [144]. Dans le calcul DFT, les valeurs de la convergence ont été données comme suit : le déplacement maximal entre les cycles était inférieur à 0,005 Å, la tolérance maximale du SCF (Self Consistent Field) était de $1 \cdot 10^{-5}$ Hartree (Ha), et la force maximale par atome était de 0,002 Ha/Å.

III.6.1.1 Indices de Fukui

Les indices de Fukui (IF) ont été utiles pour notre étude. En fait, ces indices ont été largement utilisés pour prédire les sites réactifs des attaques électrophiles, nucléophiles et radicalaires [145]. Les fonctions de Fukui (f_k^+ , f_k^- et f_k^0) ont été calculées via le module DMol³/DFT /m-GGA/SCAN. Les IF ont été analysés à travers les formules suivantes : la valeur la plus élevée de $f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \approx \rho(r)^{LUMO}$, suggérant une attaque nucléophile tandis que la valeur la plus élevée de $f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \approx \rho(r)^{HOMO}$, suggérant une attaque électrophile. De même, la valeur la plus élevée de $f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)]/2$ suggère une attaque radicale, où $q_k(N)$,

$q_k(N+1)$ et $q_k(N-1)$ sont respectivement les charges supérieures de l'atome k dans les molécules neutre, anionique et cationique.

III.6.1.2 Potentiel électrostatique (ESP)

La carte ESP a été utilisée comme méthode appropriée pour indiquer les sites de réactivité chimique dans les composés. L'isosurface de densité électronique est représentée par différentes couleurs. Le bleu représente les régions du potentiel électrostatique le plus positif, pauvres en électrons et de signe positif, qui sont favorables aux attaques nucléophiles. La couleur jaune montre les régions du potentiel électrostatique le plus négatif dans les hétéroatomes, tels que Cl qui favorise les attaques électrophiles tandis que le vert illustre la région de potentiel nul [146,147].

III.6.1.3 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) est une véritable méthode pour examiner l'évolution des systèmes dans le temps en simulant les mouvements intra- et intermoléculaires. Elle est largement utilisée pour simuler les propriétés des matériaux solides, des liquides et des gaz, et pour comprendre les mécanismes des réactions. Elle est devenue un important moyen de la recherche scientifique aussi bien théorique qu'expérimentale. En fait, grâce aux progrès continus de l'informatique, cette méthode s'est tellement développée qu'elle constitue une véritable expérience de calcul. Il s'agit d'une approche purement déterministe dans laquelle la trajectoire de phase du système étudié est construite en intégrant les équations du mouvement pour calculer ses propriétés microscopiques (fonction de corrélation de paires, fonction d'autocorrélation de vitesse) et macroscopiques (énergie, masse thermique) [148].

La dynamique moléculaire implique le calcul du mouvement en fonction du temps de chaque atome dans une molécule. Généralement, les forces déterminées par la dynamique moléculaire empirique impliquent le calcul du mouvement dépendant du temps de chaque atome dans une molécule. Les forces déterminées par les champs de force empiriques sont utilisées en combinaison avec les lois du mouvement de Newton.

$$F = m \cdot a = -\frac{dE}{dr} = m \frac{d^2r}{dt^2} \quad (\text{III.9})$$

$$\frac{d^2r_i}{dt^2} = a_i = \frac{F_i}{m_i}; F_i = \frac{\delta E}{\delta r_i} \quad (\text{III.10})$$

où F_i est la force exercée sur la particule i de masse m_i , de position r_i avec une accélération de a_i et E est l'énergie potentielle [149].

Connaissant la position de la particule $r_i(t)$ au temps t ainsi que la force $F_i(t)$ exercée sur cette particule, il est possible de déterminer au temps $t+\Delta t$ la position et la force de cette même particule, $r_i(t+\Delta t)$ et $F_i(t+\Delta t)$, respectivement [149].

Les changements de vitesses et de coordonnées avec le temps sont enregistrés dans des trajectoires. Les pas de temps des cycles de dynamique moléculaire doivent être d'un ordre de grandeur inférieur à celui de la plus grande fréquence de vibration trouvée dans le système. Comme il s'agit souvent de l'étirement C-H, qui est d'environ 10^{-14} s, les pas de temps typiques sont de quelques femtosecondes. En raison des limites de la puissance de calcul et du stockage, la durée des simulations de dynamique moléculaire est limitée, généralement à des centaines de nanosecondes au maximum. Il s'ensuit que la dynamique moléculaire n'est souvent efficace que pour explorer l'espace conformationnel local et n'est pas efficace pour le croisement grandes barrières énergétiques ou pour une recherche globale. Afin d'obtenir une recherche plus rapide et plus complète, des températures élevées peuvent être utilisées [149].

La simulation dynamique se fait en combinaison avec un champ de force, soit un ensemble d'équations qui donnent les paramètres des différentes contributions à l'énergie potentielle totale d'un système chimique. Plusieurs champs de force existent, et ils sont utilisés en fonction de la nature chimique du système à modéliser. Ces fonctions présentent un bon équilibre entre temps de calcul et précision. Ils sont calibrés à la fois par des données expérimentales et les résultats de calculs mécaniques quantiques effectués sur des petites particules.

En général, les champs de force sont calibrés pour représenter la matière dans un état d'énergie minimale, c'est-à-dire des calculs dynamiques simulant uniquement des systèmes thermodynamiquement équilibrés. Parmi les champs de forces les plus couramment utilisés, on peut citer : COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation), CVFF (Consistent Valence Force Field), AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement) [150].

La simulation DM est un outil puissant pour comprendre l'affinité des composés et le mécanisme de dégradation des polluants. Dans ce travail, la simulation dynamique a été utilisée pour révéler le type de mécanisme d'adsorption (physisorption ou chimisorption) sur la surface entre la Rh-B et les semi-conducteurs tels que le TiO_2 anatase (101) et le Cu_2O (111) dans une solution aqueuse qui contient 400 H_2O . Les surfaces du TiO_2 anatase (101) et du Cu_2O (111)

ont été choisies en fonction des diffractogrammes de rayons X. La cellule de surface a été créée à partir de la cellule unitaire du TiO₂ et du Cu₂O au niveau de leurs plans de clivage (101) et (111), respectivement. La face (101) du TiO₂ est la plus exposée et la plus stable. Les paramètres de maille pour TiO₂ sont $a = b = 3,78 \text{ \AA}$ et $C = 9,51 \text{ \AA}$ et pour Cu₂O $a = b = c = 4,27 \text{ \AA}$ et $\alpha = 90^\circ$.

Les simulations DM ont été réalisées à l'aide du logiciel Material Studio (BIOVIA, Accelrys Inc) [151]. La simulation a été réalisée dans des boîtes de tailles (65,3147Å x 45,312Å x 64,410 Å) avec des conditions aux limites périodiques. Afin d'éviter tout effet de frontière arbitraire, la surface du semi-conducteur a été clivée avec une épaisseur de 7 Å. Une surface supercellulaire de (12 × 12) a été utilisée pour les interactions fortes et une plaque de vide de 40 Å d'épaisseur a été construite. L'optimisation de la géométrie des molécules du titre a été réalisée en utilisant le champ de force COMPASSII (condensed phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) [152]. La simulation a été réalisée à l'aide du module de calcul Forcite d'adsorption avec un pas de temps de 1fs et un temps de simulation de 500 ps sous ensemble NVT (N : nombre de particules, température et volume) à 298 K. Les énergies d'interaction et de liaison ($E_{\text{Interaction}}$, E_{Liaison}) de la Rh-B dans les surfaces ont été calculées selon les équations suivantes :

$$E_{\text{Interaction}} = E_{\text{Totale}} - (E_{\text{Surface} + 400 \text{ H}_2\text{O}} + E_{\text{Rh-B}}) \quad (\text{III.11})$$

$$E_{\text{Liaison}} = - E_{\text{Interaction}} \quad (\text{III.12})$$

E_{Totale} désigne l'énergie totale du système entier, semi-conducteur (TiO₂, Cu₂O) /Rh-B/H₂O ; $E_{\text{Surface} + 400 \text{ H}_2\text{O}}$ représente l'énergie totale de la surface du semi-conducteur avec 400 molécules de H₂O ; et $E_{\text{Rh-B}}$ désigne l'énergie de la molécule de Rh-B.

III.6.2 Evaluation de la toxicité

La toxicité potentielle du colorant Rh-B et de ses intermédiaires a été évaluée par le logiciel T.E.S.T (Toxicity Estimation Software Tool-version 5.1), développé par l'Agence américaine de protection de l'environnement (US EPA) [153]. Ce logiciel est basé sur les méthodologies QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship). La toxicité a été estimée par des modules de projet de LC50-96HR, de facteur de bioconcentration, de toxicité développementale et de mutagénicité.

III.6.2.1 Tête-de-boule CL50 96 heures

Le paramètre CL50 de la tête-de-boule représente la concentration dans l'eau qui est létale pour la moitié des têtes-de-boule (*Pimephales promelas*) exposés en 4 jours (96 heures). L'ensemble de données pour ce paramètre a été obtenu en téléchargeant la base de données ECOTOX sur la toxicité aquatique [153–155]

III.6.2.2 Facteur de bioconcentration

Le facteur de bioconcentration (BCF) est défini comme le rapport entre la concentration chimique dans le biote suite à l'absorption par la surface respiratoire et celle dans l'eau à l'état d'équilibre [153]. Les données ont été compilées à partir de plusieurs bases de données différentes [153]. L'ensemble de données final comprend 676 produits chimiques (après élimination des sels, des mélanges et des composés ambigus). Le critère d'évaluation modélisé était le $\text{Log}_{10}(\text{BCF})$.

III.6.2.3 Toxicité sur le plan du développement

Le critère de toxicité sur le plan du développement est défini par le fait qu'un produit chimique est associé à des résultats de toxicité sur le plan du développement chez les humains et/ou les animaux. La toxicité sur le plan du développement comprend toute interférence avec le développement normal, tant avant qu'après la naissance. Un ensemble de données de 293 produits chimiques a été créé par Arena et Coworkers [153] en combinant les données du Teratogen Information System (TERIS) et les directives de la FDA. Les valeurs de toxicité pour le développement ont été tirées des valeurs de toxicité binaire révisées élaborées pour le projet CAESAR [156]. Un produit chimique, l'Azatguiorube, a été supprimé car aucune information structurelle n'a pu être trouvée pour ce produit. L'ensemble de données final comprend 285 produits chimiques (après suppression des sels, des mélanges et des composés ambigus).

III.6.2.4 Mutagénicité

Dans ce test, les mutations par déplacement de cadre ou les substitutions de paires de bases peuvent être détectées par l'exposition de souches de *Salmonella typhimurium* dépendantes de l'histidine à un composé testé. Lorsque ces souches sont exposées à un mutagène, les mutations inverses qui restaurent la capacité fonctionnelle de la bactérie à synthétiser l'histidine permettent la croissance de colonies bactériennes sur un milieu déficient en histidine (colonies révertantes). Un composé est classé comme positif au test d'Ames s'il induit de manière significative la croissance de colonies révertantes dans au moins une des cinq souches. Un

ensemble de données de 6512 produits chimiques a été compilé par Hansen et ses collègues à partir de plusieurs sources différentes [153,157]. L'ensemble de données final comprend 5 743 produits chimiques (après suppression des sels, des mélanges, des composés ambigus et des composés sans numéro CAS).

Tableau III.1 : Listes des tests réalisables avec le logiciel T.E.S.T.

Test	Réglementation	Principe du test	Références
Fathead minnow (tête de boule) LC50	SPE 1/ RM/ 22 2 ^{ème} éd.	Estimation de la dose décimant 50% d'une population de tête-de-boule	[154], [155]
Developmental toxicity (toxicité sur le plan du développement)		Estimation des effets sur le développement de l'embryon pendant la grossesse : mort de l'organisme, anomalies structurelles, altération de la croissance et déficiences fonctionnelles.	[156]
Mutagenicity (Mutagénicité)	REACH	Estimation de la mutagénicité cellulaire	[157]

Chapitre IV : Synthèses et résultats de caractérisation

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la préparation des matériaux semi-conducteurs et à la caractérisation technique de ces derniers pour tester leurs propriétés physico-chimiques, électrochimiques et fournir des informations sur les nanomatériaux, notamment la cristallinité, la composition, la phase, la composition élémentaire, la topologie de surface et les propriétés optiques.

IV.2 Synthèse des semi-conducteurs

IV.2.1 Synthèse des nanocubes Cu₂O par coprécipitation

Nous avons synthétisé dans ce travail le Cu₂O par la méthode de coprécipitation, 1 mmol de CuCl₂·2H₂O a été dissous dans 100 mL d'eau distillée. 10 mL de la solution de NaOH (2 M) ont été ajoutés goutte à goutte à cette solution. Le mélange est agité à 55°C pendant 20 min. On ajoute 20 mL d'acide ascorbique (0,6 M, C₆H₈O₆) goutte à goutte à cette solution avec un chauffage à 70°C jusqu'à la formation d'un précipité rouge brique (nanocubes de Cu₂O). Le précipité est recueilli par filtration, lavés à l'eau distillé 3 fois et à la fin à l'éthanol et séchés à l'étuve à 80°C (**Figure IV.1**) [158].

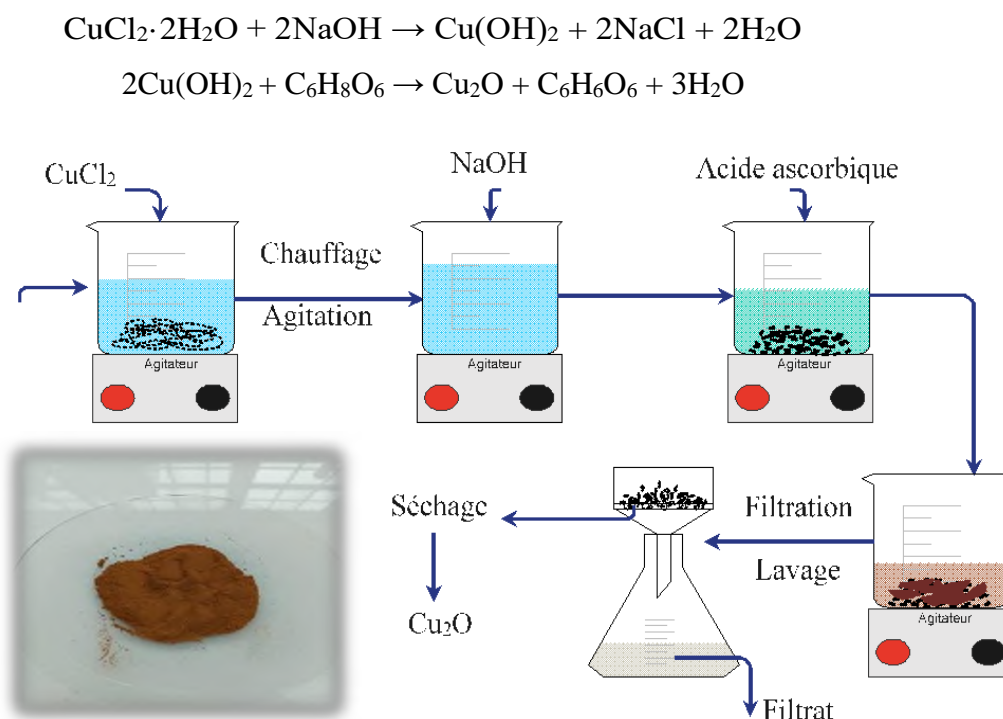


Figure IV.1 : Protocole expérimental pour l'élaboration de Cu₂O.

IV.2.2 Préparation de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ hétérojonction

Après la synthèse du Cu_2O , nous avons mélangé manuellement ce dernier avec le TiO_2 commercial (PanReac, AppliChem, Anatase), dans lequel une quantité fixe de TiO_2 et de Cu_2O ont été mélangées dans un flacon et bien broyée dans un mortier en agate [159].



Figure IV.2 : Poudre de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ préparé.

IV.2.3 Synthèse de ZnFe LDH

Nous avons 16 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 8 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 50 mL d'eau distillée pour former une solution de sel homogène. Après nous avons mélangé 35 mmol de NaOH et 10 mmol Na_2CO_3 dans 20 mL d'eau distillée pour former une solution basique homogène. Les solutions de sel et de base sont simultanément ajoutées goutte à goutte à 40 mL d'eau sous agitation magnétique pendant 1,5 h. Le pH de la solution résultante a été maintenu constant à 9 en utilisant une solution de NaOH (2 M). La procédure d'ajout de NaOH et de contrôle du pH a été effectuée pendant 4 h sous agitation continue à 50°C . le mélange a été cristallisé et le liquide trouble résultant a été centrifugé, lavé avec de l'eau et de l'éthanol plusieurs fois, puis séché à 80°C pendant une nuit (**Figure IV.3**) [160].

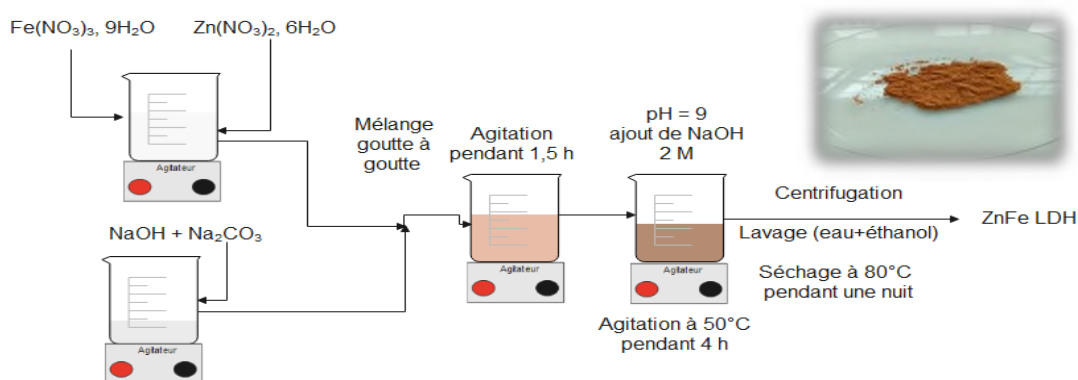


Figure IV.3 : Protocole expérimental pour l'élaboration de ZnFe LDH.

IV.2.4 Synthèse de ZnCr LDH

Nous avons 16 mmol de $ZnCl_2$ et 8 mmol de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ont été dissous dans 50 mL d'eau distillée pour former une solution de sel homogène. Deuxièmement, NaOH (35 mmol) et Na_2CO_3 (10 mmol) ont été dissous dans 20 mL d'eau distillée pour former une solution basique homogène. La solution de sel et celle de la base sont simultanément ajoutées goutte à goutte à 40 mL d'eau sous agitation magnétique pendant 1,5 h. Le pH de la solution résultante a été maintenu constant à 9 en utilisant une solution de NaOH (2 M). La procédure d'ajout de NaOH et de contrôle du pH a été effectuée pendant 4 h sous agitation continue à 50°C. le mélange a été cristallisé et le liquide trouble résultant a été centrifugé, le précipité est lavé avec de l'eau et de l'éthanol plusieurs fois, puis séché à 80°C pendant une nuit (**Figure IV.4**) [161].

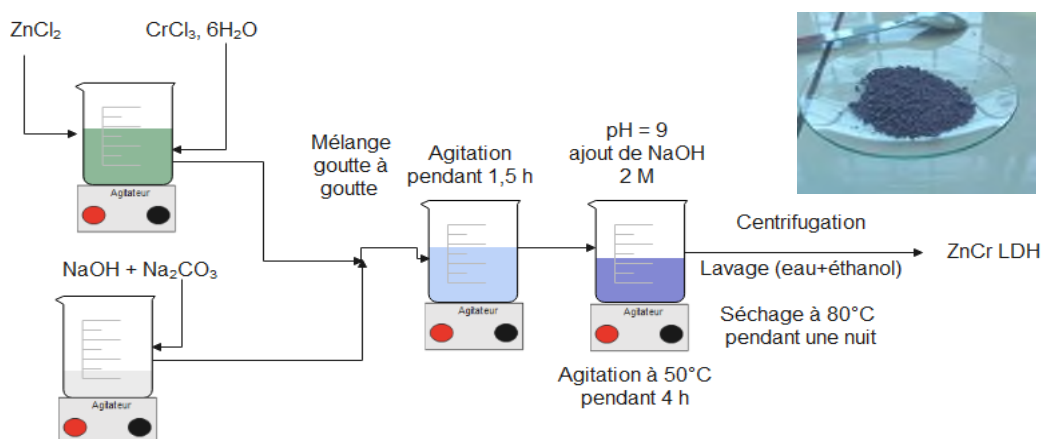


Figure IV.4 : Protocole expérimental pour l'élaboration de ZnCr LDH.

IV.2.5 Synthèse de ZnFe LDH/ TiO₂ et de ZnCr LDH/ TiO₂ hétérojonctions

Les hétérojonctions sont préparées par une simple méthode de mélange physique.

IV.2.6 Synthèse de Fe₂O₃

Par la méthode de précipitation chimique, les nanoparticules d'hématite pure ont été synthétisées. Dans cette procédure, en dissolvant 3,5 g de chlorure de fer (III) hexahydraté ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) dans 100 mL d'eau distillée sous agitation magnétique à 85°C pendant 30 minutes. 50 mL de solution aqueuse de 2 M de NH_4OH ont été utilisés comme agent de précipitation. Progressivement NH_4OH a été ajoutée goutte à goutte pour maintenir une valeur

de pH de 10. Sous agitation magnétique, le mélange réactionnel a été chauffé jusqu'à la température de 85°C pendant 5 h (**Figure IV.5**) [162].



Figure IV.5 : Protocole expérimental pour l'élaboration de Fe₂O₃.

IV.2.7 Synthèse de WO₃

WO₃ a été préparé en dissolvant 1 mmol de H₄N₁₀O₄₂W₁₂·xH₂O (Sigma-Aldrich, 99%) dans de l'eau bidistillée. HNO₃ a été ajouté goutte à goutte et la solution a été agitée jusqu'à la formation d'un précipité de couleur jaune-verdâtre. Le précipité a été filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'éthanol et de l'eau pour éliminer les impuretés. La poudre obtenue a été séchée et calcinée à 550°C pendant 3 heures (**Figure IV.6**) [163].

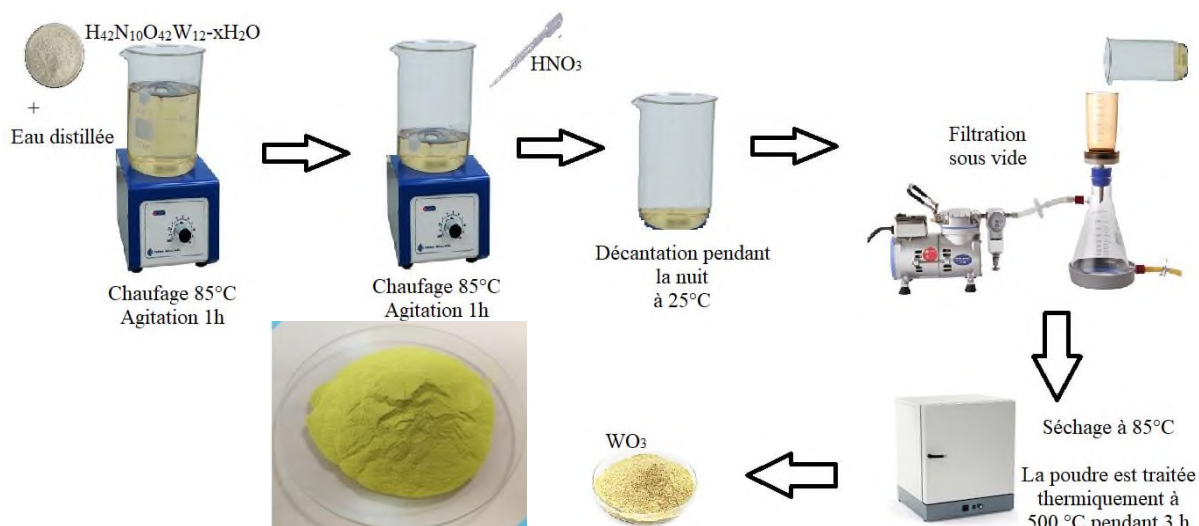


Figure IV.6 : Protocole expérimental pour l'élaboration de WO₃.

IV.2.8 Préparation de Fe₂O₃/WO₃ hétérojonction

L'hétérostructure de Fe₂O₃/WO₃ a été préparée par une simple méthode de mélange physique. Les différents pourcentages en poids de Fe₂O₃ (25, 50 et 75 % en poids) ont été ajoutés séparément à 0,3 g de WO₃ pour préparer le rapport massique souhaité du mélange. Le mélange tel que préparé a été dissous dans 50 mL de méthanol et placé dans un bain à ultrasons pendant 60 min et chauffé à 60°C pour éliminer le solvant. La poudre obtenue du mélange Fe₂O₃/WO₃ a été séchée dans un four à air chaud à 90°C pendant 10 h et bien broyée dans un mortier (**Figure IV.7**) [164].

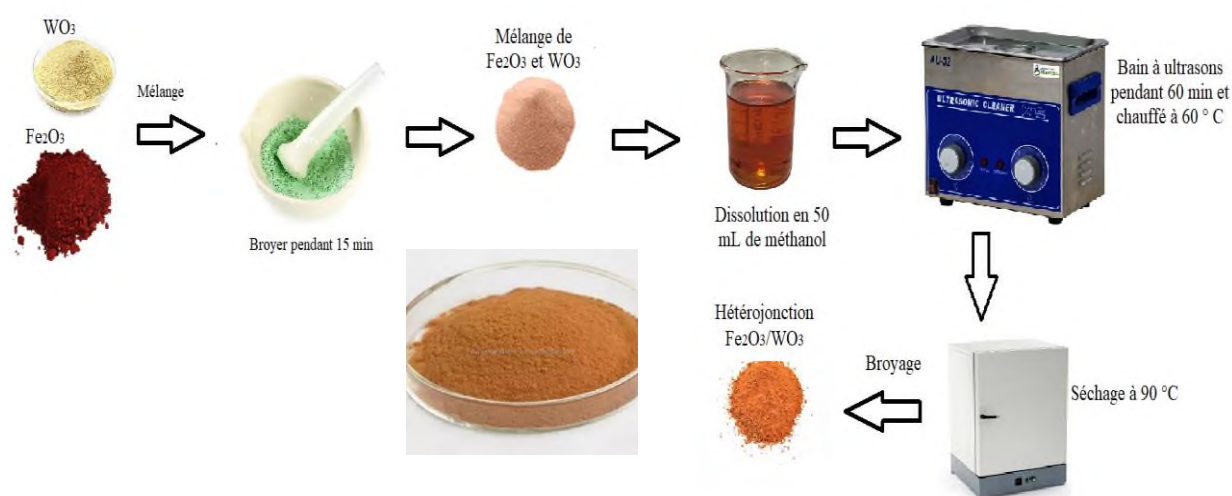


Figure IV.7 : Protocole expérimental pour l'élaboration de Fe₂O₃/WO₃.

IV.3 Caractérisations des semi-conducteurs synthétisés

Les semi-conducteurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physicochimiques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IRTF), le MEB, l'EDX, spectroscopie de réflectance diffuse et le BET.

IV.3.1 Analyse structurale par diffractions des rayons X

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics de diffractions chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indices (hkl).

a) DRX de TiO₂, Cu₂O et Cu₂O/TiO₂

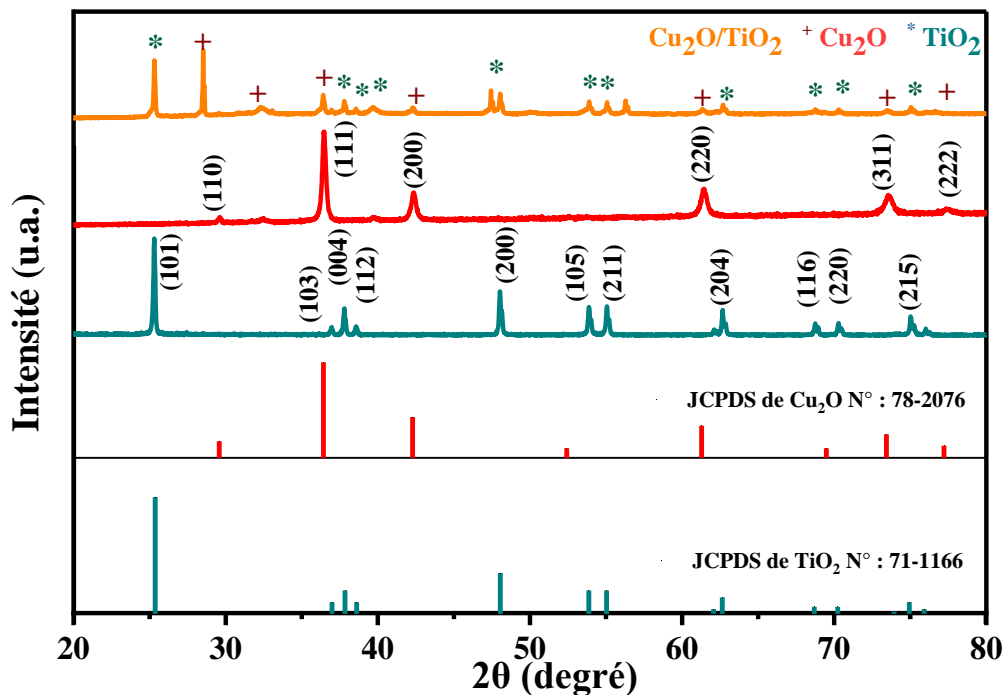


Figure IV.8 : Diffractogramme X de TiO₂, Cu₂O et Cu₂O/TiO₂.

La **Figure IV.8** montre le diffractogramme des rayons X de TiO₂, Cu₂O et Cu₂O/TiO₂. Le DRX de TiO₂ montre les pics correspondants à la phase tétragonale du groupe spatial I41/amd, numéro du groupe 141 avec le nom minérale Anatase, syn. (JCPDS N° : 71-1166) et le diffractogramme de Cu₂O synthétisé par le procédé de coprécipitation montre que les pics correspondants à la phase cubique du groupe spatial Pn-3m, numéro du groupe 224 avec le nom minérale Cuprite, syn. (JCPDS N° : 78-2076), Les pics de diffraction sont forts et étroits, ce qui indique que l'oxyde métallique est hautement cristallin et possède une grande taille de particules [165]. De plus, dans le cas de l'hétérojonction Cu₂O/TiO₂, les pics de diffraction correspondant aux phases TiO₂ et Cu₂O ont été observés sans aucun décalage comme le montre la **Figure IV.8**. Le traitement des données a été réalisé en utilisant le logiciel HighScore plus avec la version 2019 de la base des données de l'International Centre for Diffraction Data® (Centre International des Données de Diffraction, ICDD®).

b) DRX de ZnFe LDH et ZnCr LDH

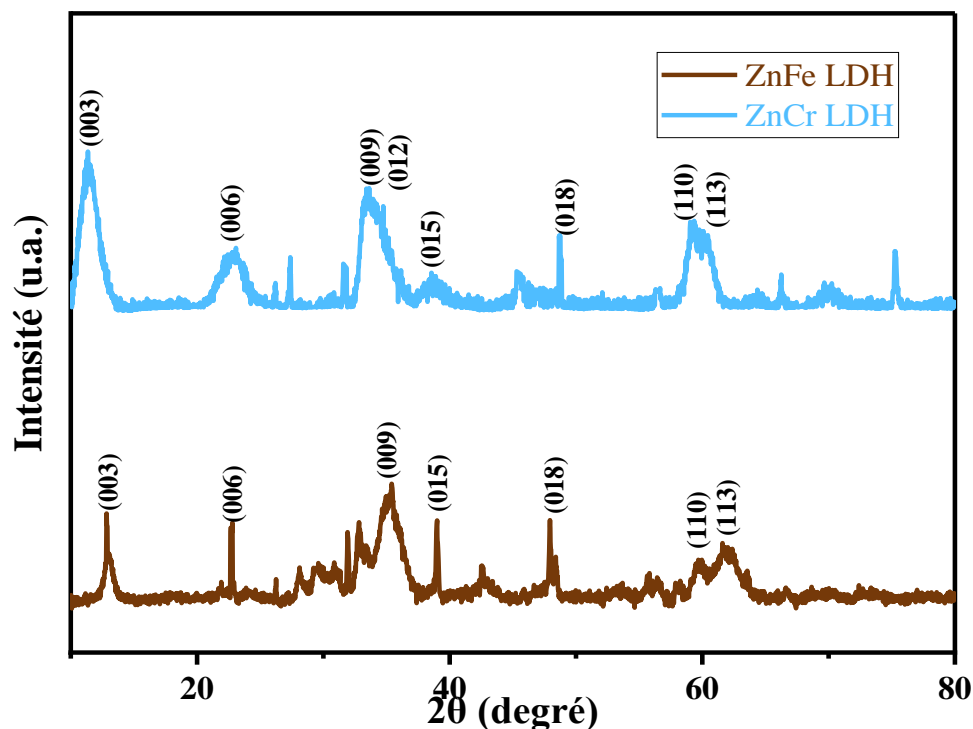


Figure IV.9 : Diffractogramme X de ZnFe LDH et ZnCr LDH.

La cristallinité des ZnFe LDH préparés a été analysée par DRX, comme le montre la **Figure IV.9**. Il est évident que le ZnFe LDH présente des pics 2θ apparaissant à $12,84^\circ$, $22,74^\circ$, $35,44^\circ$, $39,00^\circ$, $47,94^\circ$, $59,70^\circ$ et $62,02^\circ$, correspondant aux réflexions (003), (006), (009), (015), (118), (110) et (113), respectivement. Le pic le plus important correspondant à (009) confirme que le composé préparé était un ZnFe LDH avec une haute cristallinité [166,167].

L'intensité des pics varie également en fonction de la position des atomes fixés à l'intérieur de la cellule unitaire du LDH, avec un arrangement centré sur le corps ou centré sur la face [168]. Dans le DRX, il y avait un grand pic à $35,44^\circ$, qui était dû à l'interférence constructive indiquant que les atomes attachés à l'intérieur de la cristallite étaient dans une position centrée sur le corps. De même, il y avait deux pics moyens et quatre petits pics à $12,84^\circ$, $22,74^\circ$, $39,00^\circ$, $47,94^\circ$, $59,70^\circ$ et $62,02^\circ$ en raison de l'interférence destructive due à la disposition des atomes au centre du corps [169].

Pour chaque pic, la taille de la cristallite a varié, correspondant à différentes largeurs de pics, car le ZnFe LDH synthétisé n'était pas complètement homogénéisé. Une grande cristallite montre tous les pics diffractés à un seul angle, mais une petite cristallite montre une légère variation de l'angle à partir d'un seul plan [168].

Le diagramme de diffraction des rayons X d'échantillon synthétisé ZnCr LDH est montré une structure typique d'hydroxyde double lamellaire. Dans l'échantillon ZnCr LDH, les réflexions nettes et symétriques pour les plans (003), (006), (110) et (113) et les larges pics asymétriques pour les plans (009) et (015), qui sont des plans caractéristiques des matériaux de type hydroxycalcite avec un système cristallin hexagonal supposant un empilement 3R des couches [170].

c) DRX de Fe₂O₃, WO₃ et Fe₂O₃/WO₃

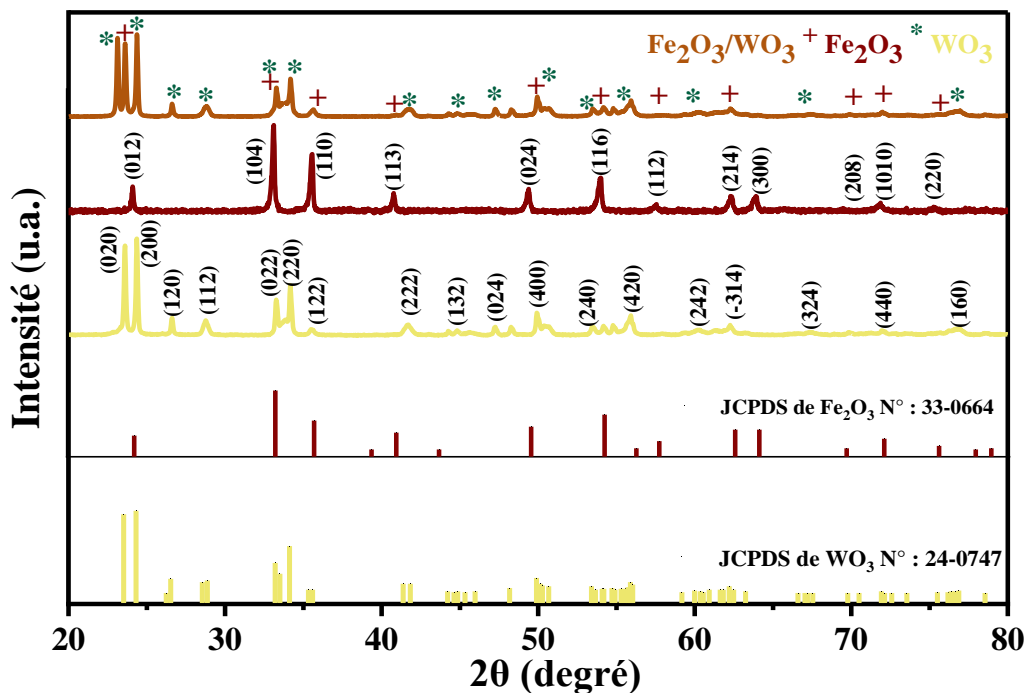


Figure IV.10 : Diffractogramme X de WO₃, Fe₂O₃ et Fe₂O₃/WO₃.

La structure cristalline des Fe₂O₃ et WO₃ préparés a été identifiée par analyse DRX. Tous les pics du motif Fe₂O₃ (Figure IV.10) correspondent bien à la phase rhomboédrique Fe₂O₃ du groupe spatial R-3c, numéro du groupe 167 avec le nom minérale hématite, syn en accord avec la carte JCPDS N° 33-0664 [171]. La Figure IV.10 montre que tous les pics du diagramme DRX de WO₃ sont indexés dans une symétrie monoclinique (groupe spatial : P21/n) selon la fiche JCPDS N° 24-0747 [172]. Les deux diagrammes DRX montrent des pics larges, indiquant des tailles nanométriques des poudres préparées. De plus, dans le cas de l'hétérojonction Fe₂O₃/WO₃, les pics de diffraction correspondant aux phases WO₃ et Fe₂O₃ ont été observés sans aucun décalage comme le montre la Figure IV.10. Cela confirme la bonne dispersion des nanoparticules α-Fe₂O₃ avec WO₃. Néanmoins, l'intensité du pic de la phase Fe₂O₃ s'est avérée

être réduite après l'ajout de WO_3 dans l'hétérojonction et les deux composés ont conservé leurs propres structures cristallines.

IV.3.2 Analyse texturale par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

a) MEB de TiO_2 , Cu_2O et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

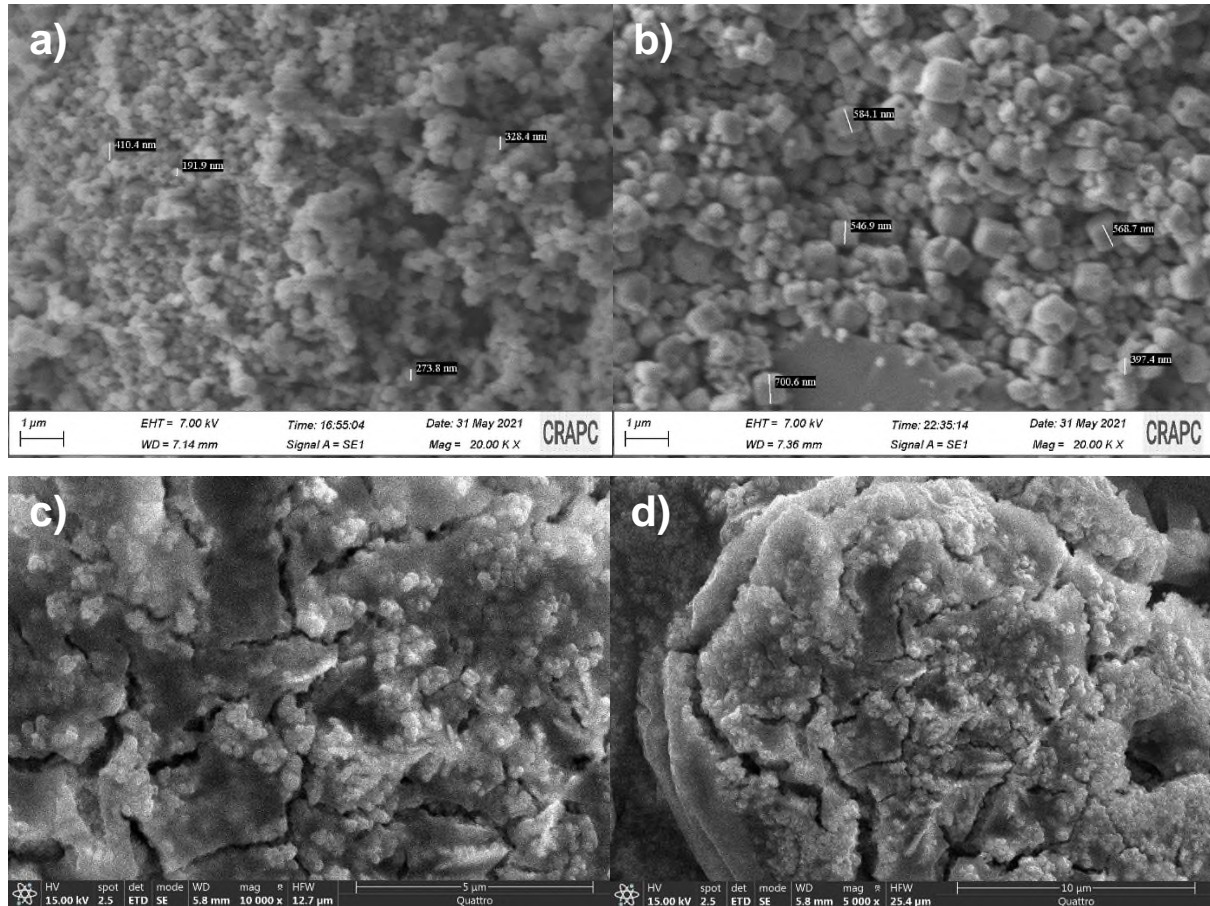


Figure IV.11 : Image MEB de : a) TiO_2 , b) Cu_2O , c) et d) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

La surface et la morphologie des poudres de Cu_2O , TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (1:1) ainsi préparées sont illustrées dans la **Figure IV.11**. L'image de TiO_2 (**Figure IV.11 : a**) montre des nanoparticules fines, homogènes et bien développées. L'image MEB de Cu_2O confirme la formation d'un grand nombre de nanocubes. La morphologie des grains est moins uniforme avec la présence de grands et de petits nanocubes, ces derniers sont bien repartis avec des surfaces lisses et des arêtes vives sont fortement visibles. Les nanoparticules de Cu_2O sont clairement différentes de celles de TiO_2 . Les particules de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (1:1) sont fortement agrégées et les arêtes vives ont disparu (**Figure IV.11 : c et d**).

b) MEB de ZnFe LDH et ZnCr LDH

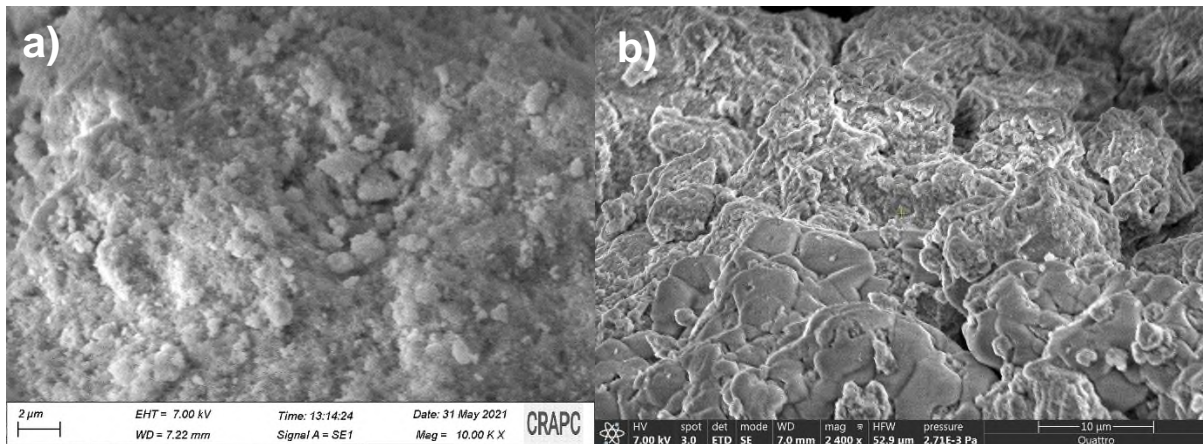


Figure IV.12 : Image MEB de : a) ZnFe LDH et b) ZnCr LDH.

L'image MEB du LDH est présenté dans la **Figure IV.12**. En général, le LDH a une morphologie en forme de plaque et une cristallite hexagonale. On constate que cet échantillon présente les caractéristiques de la morphologie en plaque et de la cristallisation hexagonale des matériaux LDH. La distribution de la taille des particules indique que la taille des nanoparticules de LDH est principalement comprise entre 25 et 50 nm.

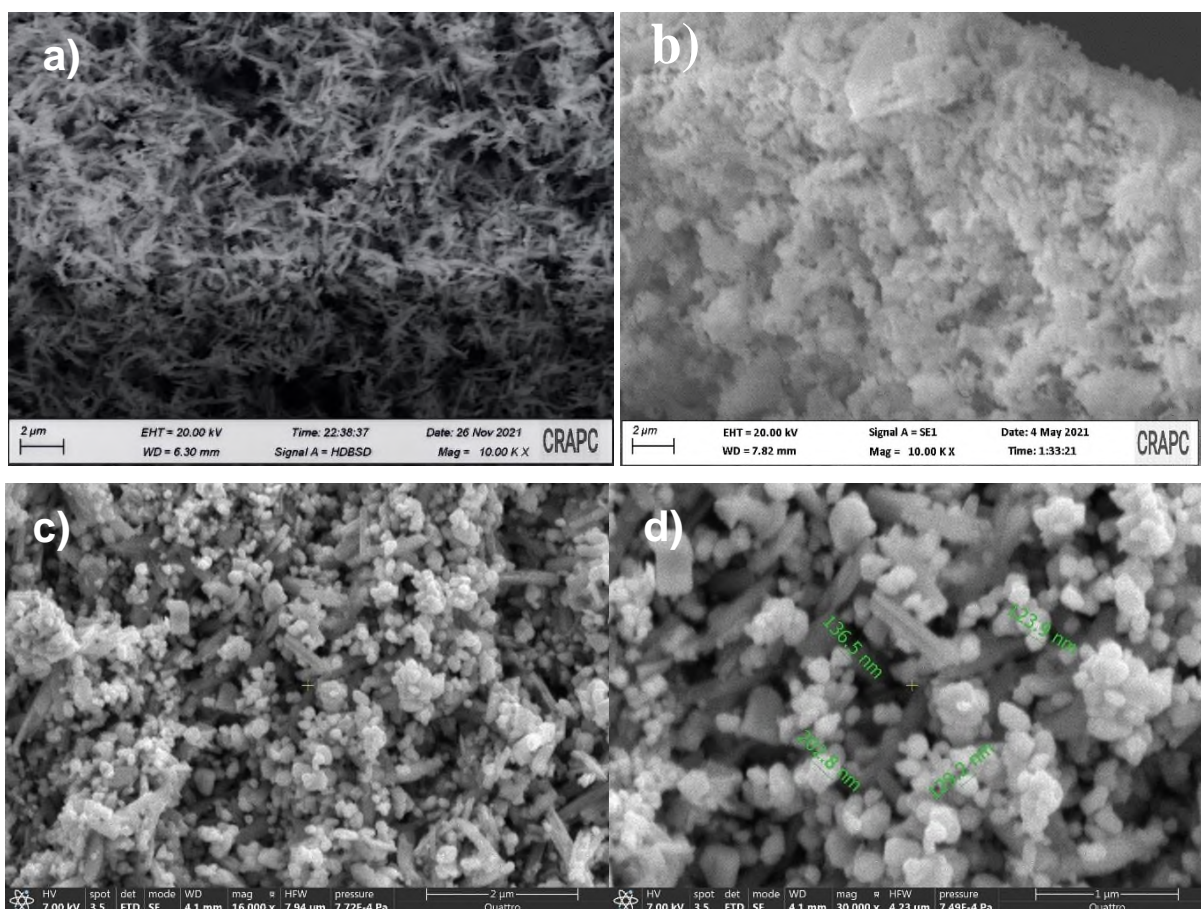
c) MEB de Fe₂O₃, WO₃, et Fe₂O₃/WO₃

Figure IV.13 : Image MEB de : a) Fe₂O₃, b) WO₃, c) et d) Fe₂O₃/WO₃

La surface et la topographie des poudres ainsi préparées sont illustrées dans la **Figure IV.13**. L'image MEB de Fe₂O₃ confirme la formation d'un grand nombre de nanocristaux en forme d'aiguille. L'image de WO₃ (**Figure IV.13 b**) montre des particules fines, homogènes et bien développées (100-300 nm). Les particules sont fortement agrégées avec la présence d'une structure mésoporeuse. Les nanoparticules de WO₃ sont clairement différentes de celles de l'hématite Fe₂O₃.

Dans le cas de l'hétérostructure Fe₂O₃/WO₃ (**Figure IV.13 c et d**), l'image des poudres telles que préparées confirme la présence de nanocristaux en forme d'aiguille attribués à α -Fe₂O₃ et de nanoparticules à morphologie sphérique plus agrégées de WO₃ qui sont bien dispersées et fermées aux nanorods α -Fe₂O₃. La répartition des nanoparticules joue un rôle clé pour la diffusion et la séparation des paires électron-trou qui déterminent leur photoactivité dans la dégradation des polluants organiques.

IV.3.3 Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie EDX

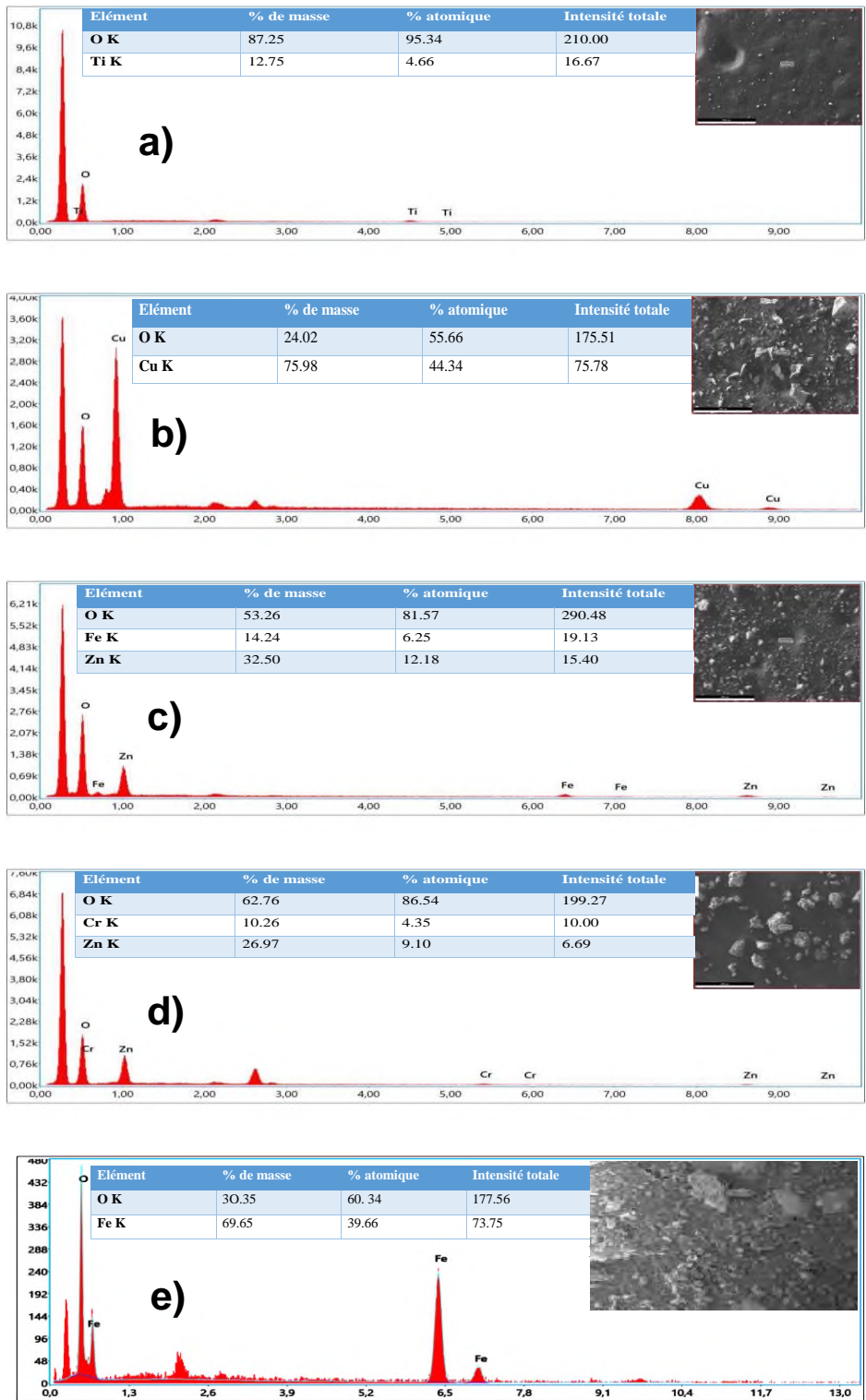


Figure IV.14 : EDX de : a) TiO₂, b) Cu₂O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH et e) Fe₂O₃.

Les spectres EDX de la **Figure IV.14 a** confirment que le TiO_2 est principalement composé de Ti et de O avec une absence d'impuretés. La présence de pics de Cu et de O a été clairement mise en évidence dans les spectres EDX de Cu_2O (**Figure IV.14 b**).

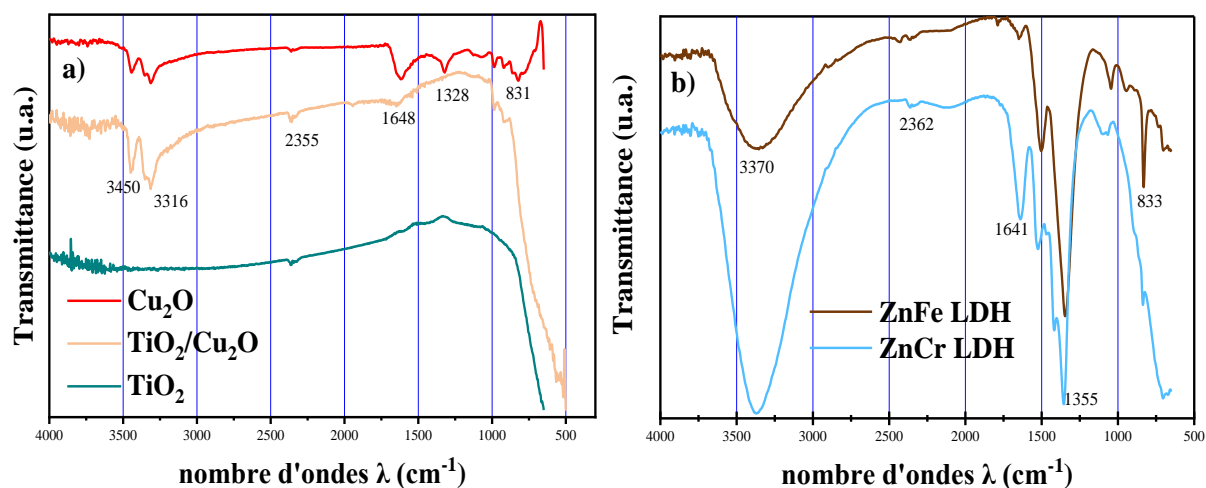
D'après la micrographie EDX (**Figure IV.14 c**), le ZnFe LDH est principalement composé de Zn, de Fe et d'oxygène avec des pics spécifiques dans le graphique.

Comme le montre la **Figure IV.14 d**, le schéma EDX du ZnCr LDH indique les éléments de Zn, Cr et O et confirme la formation du LDH.

Le spectre EDX de Fe_2O_3 (**Figure IV.14 e**) confirme la présence uniquement des pics des deux éléments chimiques Fe et de O, ce qui confirme l'absence d'impuretés pendant la préparation du matériau souhaité et la formation de notre composé.

IV.3.4 Analyse texturale par IRTF

La spectroscopie infrarouge est une technique d'identification basée sur l'absorption (réflexion) du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l'analyse des fonctions chimiques présentes dans les matériaux en détectant les vibrations caractéristiques des groupements chimiques. C'est une méthode analytique facile et rapide pour détecter la présence de divers groupes fonctionnels. Elle mesure l'absorption des fréquences infrarouges dans la fourchette $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.



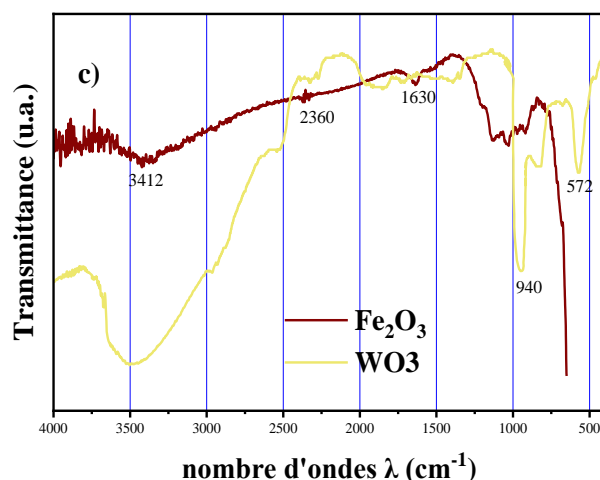


Figure IV.15 : Spectre infrarouge de : a) TiO₂, Cu₂O, Cu₂O/TiO₂, b) ZnFe LDH, ZnCr LDH, et c) Fe₂O₃, WO₃.

Les pics observés en dessous de 750 cm⁻¹ (**Figure IV.15 a et c**) sont attribués aux liaisons M-O, Cu-O, Fe-O, W-O et Ti-O. Une bande plus forte dans la région de 3100-3600 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H, tandis que les pics à 1350 et 1600 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations d'étirement de la couche d'intercalation de NO₃⁻. Le pic moins large à 2355 cm⁻¹ est attribué au dioxyde de carbone adsorbé d'après la littérature [173].

Les spectres infrarouges de ZnCr LDH et ZnFe LDH sont présentés dans la **Figure IV.15.b**. Les LDH contenant des anions CO₃²⁻ ont des bandes caractéristiques pour différents modes de vibrations sensibles aux infrarouges de l'anion [174,175]. Dans ces spectres, la large bande d'absorption dans la région 3100-3600 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'étirement OH, ν(OH), associées aux groupes hydroxyle basaux et à l'eau intercouche. La vibration de flexion de l'eau intercouche H₂O est également reflétée dans les bandes larges autour de 1641 cm⁻¹. La vibration d'étirement asymétrique O-C-O apparaît entre 1355 et 1507 cm⁻¹. Comparé au CO₃²⁻ (1430 cm⁻¹), il y a un pic d'absorption considérablement plus bas et décalé à 1355 cm⁻¹, ce qui montre qu'il y a eu une intercalation entre le CO₃²⁻ et le H₂O inter-couche par le biais d'une forte liaison hydrogène. Les bandes à des nombres d'onde plus faibles, comme 833 cm⁻¹ et 708 cm⁻¹, peuvent être attribuées aux modes d'étirement métal-oxygène (Zn-O, Cr-O et Fe-O). Ces résultats ont confirmé la formation de LDH.

IV.3.5 Réflectance diffuse et mesure du gap optique

La largeur de la bande interdite (E_g) est évaluée à partir du point d'inflexion de la courbe $R\% = f(\lambda)$ (**Figure IV.16**). A partir du point d'inflexion on détermine λ_0 , le gap est calculé donc par la relation (III.5) (Chapitre III).

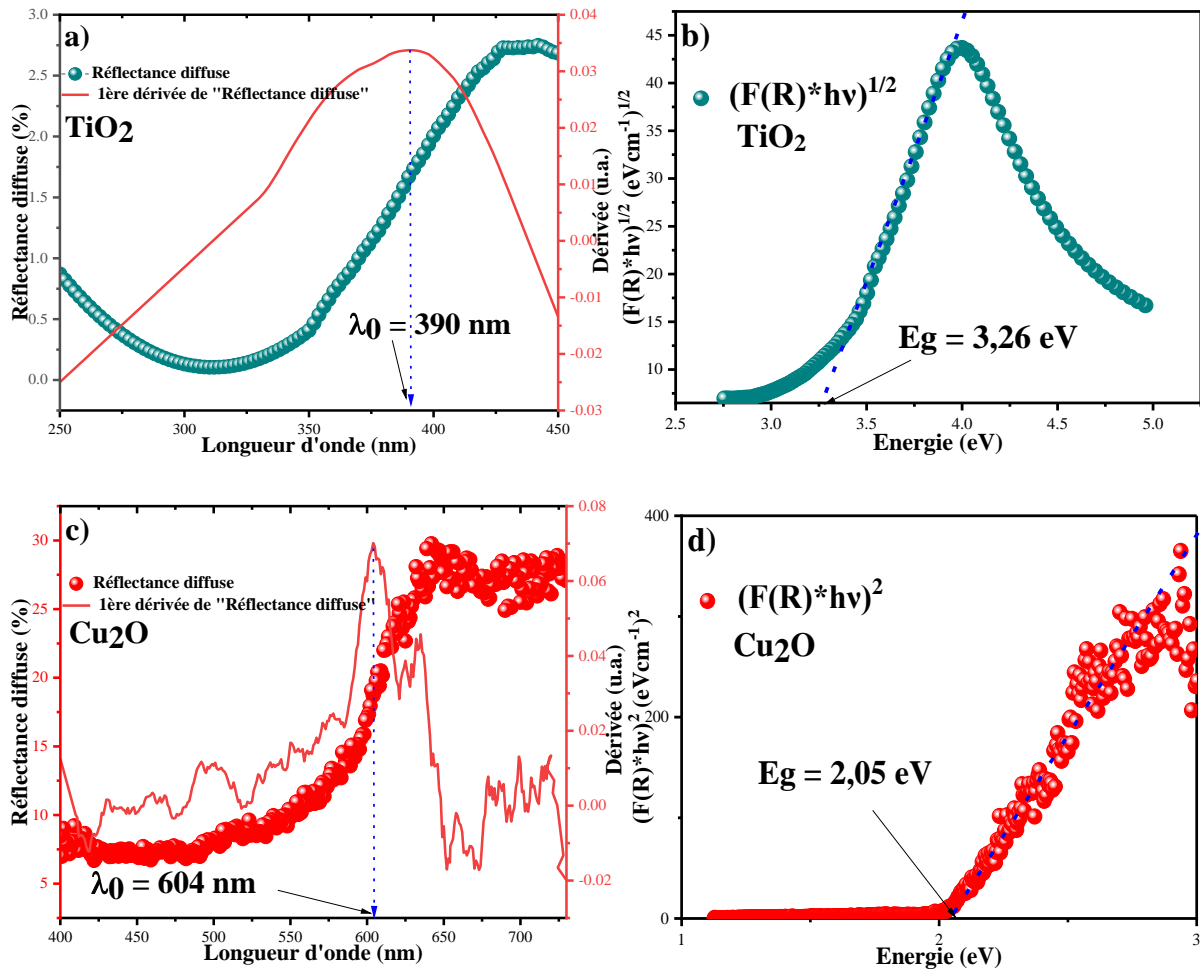


Figure IV.16 : Spectre de la réflectance diffuse UV-Vis de : a) TiO₂ et c) Cu₂O, b) Transition optique indirecte de TiO₂ et d) Transition optique directe de Cu₂O.

Le gap optique (E_g) est déterminé selon l'équation de Munk-Kubelka (III.6) [176,177].

La réflectance diffuse de Cu₂O et TiO₂ est obtenue à partir du spectre d'absorption UV-visible converti (**Figure IV.16 a**) et c)). La bande interdite (E_g) est déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire de $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ à l'axe des abscisses (énergie = 0) ; une transition optique indirecte d'une valeur de 3,26 eV est obtenue pour le TiO₂ (**Figure IV.16 a**)). Dans le cas de Cu₂O, la transition est directe avec une valeur de bande interdite de 2,05 eV (**Figure IV.16 c**)) (Dans ce cas c'est l'extrapolation de la partie linéaire de $(F(R) \cdot hv)^2$ à l'axe des abscisses). Les valeurs obtenues de la bande interdite de Cu₂O et TiO₂ sont en total accord avec celles trouvées

dans la littérature [178–180] et confirment la capacité de Cu₂O à absorber dans la région visible qui représente ~ 45 % de l'énergie solaire reçue sur Terre, suggérant une augmentation de l'activité photocatalytique.

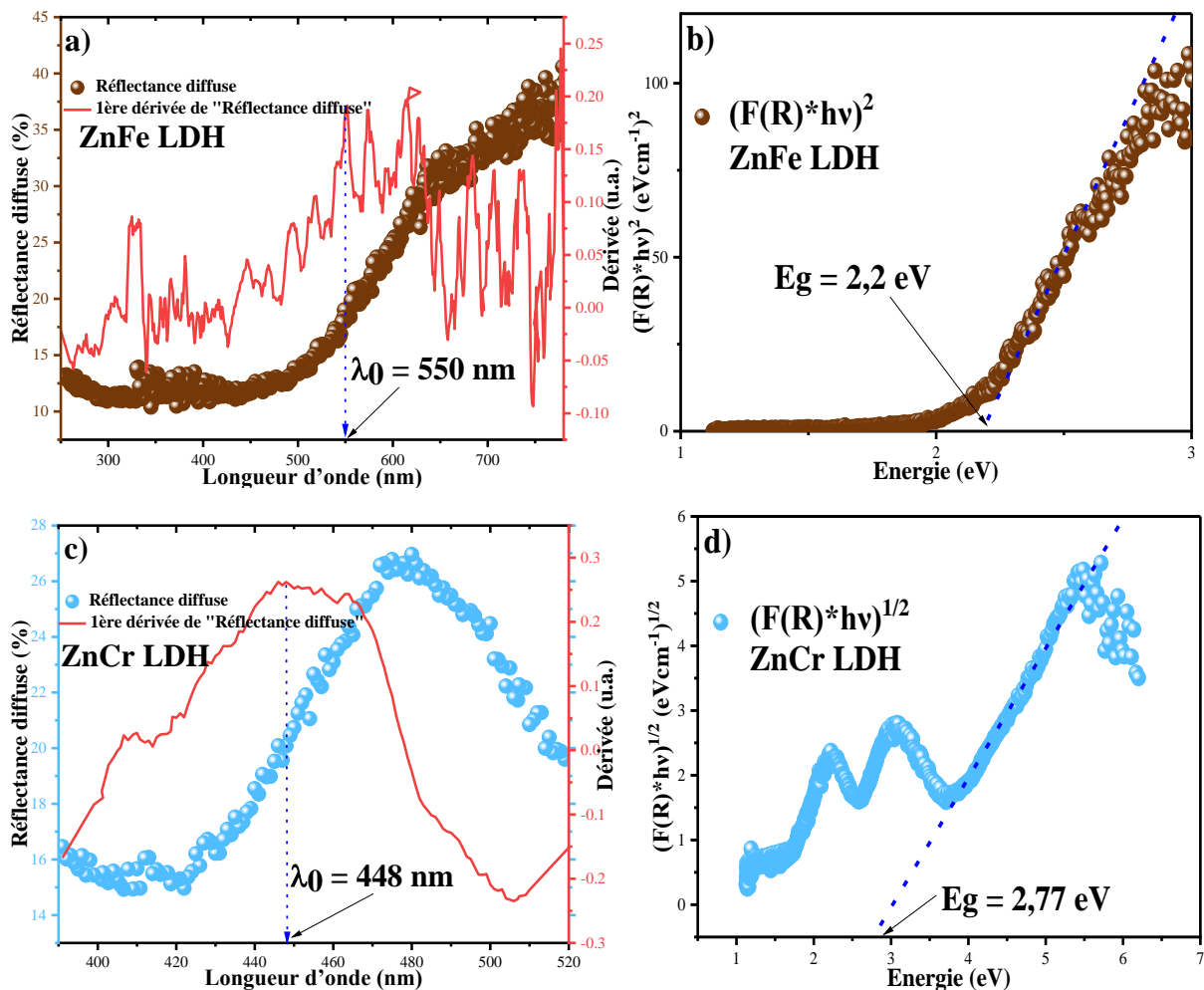


Figure IV.17 : Spectre de la réflectance diffuse UV-Vis de : a) ZnFe LDH et c) ZnCr LDH, b) Transition optique directe de ZnFe LDH et d) Transition optique indirecte de ZnCr LDH.

L'absorbance de la lumière pour le ZnFe LDH préparé est montrée par le spectre de la réflectance diffuse UV-Vis présenté dans la **Figure IV.17 a)**. Il est évident que le ZnFe LDH absorbe une bonne partie de la lumière visible, jusqu'à la longueur d'onde de 800 nm, avec un pic d'absorption apparaissant à la longueur d'onde de 750 nm. La photogénération d'électrons et de trous dans le ZnFe LDH dépend des photons lumineux, qui sont très importants pour initier la réaction photocatalytique et fournir une surface active pour la réaction [181]. Le spectre de la réflectance diffuse ainsi obtenu démontre clairement que la surface du ZnFe LDH présentait une plus grande quantité d'électrons et de trous produits par l'absorption de la lumière visible en raison d'une bande interdite étroite [182]. La bande interdite (E_g) estimée à partir de

l'extrapolation de la partie linéaire de $(F(R)*hv)^2$ à l'axe des abscisses, une transition optique directe d'une valeur de 2,2 eV pour ZnFe LDH. Pour ZnCr LDH la transition est indirecte avec une valeur de la bande interdite égale à 2,77 eV. On peut confirmer les valeurs de E_g par l'équation III.5 qui donne : E_g (ZnFe LDH) = $1240/550 = 2,2$ eV, E_g (ZnCr LDH) = $1240/448 = 2,77$ eV, ces dernières valeurs valident ce qui est reporté dans la littérature [182,183].

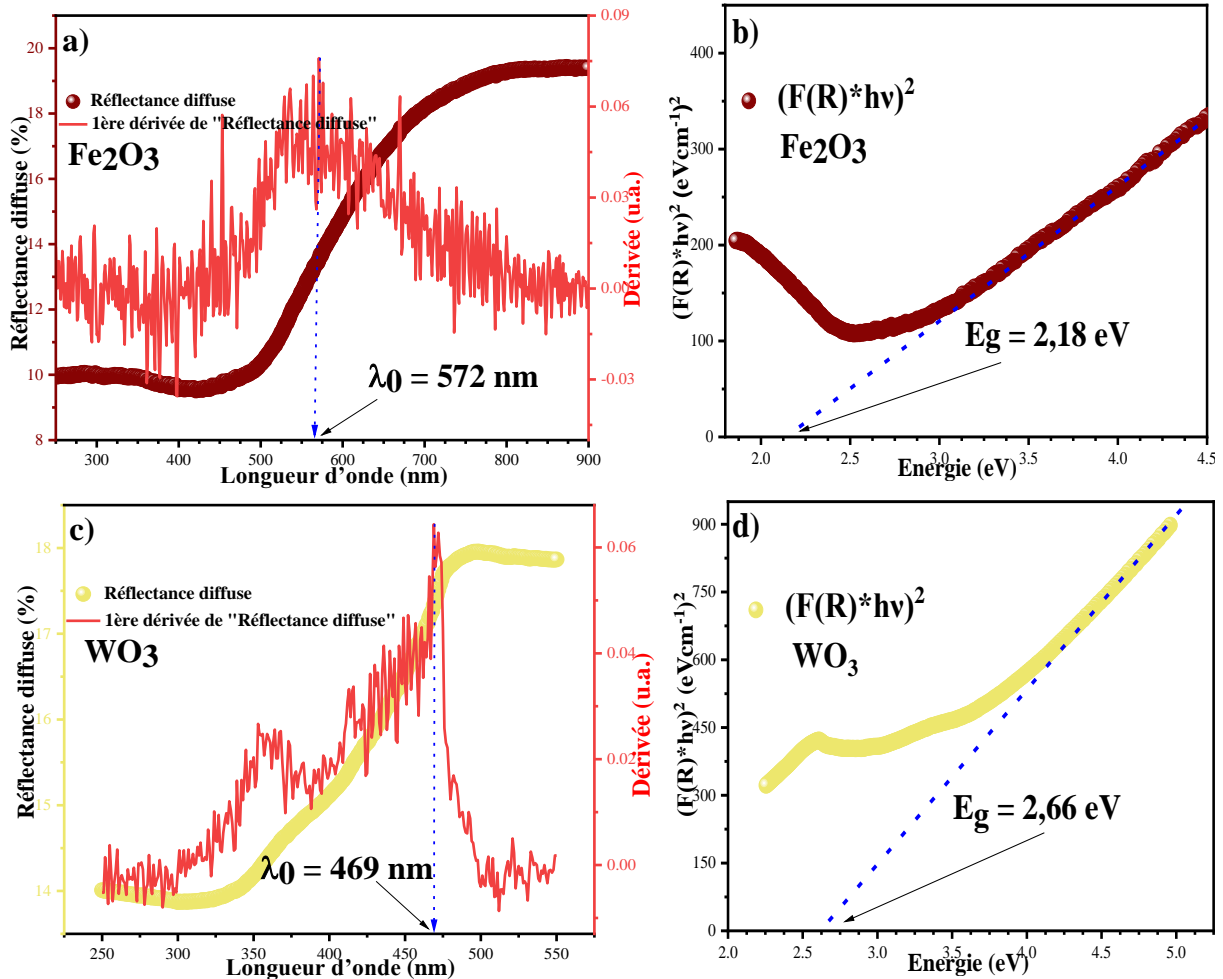


Figure IV.18 : Spectre de la réflectance diffuse UV-Vis de : a) Fe₂O₃ et c) WO₃, Transition optique directe de : b) Fe₂O₃ et d) WO₃.

La réflectance diffuse de Fe₂O₃ et WO₃ est obtenue à partir de leur spectre (Figure IV.18 a) et c)). Pour chaque semi-conducteur, la bande interdite (E_g) est déterminée par l'extrapolation de la ligne $(F(R)*hv)^2$ à l'axe des abscisses, les transitions sont directes (Figure IV.18 b) et d)). Les valeurs de bande interdite de Fe₂O₃ et WO₃ sont respectivement de 2,18 et 2,66 eV, en total accord avec celles rapportées aux références [184,185] et appartenant au domaine visible, une propriété attractive en photocatalyse.

IV.3.6 Analyses BET

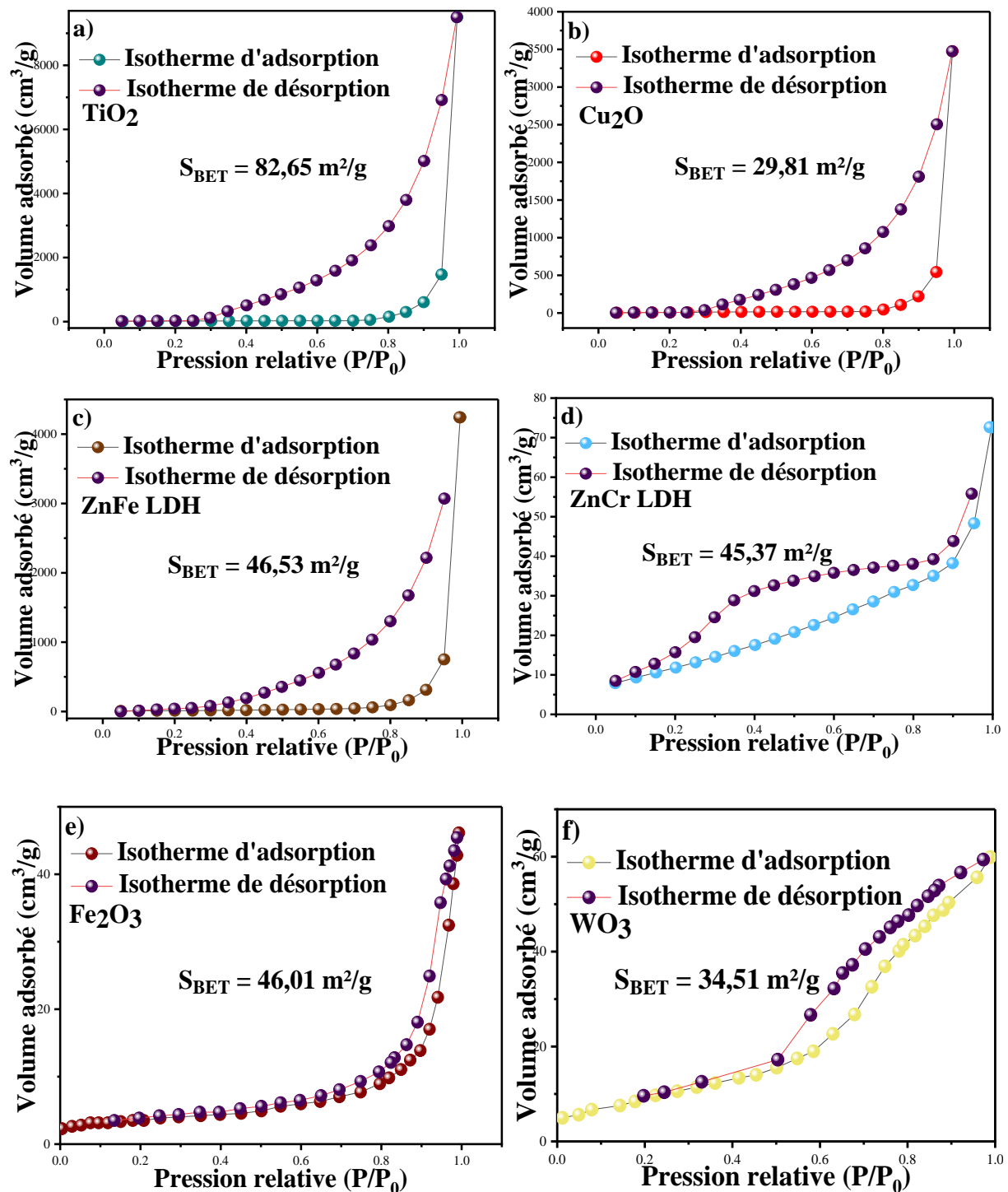


Figure IV.19 : Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ obtenue pour : a) TiO₂, b) Cu₂O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH, e) Fe₂O₃ et f) WO₃

L'analyse BET est utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques (S_{BET}) des oxydes et des LDHs synthétisés (TiO₂, Cu₂O, ZnFe LDH, ZnCr LDH, Fe₂O₃ et WO₃). Elles sont calculées à partir des isothermes d'adsorption, obtenues expérimentalement (**Figure IV.19**) qui représente

le volume d'adsorbat, dans notre cas de l'azote à sa température de liquéfaction (- 196°C), en fonction de la pression relative, définie comme le rapport entre la pression du gaz et la pression de vapeur saturée à la température d'analyse. Un nombre fini de sites, occupés lorsque la pression relative augmente, représente les surfaces S_{BET} des oxydes et des LDHs.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{P}{P_0} \times \frac{C-1}{V_m \times C} \quad (IV.1)$$

Où P est la pression à l'équilibre, V le volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P, P_0 la pression de vapeur saturée de l'adsorbat, V_m le volume de gaz nécessaire pour couvrir complètement la surface solide d'une monocouche d'adsorbat moléculaire et C une constante caractéristique du système gaz-solide. L'équation BET (IV.1) est utilisée pour déterminer le volume de la monocouche adsorbée V_m et pour déduire la surface spécifique des semi-conducteurs selon la formule suivante :

$$S_{BET} = (\sigma \times V_m \times N_a) / V_M \quad (IV.2)$$

Où σ représente la surface occupée par une molécule d'adsorbat ($\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ pour N_2 à 77 K), N_a le nombre d'Avogadro, V_M le volume molaire.

Les résultats BET de TiO_2 et Cu_2O sont montrés dans la **Figure IV.19 a) et b)**. Selon l'analyse BET, la surface spécifique (S_{BET}) des particules de TiO_2 est plus élevée ($82,65 \text{ m}^2/\text{g}$) que celle de Cu_2O ($29,81 \text{ m}^2/\text{g}$).

La **Figure IV.19 c) et d)** représente les isothermes de ZnFe LDH et ZnCr LDH. Des boucles d'hystérésis peuvent être perçues dans les 2 isothermes, et ces boucles présentent les caractéristiques typiques de l'isotherme de type IV. Ainsi, les LDHs synthétisés présentent une nature mésoporeuse. La surface spécifique de ZnFe LDH obtenue était de $46,53 \text{ m}^2/\text{g}$ et celle de ZnCr LDH égale à $45,37 \text{ m}^2/\text{g}$ [186].

Pour le Fe_2O_3 (**Figure IV.19 e)**), l'isotherme est une combinaison de deux types (I et IV) ; à basse pression relative, l'isotherme montre une forte adsorption, attestant que la poudre de Fe_2O_3 contient des micropores (type I). D'autre part, dans la région de pression relative entre 0,45 et 1,0, la courbe présente une boucle d'hystérésis confirmant l'existence de mésopores (type IV), la surface spécifique de Fe_2O_3 est égale à $46,01 \text{ m}^2/\text{g}$. Le WO_3 (**Figure IV.19 f)**) présente une isotherme de type IV, caractéristique de la structure mésoporeuse. D'après l'analyse BET la surface spécifique (S_{BET}) des particules de WO_3 est relativement élevée ($34,51 \text{ m}^2/\text{g}$).

IV.4 Etude électrochimique des propriétés physiques des photocatalyseurs

IV.4.1 Détermination du potentiel de la bande plate et le type de conduction

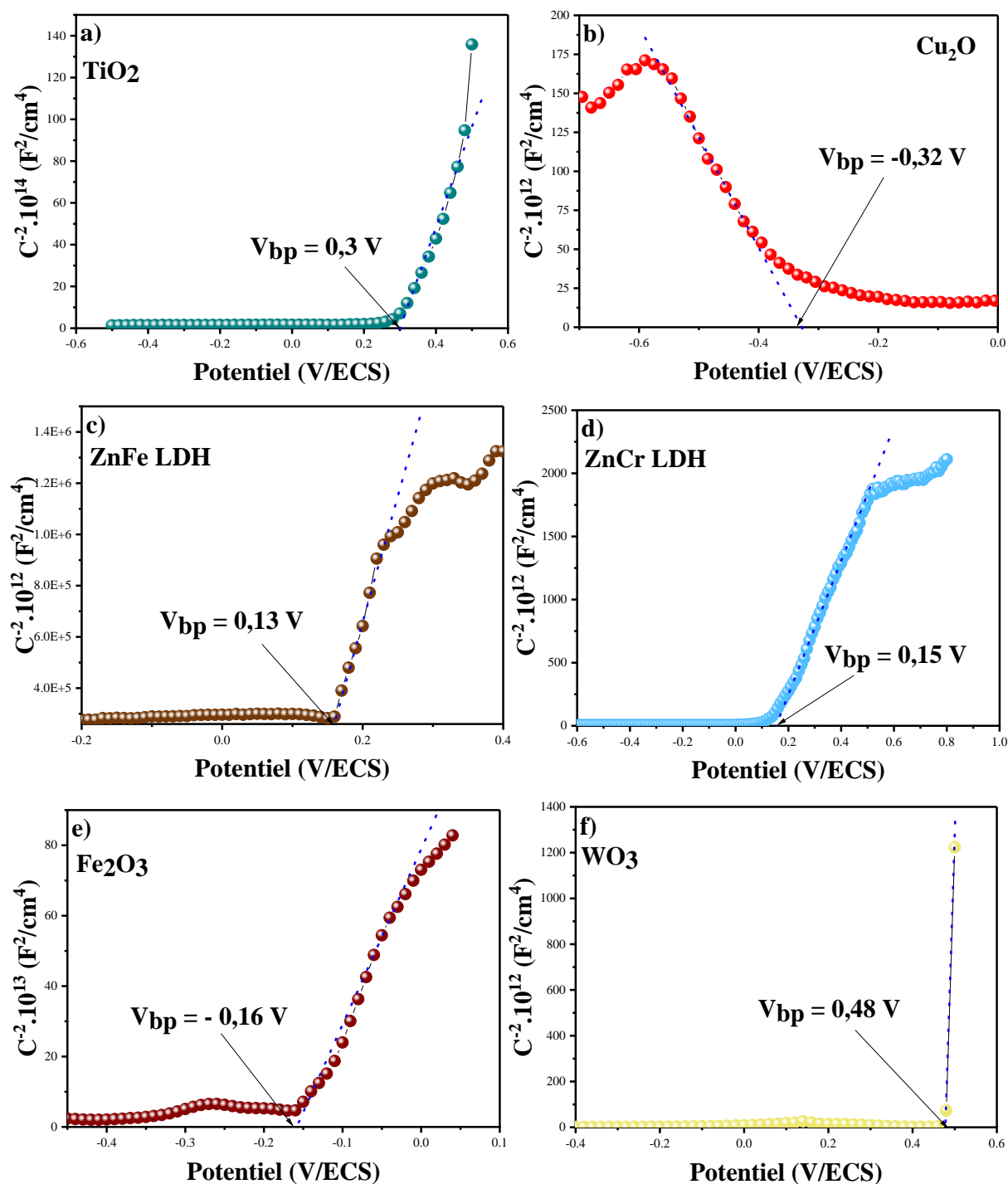


Figure IV.20 : Tracés de Mott Schottky de : a) TiO₂, b) Cu₂O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH, e) Fe₂O₃ et f) WO₃.

La modification de la capacité d'interface d'un semi-conducteur peut être étudiée en fonction du potentiel de l'électrode. L'objectif de cette étude électrochimique est :

- Déterminer le potentiel de la bande plate (V_{bp}) du semi-conducteur
- Le domaine de stabilité électrochimique.
- Le type de conduction du semi-conducteur.

Le potentiel de bande plate (V_{bp}) est un paramètre physique indispensable pour prédire la photoactivité du semi-conducteur et a été estimé par la mesure de la capacité C^{-2} en fonction du potentiel de l'électrode (V). L'équation de Mott-Schottky (IV.3) est utilisée pour déterminer le V_{bp} [187] :

$$C^{-2} = (2/e\epsilon\epsilon_0N_A)[(V - V_{bp}) - kT/e] \quad (IV.3)$$

Ici, (C) est la capacité (F/m^2), (e) est la charge électronique, (ϵ) est la constante diélectrique du semi-conducteur, (ϵ_0) la permittivité du vide, (N_A) est la densité d'accepteurs ($site/m^3$), (k) la constante de Boltzmann et T la température absolue (K).

Les valeurs de N_D et V_{bp} pour les semi-conducteurs (TiO_2 , Cu_2O , ZnFe LDH, ZnCr LDH, Fe_2O_3 et WO_3) sont déterminées en traçant l'inverse de la racine carrée de la capacité en fonction du potentiel appliqué (**Figure IV.20**).

Les pentes positives des courbes TiO_2 , Fe_2O_3 (**Figure IV.20 a) et e)**) indiquent un comportement de type n (conduction par les électrons) identifié par l'augmentation du photocourant (J_{ph}) vers les potentiels anodiques. L'intersection de la ligne avec l'axe des potentiels nous donne les potentiels V_{bp} , égaux à 0,3 V (TiO_2), - 0,16 V (Fe_2O_3) et 0,47 V (WO_3). La pente positive obtenue pour WO_3 est caractéristique du comportement de type n (**Figure IV.20 f)**), par contre la pente négative de Cu_2O est caractéristique d'un comportement de type p et une valeur de V_{bp} égale à - 0,32 V (**Figure IV.20 b)**).

Concernant les **Figures IV.20 c) et d)**, les deux LDHs ont des pentes positives de type n, avec des valeurs de V_{bp} égaux à 0,13 V (ZnFe LDH) et 0,15 V (ZnCr LDH).

IV.4.2 Etude des courbes intensité-potentiel

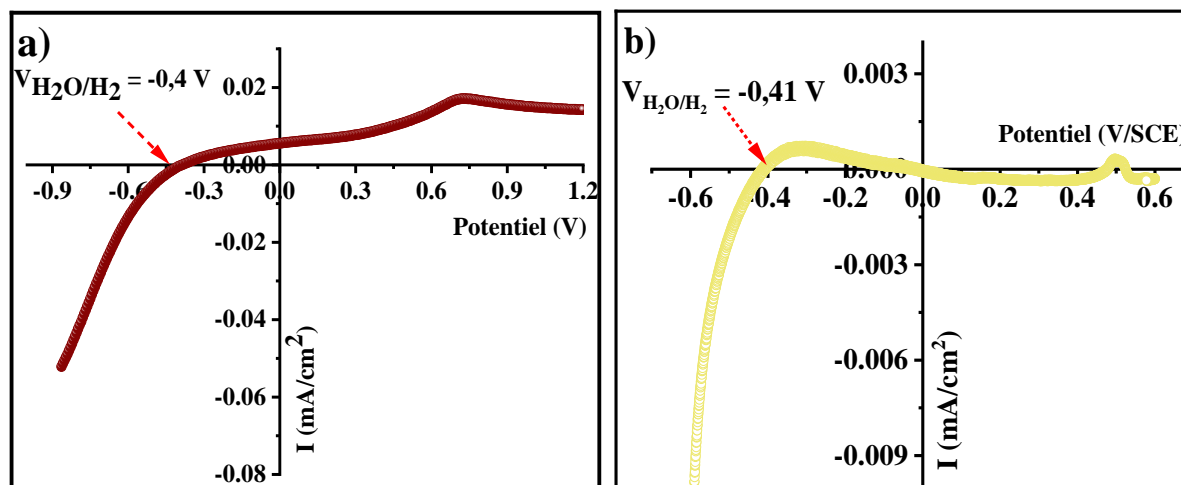


Figure IV.21 : Caractéristiques densité de courant-potentiel J(V) à pH = 8 : a) Fe₂O₃ et b) WO₃

La **Figure IV.21 a)** montre les caractéristiques densité de courant-potentiel J(V) de Fe₂O₃ dans l'obscurité initiée de - 1 V jusqu'à + 1,2 V.

Le point où la courbe J(V) croise l'axe du potentiel du côté de la cathode peut être raisonnablement assimilé à la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) et une valeur de - 0,4 V est obtenue. Comme on peut le voir sur la **Figure IV.21 b)**, une valeur de - 0,41 V est déterminée pour le WO₃. Les densités de courant obtenues sont trop faibles attestant d'une bonne stabilité électrochimique des oxydes.

IV.4.3 Etude de la spectroscopie d'impédance électrochimique et la Voltammétrie cyclique

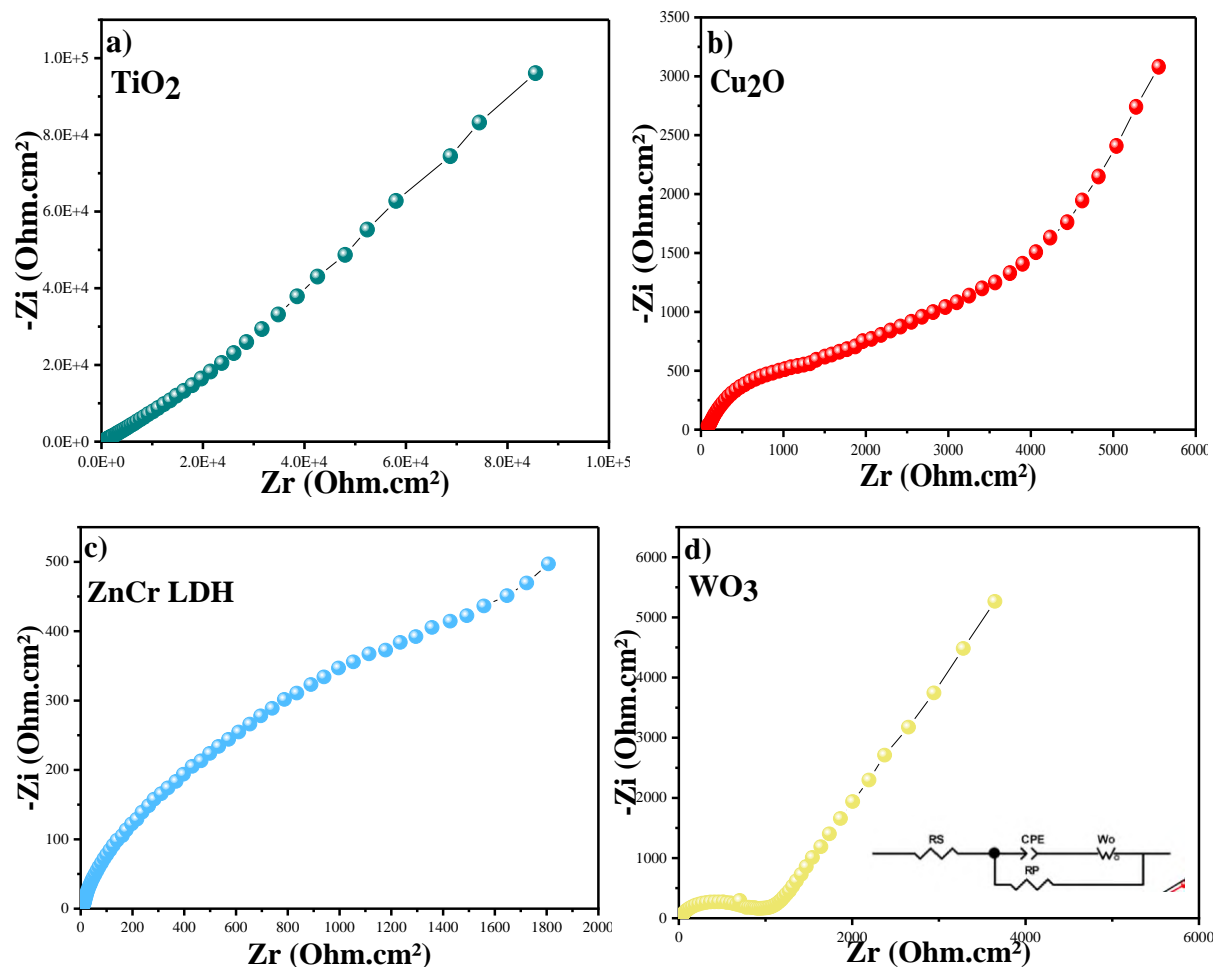


Figure IV.22 : Tracés de Nyquist des données SIE : a) TiO_2 , b) Cu_2O , c) ZnCr LDH et d) WO_3

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été largement utilisée pour étudier la cinétique des systèmes électrochimiques pour le matériau d'électrode. Les spectres SIE ont été enregistrés dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M à la gamme de fréquences de 0,01 à 1 000 000 Hz. Les tracés de Nyquist pour tous les matériaux étudiés sont présentés aux **Figures IV.22**.

Ces spectres peuvent être modélisés avec un circuit équivalent composé d'une résistance de la solution électrolytique en série avec une résistance de transfert de charge R_{TC} en parallèle avec un élément à phase constante (CPE) et un élément Warburg afin de modéliser le demi-cercle suivi d'une droite avec un angle presque de 45° caractérisant le phénomène de diffusion à l'interface électrolyte/électrode.

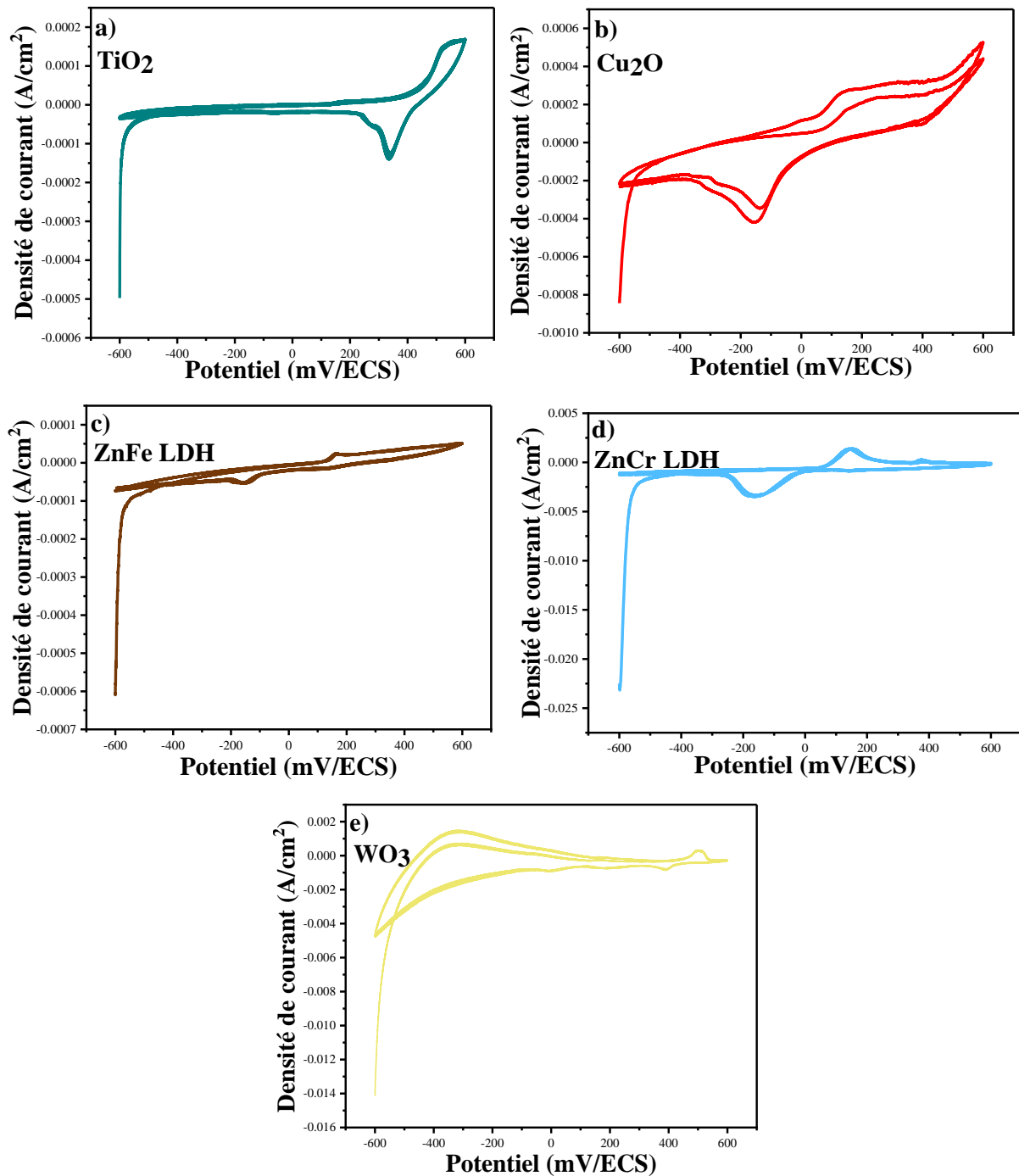


Figure IV.23 : Profils de Voltammétrie cyclique : a) TiO₂, b) Cu₂O, c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH et e) WO₃.

La spectroscopie d'impédance ainsi que la Voltammétrie cyclique des composés testés confirment que la cinétique des phénomènes adsorption/désorption ainsi que le transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode est complètement différente. On est avec un système quasi-rapide dans le cas des composés TiO₂ et Cu₂O et lent dans le cas de WO₃, ZnFe LDH et ZnCr LDH. Cela peut affecter largement la cinétique de dégradation des polluants lors de

l'utilisation de ces deux composés seuls et l'apport bénéfique lors de la formation des hétérostructures, en particulier lors du couplage de ces matériaux pour former des hétérojonctions de type p-n.

Chapitre V :
Résultats de la
photocatalyse
et de l'étude
théorique

V.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- La première partie basée sur l'étude photocatalytique, théorique en DFT et la toxicité de la Rhodamine B.
- La deuxième partie présente une étude photocatalytique sur le Ponceau S.
- La troisième partie est réservée pour la production d'hydrogène

Dans la première partie, nous avons utilisé Cu_2O , TiO_2 , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ZnFe LDH et ZnCr LDH comme des photocatalyseurs synthétisés pour la dégradation du colorant cationique aqueux Rhodamine B sous irradiation solaire dans une large gamme de pH et avec des rapports massiques différents dans le cas de l'hétérojonction. Les propriétés physiques et optiques de ces semi-conducteurs sont corrélées avec la caractérisation photoélectrochimique pour établir le diagramme énergétique de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. L'interprétation de la photocatalyse est basée sur les résultats des analyses effectuées dans le chapitre IV (DRX, MEB, EDX, IRTF, Réflectance diffuse, BET, Etude électrochimique). Une étude théorique est menée en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT/Dmol³/m-GGA/SCAN) pour confirmer les résultats photocatalytiques expérimentaux. La structure optimisée, les sites de réactivité de la molécule de Rh-B et différents paramètres comme l'énergie des orbitales moléculaires frontières, l'électronégativité et la dureté globale sont calculés. La DFT est également utilisée pour prédire et élucider le mécanisme proposé pour la voie de dégradation du Rh-B et de ses intermédiaires. La simulation de dynamique moléculaire est également utilisée pour déterminer le comportement d'adsorption du Rh-B sur les surfaces de TiO_2 (101) et de Cu_2O (111), ainsi une étude sur l'évaluation de la toxicité des intermédiaires de dégradation de la Rh-B.

Dans la deuxième partie on a testé les semi-conducteurs synthétisés : Fe_2O_3 , WO_3 et l'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$, dans la dégradation du colorant Ponceau S sous irradiation solaire. Le rapport massique $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ a été étudié. De même, les conditions expérimentales conduisant à la dégradation totale du colorant Ponceau S ont été optimisées. Les propriétés physiques et optiques des deux semi-conducteurs Fe_2O_3 et WO_3 ont été corrélées avec la caractérisation photoélectrochimique pour établir le diagramme énergétique de l'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{électrolyte}$. Le test de la demande chimique en oxygène confirme que la plupart du colorant Ponceau S a été complètement minéralisé en utilisant le processus photocatalytique.

La troisième partie nous avons fait des tests expérimentaux dont le but est de produire l'hydrogène en utilisant Cu_2O et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ comme photocatalyseur en fonction du pH.

V.2 Détermination du pH_{pzc}

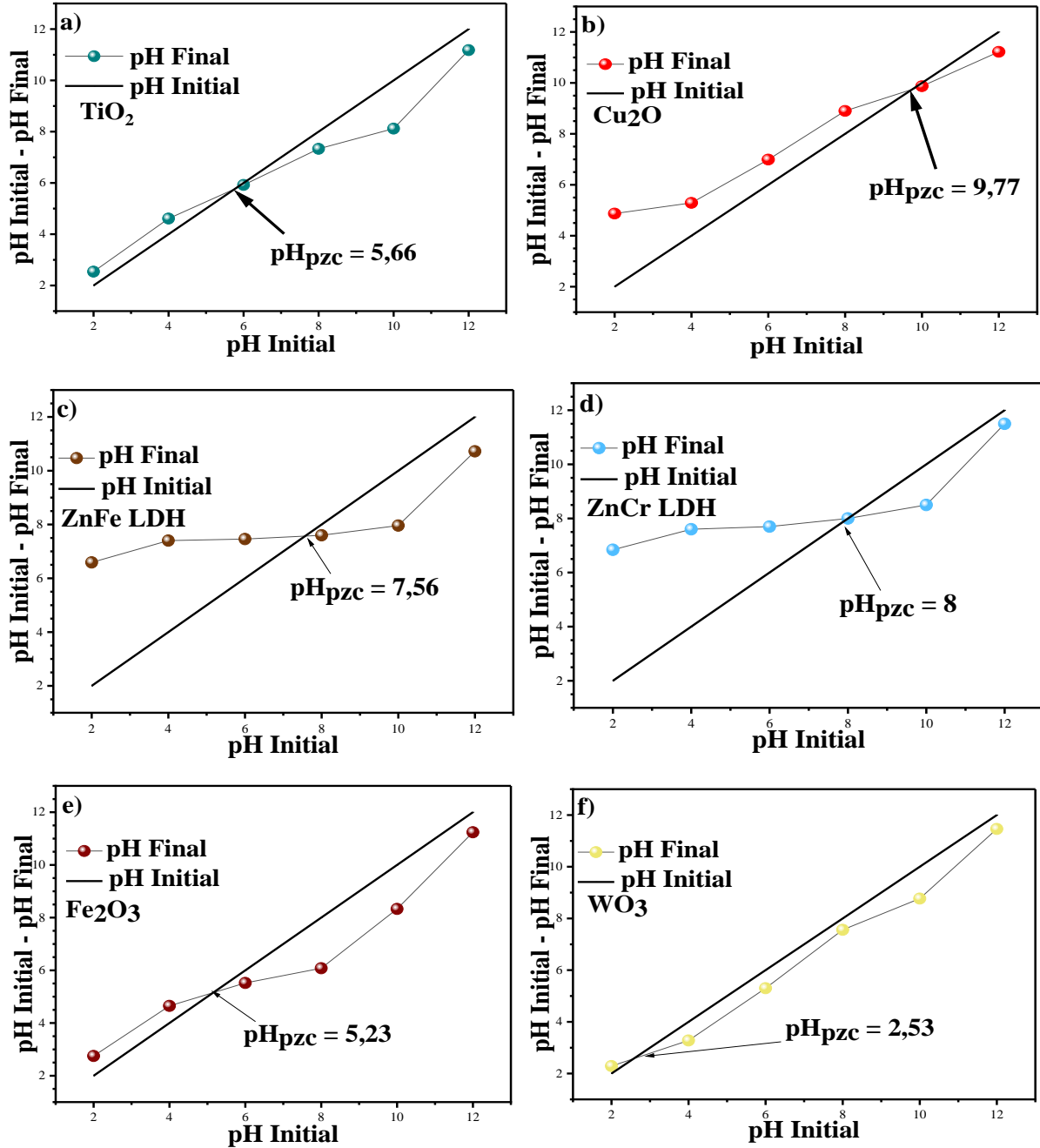


Figure V.1 : pH au point zéro charge (pH_{pzc}) de : a) TiO_2 , b) Cu_2O , c) ZnFe LDH, d) ZnCr LDH, e) Fe_2O_3 et f) WO_3 déterminé par la méthode de dérive du pH.

Généralement, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} , les particules du photocatalyseur sont favorables pour adsorber les polluants chargés positivement. Lorsque la valeur du pH est inférieure au pH_{pzc} , les particules sont favorables à adsorber des polluants

chargés négativement. En effet, la valeur du pH de la solution a un rôle important dans la dégradation sélective d'un polluant.

Les points isoélectriques de TiO_2 , Cu_2O , ZnFe LDH et ZnCr LDH (pH_{pzc}) reflètent la façon dont la charge sur une surface de ces composés réagit aux changements du pH de la solution. Le pH_{pzc} est crucial pour prédire la charge de surface du photocatalyseur à laquelle la photodégradation a lieu. Les pH_{pzc} sont estimés par la méthode de la dérive du pH. Le pH de la solution a été ajusté en utilisant HCl ou NaOH. Le graphique du pH initial et pH initial - pH final a été reporté dans la **Figure V.1**.

Le point isoélectrique de l'oxyde de TiO_2 obtenu est égal à 5,66 en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [188,189]. D'après le tracé graphique de la **Figure V.1 b)**, le pH_{pzc} de Cu_2O est égal à 9,77. Selon la valeur de pH_{pzc} , la surface de Cu_2O acquiert une charge positive à $\text{pH} < 9,77$, tandis qu'elle est chargée négativement à $\text{pH} > 9,77$ [190]. Pour les LDHs les points isoélectriques sont de l'ordre de 7.56 pour ZnFe et 8.00 pour ZnCr identiques à ceux trouvés dans la littérature [191,192].

Les points zéro charge pour Fe_2O_3 et WO_3 ont été observé à $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,23$ et à $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,53$, ce qui correspond à ce qui est rapporté dans la littérature [193].

Certains oxydes sont acides, par exemple, WO_3 , TiO_2 et Fe_2O_3 et d'autres sont basiques comme Cu_2O et ZnCr LDH.

V.3 Préparation des colorants, détermination de λ_{max} et établissement de la courbe d'étalonnage

Tout d'abord, nous avons préparé une solution mère de 20 mg/L de la Rhodamine B et une autre de Ponceau S, à température ambiante. A l'aide de deux fioles de 1 litre sous agitation, les solutions restent homogènes. Les fioles doivent être recouvertes par un papier aluminium pour être protégées des rayons émis. Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives pour avoir les concentrations souhaitées.

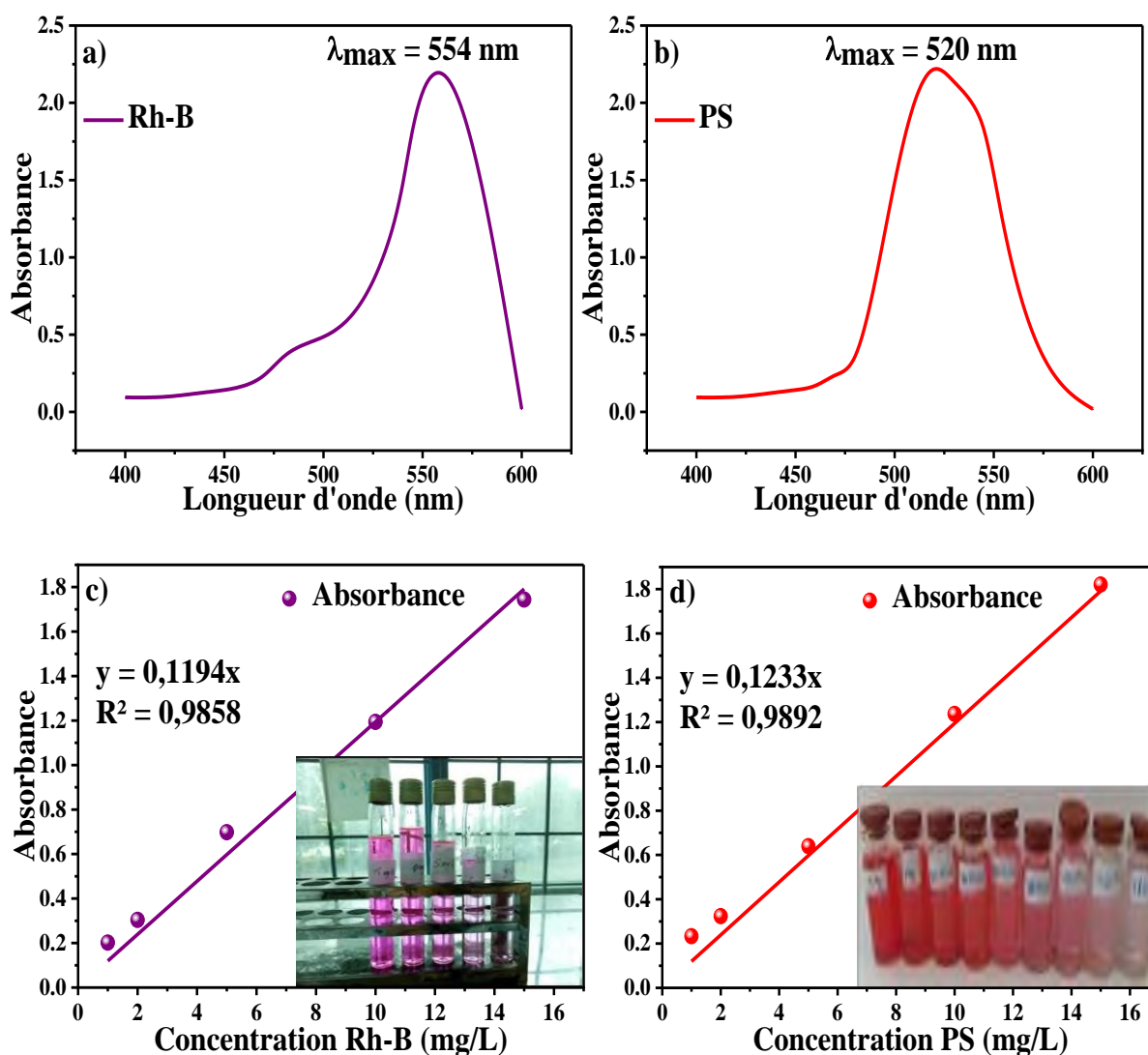


Figure V.2 : Détermination de λ_{\max} de : a) Rh-B et b) PS. Courbe d'étalonnage de : c) Rh-B et d) PS.

Les spectre UV-Visible de la Rh-B et du PS (**Figure V.2 a) et b)**) à pH=6,8, température et pression ambiantes et en milieu au [Rh-B] = 10 mg/L et [PS] = 10 mg/L, ont été mesuré dans le domaine spectrale entre 400 à 600 nm. La mesure de la longueur d'onde par le spectrophotomètre UV-Visible a permis d'obtenir $\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$ pour la Rh-B et 520 nm pour le PS. Nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour la Rh-B et le PS dans le domaine des concentrations entre 1-20 mg/L (**Figure V.2 c) et d)**).

V.4 Réacteurs expérimentaux sous irradiation solaire

La dégradation photocatalytique de la Rh-B et le PS a été réalisée à pression atmosphérique dans un réacteur Pyrex à double enveloppe (capacité de 200 mL), relié à un bain thermostaté pour maintenir la température entre 25 et 28 °C. 100 mg de la poudre ont été dispersés dans 100

mL de solution de la Rh-B (10 mg/L) et la même quantité pour 100 mL de PS (10 mg/L). Après avoir maintenu la poudre du photocatalyseur dans la solution de la Rh-B et du PS jusqu'à saturation, les réacteurs ont été exposés à une irradiation solaire. La concentration des colorants à différents moments de l'irradiation ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau Optizen Pop. En effet, les concentrations ont été déterminées en mesurant l'absorbance des solutions Rh-B et PS à 554 nm et 520 nm respectivement, en appliquant la loi de Beer-Lambert. Les courbes cinétiques ont été tracées en mesurant la concentration sur des aliquotes de 3 mL prélevés périodiquement. Le taux de dégradation a été calculé à partir de la relation :

$$\% = (C_{eq} - C_t) / C_{eq} \times 100 \quad (\text{V.1})$$

C_{eq} et C_t sont les concentrations à l'équilibre après adsorption dans l'obscurité et au temps t , respectivement.

V.5 Etude sur la Rhodamine B

V.5.1 Procédés d'adsorption

L'objectif de cette expérience est de vérifier la capacité du colorant (la Rhodamine B) à adsorber sur les différents semi-conducteurs synthétisés et de comparer leurs efficacités. Le but est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la solution et le semi-conducteur ainsi que l'adsorption maximale avant le début des processus photocatalytiques.

On prépare le colorant Rh-B à des concentrations différentes, on prend 100 ml de ces dilutions et on les laisse sous agitation pendant 20 min ensuite on ajoute la quantité du catalyseur nécessaire avec un rapport adsorbant /adsorbat égale à 1mg/1ml. On laisse le mélange sous agitation à l'obscurité pendant 3.5 h et chaque une demi-heure on prend des prélèvements. Les prélèvements sont centrifugés pendant 10 min à une vitesse de 1200 tours/min, on mesure les différentes absorbances. La quantité du colorant adsorbé est calculée par la relation.

$$q_{ads} = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) * V \quad (\text{V.2})$$

Avec :

C_0, C_t : la concentration initiale et après l'adsorption du colorant (mg/L).

V : le volume de la solution (L).

m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

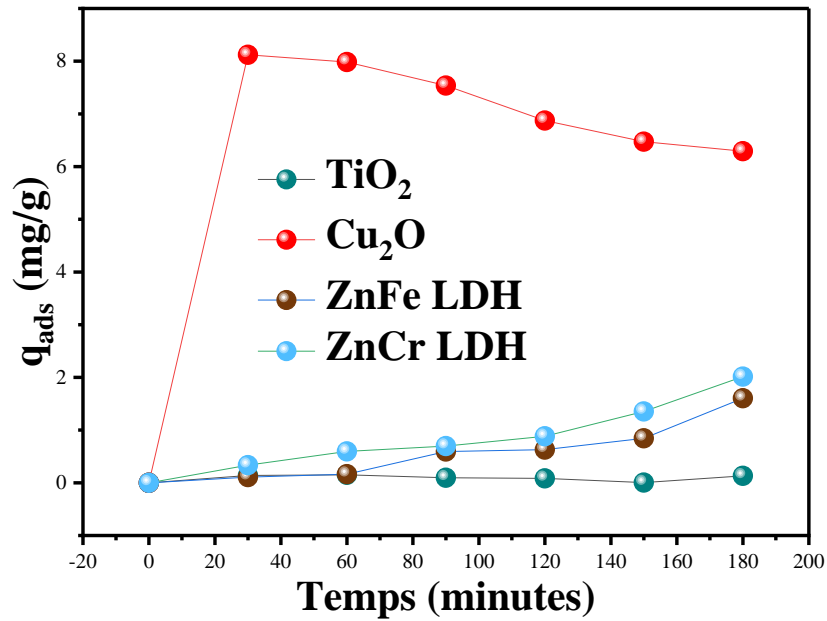


Figure V.3 : Capacité d'adsorption de la Rh-B à l'obscurité.

Dans le cas du Cu₂O, la vitesse d'adsorption de la Rh-B est très rapide au début du processus jusqu'à la trentième minutes on remarque une légère diminution. Dans le cas des LDHs, l'adsorption faible et lente, pour le TiO₂ l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement avec une quantité adsorbée négligeable.

V.5.2 Tests photocatalytiques en utilisant TiO₂, Cu₂O et Cu₂O/TiO₂

V.5.2.1 Diagramme énergétique de l'hétérosystème p-Cu₂O/n-TiO₂

La photocatalyse fait partie des POA qui ont suscité un intérêt croissant ces dernières années. La photocatalyse implique la génération de radicaux réactifs hautement intermédiaires, y compris les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) et superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) [194,195]. Ces radicaux réagissent très rapidement par rapport à la plupart des agents oxydants classiques tels que l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

En utilisant les résultats optiques et électrochimiques de Cu₂O et TiO₂, le diagramme énergétique de l'hétérosystème p-Cu₂O/n-TiO₂ peut être prédit et la position des bandes de valence et de conduction par rapport au vide peut être calculée à partir des formules suivantes : Equations (V.3) et (V.4) (Figure V.4) [196]:

$$E_{BV} = 4,74 + e V_{bp} + 0,059 (pH - pH_{pzc}) + E_a \quad (\text{V.3})$$

$$E_g = E_{BC} - E_{BV} \quad (\text{V.4})$$

Tableau V.1 : Informations cristallographiques des propriétés physico-chimiques de Cu₂O et TiO₂.

Parameters	Cu ₂ O	TiO ₂
	Cubique du groupe spatial Pn-3m	Tétraгонаle du groupe spatial I41/amd
S _{BET} (m ² /g)	29,81	82,65
E _g (eV)	2,05	3,26
E _a (eV)	0,48 [197]	0,5 [198]
V _{bp} (V _{SCE})	-0,32 V	0,3 V
E _{BV} (V _{SCE})	-0,01 V	2,23 V
E _{BC} (V _{SCE})	-2,06 V	-1,03 V
pH _{pzc}	9,77	5,66

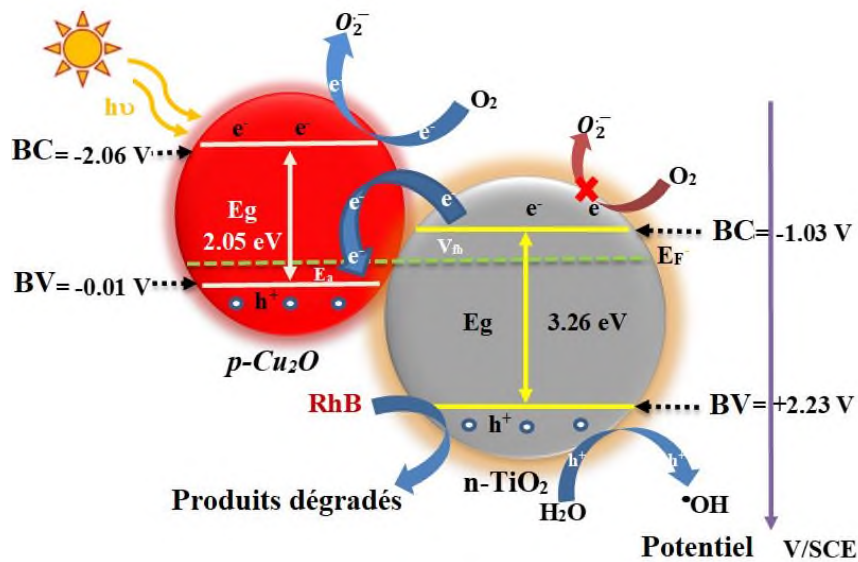
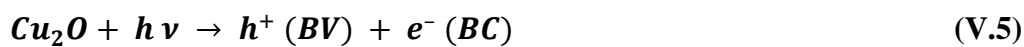


Figure V.4 : Diagramme de bande d'énergie de l'hétérosystème (Cu₂O/TiO₂) / électrolyte Rh-B avec le mécanisme schéma en Z.

En irradiant Cu₂O (2.05 eV) avec la lumière solaire, un électron (e⁻) passe de la bande de valence (BV = - 0,01 V) à la bande de conduction (BC = - 2,06 V), créant un trou (h⁺) dans la bande de valence. La paire (e⁻/h⁺) est alors créée selon l'équation (V.5) :



Les électrons photoexcités peuvent être transférés de Cu₂O-BC (- 2,06 V) à TiO₂-BC (- 1,03 V) et les trous de TiO₂-BV (2,23 V) à Cu₂O-BV (- 0,01 V) ; la recombinaison de e⁻/ h⁺ est évitée

grâce à la séparation efficace des porteurs photogénérés et à la formation d'une hétérostructure semi-conductrice de type II ; connue comme une méthode de séparation efficace pour augmenter l'activité photocatalytique, elle a été largement utilisée au cours des dernières décennies [199,200].

Dans ce cas, on s'attend à ce que ni les radicaux $O_2^{\bullet-}$ ni les radicaux $\bullet OH$ ne soient pas générés puisque la BC du TiO_2 est moins négative que le potentiel redox de $(O_2/O_2^{\bullet-})$ (- 0,33 eV par rapport à NHE) et que la BV du Cu_2O est moins positive que le potentiel redox de $H_2O/\bullet OH$ (1,99 eV par rapport à NHE) [201]. Cependant, sur la base du diagramme énergétique de l'hétérosystème p- $Cu_2O/n-TiO_2$, le mécanisme du schéma en Z est proposé.

La position des bandes de valence et de conduction de Cu_2O est plus élevée que celle de TiO_2 . Les trous dans la bande de valence de TiO_2 avec un potentiel d'oxydation élevé peuvent réagir avec H_2O pour générer des radicaux $\bullet OH$ et/ou oxyder directement la molécule de Rh-B. De plus, la bande de conduction de Cu_2O est inférieure à celle de $(O_2/O_2^{\bullet-})$, permettant la réduction de O_2 en $O_2^{\bullet-}$.

Les électrons dans la BC du TiO_2 sont déplacés pour se recombiner avec les trous de la BV du Cu_2O et les électrons accumulés dans la BC du Cu_2O réduisent O_2 en $O_2^{\bullet-}$. Les trous accumulés dans la BV du TiO_2 réagissent avec H_2O pour générer des radicaux $\bullet OH$.

V.5.2.2 Tests de photodégradation de la Rh-B

La photodégradation du Rh-B est évaluée dans les conditions suivantes : $[Rh-B] = 10$ mg/L, pH = 6.8, T = 25°C, dose de catalyseur 1 mg/mL. Les expériences ont été réalisées par une journée ensoleillée du mois de mai. Le réacteur contenant 100 mL de solution de Rh-B a fait l'objet d'une agitation magnétique constante et les tests photocatalytiques ont été réalisés avec différents ratios massiques de Cu_2O/TiO_2 , comme nous pouvons le voir sur la **Figure V.5**. Les résultats de Cu_2O et TiO_2 purs sont ajoutés pour faire une comparaison.

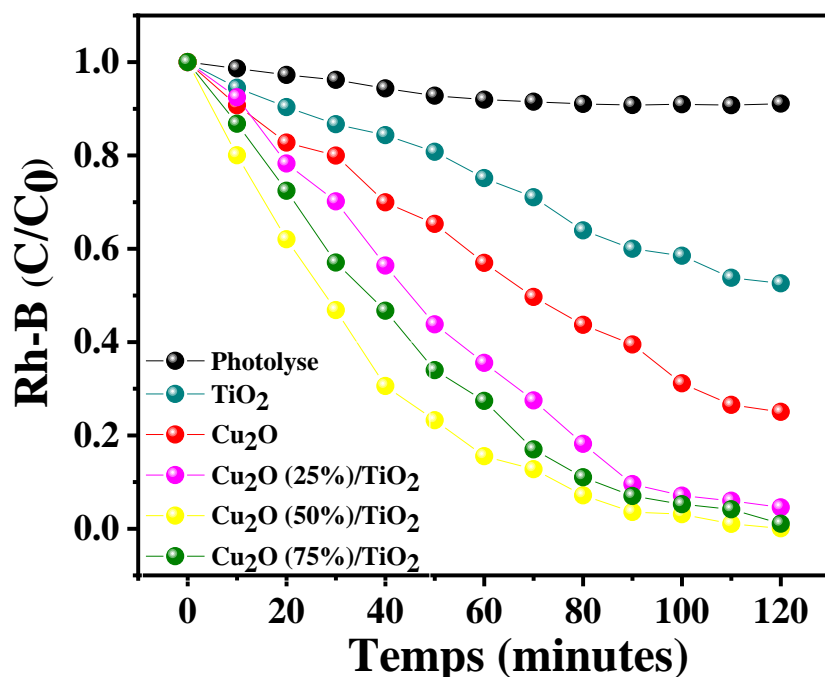


Figure V.5 : Cinétique de la dégradation photocatalytique de la Rh-B ($C=10$ mg/L à $\text{pH} = 6.8$, $T = 25^\circ\text{C}$, et une dose de catalyseur de 1 mg/ml).

L'activité photocatalytique de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ est directement proportionnelle à la composition du ratio massique et les meilleurs résultats sont obtenus avec 50 % en poids de Cu_2O avec 50 % en poids de TiO_2 . Ce rapport de masse est utilisé pour l'étude de l'effet du pH sur la solution de la Rh-B. De plus, quelle que soit la composition massique de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, un taux élevé de dégradation de la Rh-B est obtenu en 120 min sous irradiation solaire par rapport au Cu_2O et TiO_2 purs. La formation d'une hétérojonction de type II p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-TiO}_2$ explique l'augmentation significative de l'activité photocatalytique par la limitation de la recombinaison due à la séparation des électrons et des trous par une structure de bande en cascade (**Figure V.4**). La bande interdite réduite du Cu_2O par rapport au TiO_2 contribue à une augmentation de la dégradation photocatalytique de la Rh-B, mais une amélioration significative de la dégradation de la Rh-B se produit avec la fonction d'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ comme mécanisme de schéma en Z.

Pour étudier l'influence du pH sur la photodégradation du Rh-B, des expériences à deux pH différents (3 et 10) ont été réalisées pendant 120 min avec 100 mL de la Rh-B ($C = 10$ mg/L) et 100 mg de photocatalyseur (**Figure V.6**) à température = 25°C .

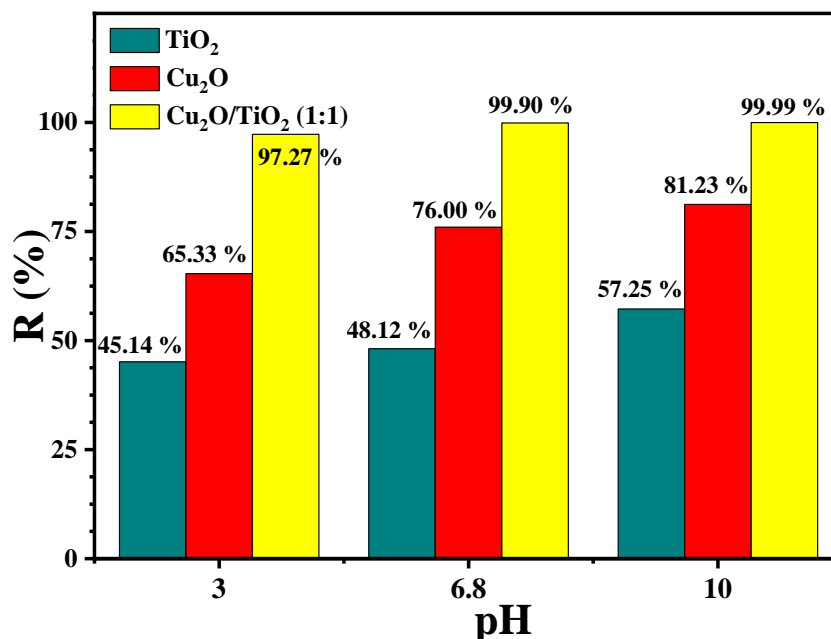


Figure V.6 : Effet du pH sur la photodégradation de la Rh-B (10 mg/L) par les photocatalyseurs Cu₂O, TiO₂ et Cu₂O/TiO₂ (1/1).

D'après les résultats de pH_{pzc} , une faible adsorption est attendue à $pH < pH_{pzc}$ en raison de la charge positive du colorant cationique (Rh-B) et de la surface du photocatalyseur. Les efficacités de photodégradation sous irradiation solaire de la Rh-B sur une large gamme de pH ne présentent pas de changement appréciable. Il a été observé que le colorant cationique Rh-B est moins sensible au pH de la solution du colorant comparé au colorant anionique, en accord total avec l'étude d'Alamelo et Ali [202].

D'après la **Figure V.6**, les résultats montrent que les taux de dégradation de la Rh-B pour tous les photocatalyseurs testés sont maximums à $pH = 10$ en accord avec les résultats de pH_{pzc} . En effet, la surface de charge du photocatalyseur sera chargée négativement (déprotonée) et l'attraction électrostatique sera dominante, résultant en une forte adsorption, ce qui a produit une augmentation de l'élimination de la Rh-B.

V.5.3 Etudes quantique de la Rh-B par DFT

Pour prédire et élucider le mécanisme proposé (**Figure V.7**) de dégradation de la Rh-B et de ses intermédiaires. La structure moléculaire de la Rh-B optimisée par la DFT/Dmol³/meta-GGA/SCAN en phase aqueuse est présentée à la **Figure V.8**.

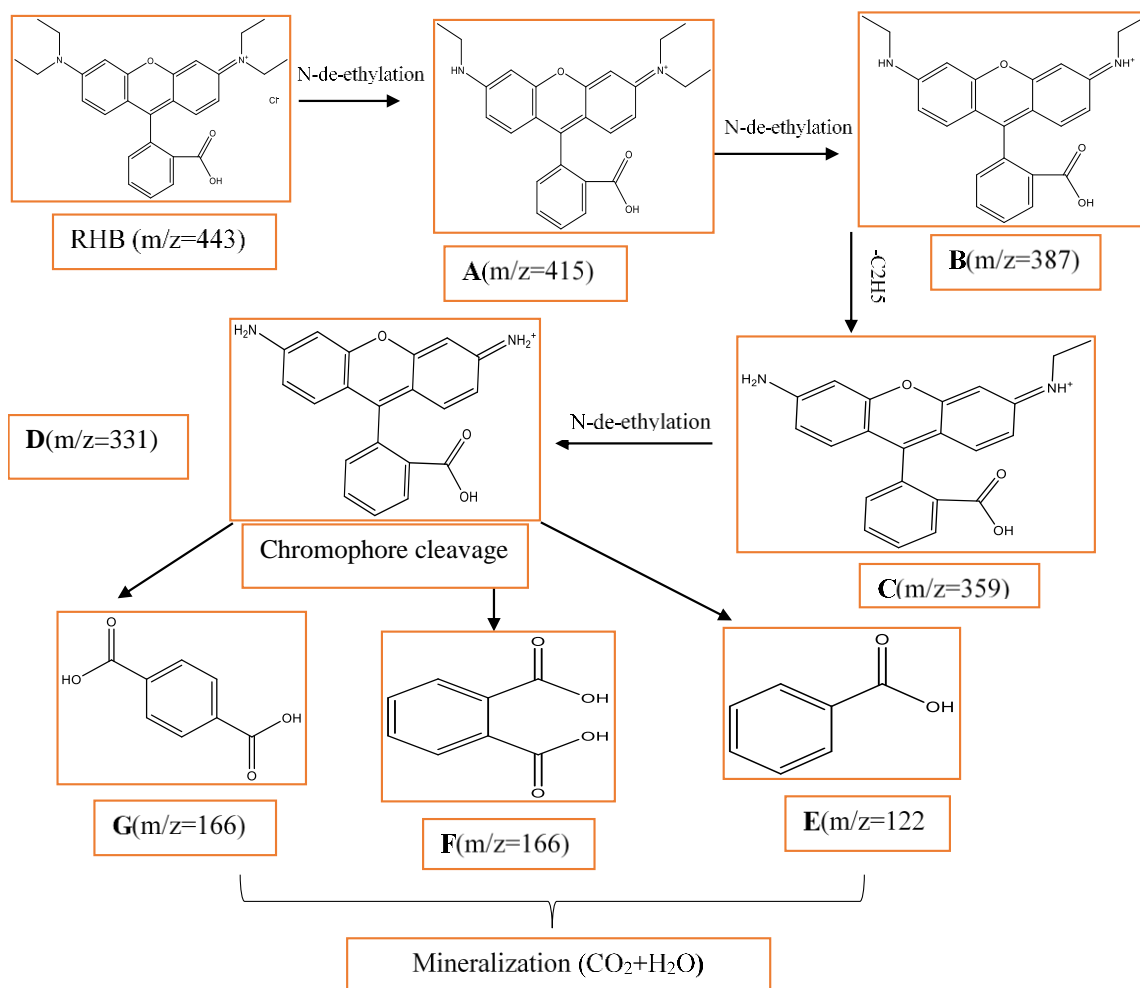


Figure V.7 : Mécanisme proposé pour les voies de dégradation de la Rhodamine B et de ses intermédiaires. [203,204]

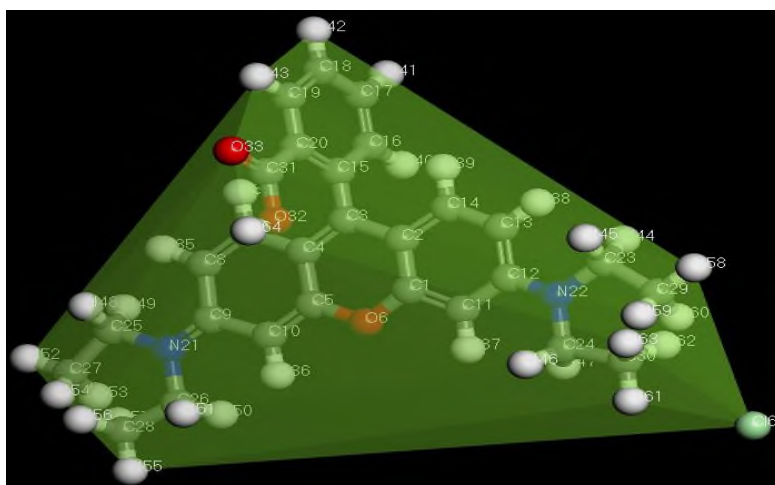


Figure V.8 : Structure moléculaire optimisée de la Rh-B par DFT/Dmol3/meta-GGA/SCAN fonctionnel.

Les résultats des fonctions de Fukui (f_k^+ , f_k^- et f_k^0) ont été présentés dans le **Tableau V.2** et la **Figure V.9**. Les indices de Fukui montrent des sites actifs d'attaque radicalaire sur la molécule de la Rh-B, et qui sont susceptibles de gagner des électrons (suggérant une attaque nucléophile). Comme on peut le déduire du **Tableau V.2** et de la **Figure V.9 (a) et (b)**, la partie la plus positive de la fonction f_k^+ était localisée en C3 (0,106), C14 (0,039), C9 (0,039), C5 (0,038) et C12 (0,038). Ces atomes étaient les sites les plus réactifs et les plus susceptibles de subir une attaque nucléophile. Cependant, la partie la plus négative de la fonction f_k^- était localisée dans N22 (0,058), N21 (0,054), C2 (0,048), C4 (0,048), C13 (0,048), C8 (0,047) et C11 (0,045), qui représentaient les sites les plus favorables pour une attaque électrophile. De même, les valeurs les plus élevées de f_k^0 ont été trouvées dans les atomes C3 (0,059), N22 (0,043) N21 (0,040), et C13 (0,039), qui sont les mieux placés pour être attaqués par les radicaux libres, c'est-à-dire les espèces réactives de l'oxygène (ERO) telles que $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$. Ceci indique que C3, N22 et N21 sont susceptibles d'être attaqués par les ERO pour produire des intermédiaires E(m/z=122), B(m/z=387), A(m/z=415), C(m/z=359), D(m/z=331), F(m/z=166), et G(m/z=166) [203,204].

Tableau V.2 : Indices de Fukui des atomes, populations et quelques longueurs des liaisons dans la Rh-B.

Atome	f^+	f^-	f^0	Liaison	Longueur (Å)
C (2)	0,006	0,048	0,027	N21-C9	1,346
C (3)	0,106	0,012	0,059	N21-C25	1,461
C (4)	0,004	0,048	0,026	N21-C26	1,460
C (5)	0,039	0,014	0,026	N22—C24	1,473
C (9)	0,038	0,015	0,027	N22-C23	1,475
C (8)	0,028	0,047	0,037	N22-C12	1,342
C (11)	0,019	0,045	0,032	C3-C15	1,472
C (12)	0,038	0,016	0,027		
C (13)	0,030	0,048	0,039		
C (14)	0,039	0,010	0,025		
N (21)	0,027	0,054	0,040		
N (22)	0,028	0,058	0,043		
Cl(65)	0,002	0,023	0,013		

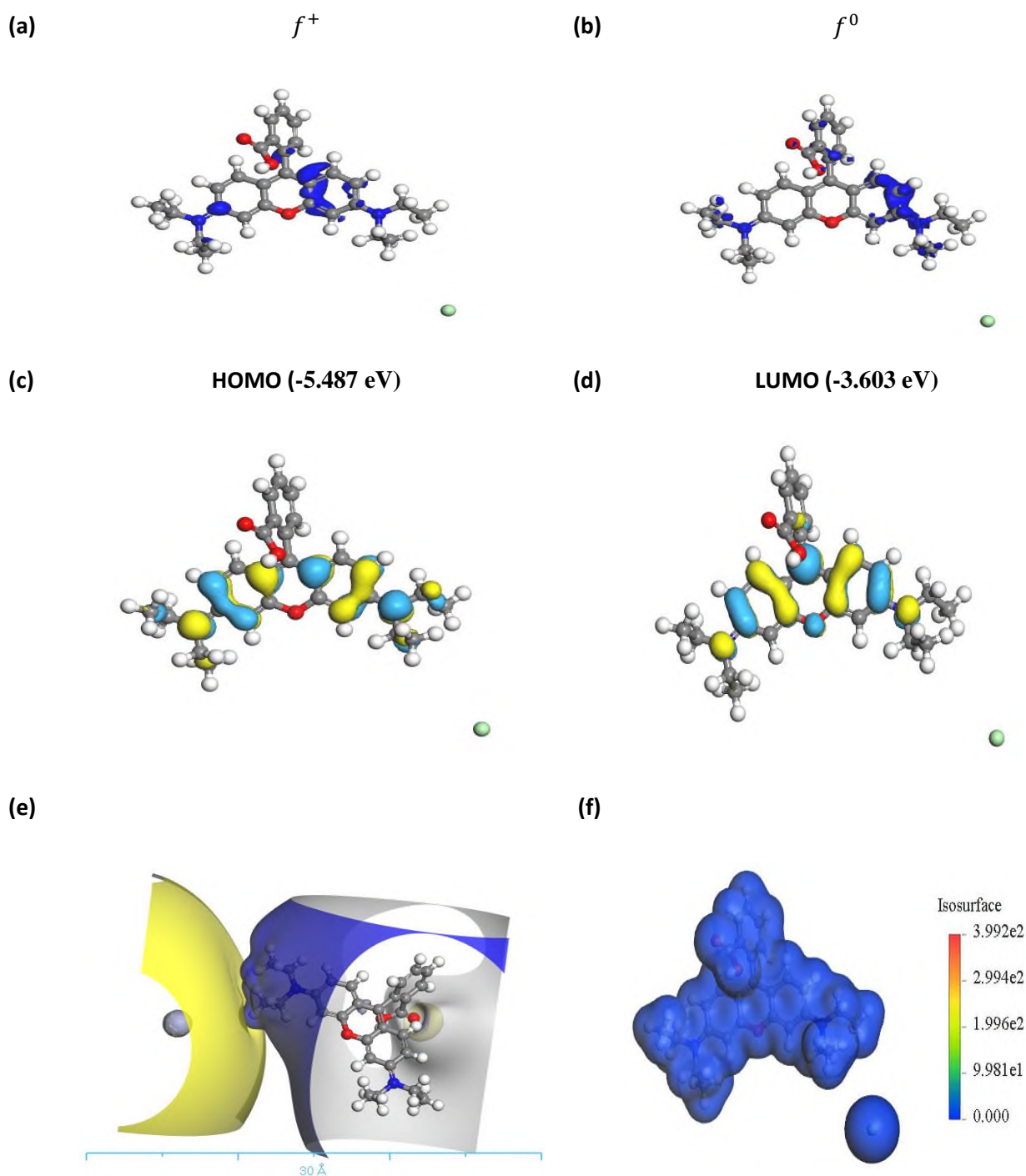


Figure V.9 : a) et b) Fonctions de Fukui, c) et d) HOMO, LUMO, e) Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) (isovaleur 0,016) et f) densité électronique de la Rh-B.

La structure optimisée en phase aqueuse a été obtenue en utilisant la théorie de la fonction de la densité (DFT/Dmol³/m-GGA/SCAN) afin de prédire la réactivité de la molécule de Rh-B.

Les orbitales moléculaires frontières (FMO), HOMO et LUMO de la molécule de Rh-B (**Figure V.9 c) et d)**), montrent la capacité à donner et à recevoir des électrons ; dans cette étude, la probabilité de recevoir des électrons ($E_{\text{LUMO}} = -3,603 \text{ eV}$) est supérieure à celle de les donner

($E_{HOMO} = - 5,487$ eV). L'orbitale HOMO est principalement délocalisée sur les deux cycles benzéniques de la Rh-B et liée aux atomes N21, N22, à l'exception de l'acide benzoïque et de l'atome d'oxygène (O6). De même, l'orbitale LUMO est délocalisée sur les deux cycles benzéniques liés aux atomes N21, N22, et principalement sur l'atome C3 du Rh-B, légèrement sur l'atome d'oxygène (O6) (**Figure V.9**). Ces positions indiquent les sites sélectionnés pour la N-déméthylation ($-C_2H_5$), la destruction de la structure des conjugués et le clivage du chromophore. D'autre part, les paramètres de réactivité de la Rh-B ont été calculés afin d'expliquer la réactivité, l'affinité et la tendance acide-base ; ces quantités sont associées à E_{HOMO} et E_{LUMO} (**Tableau V.3**). La valeur la plus élevée de E_{HOMO} représente la capacité de la molécule à donner des électrons (base de Lewis) tandis que la valeur la plus faible de E_{LUMO} indique la capacité à accepter des électrons (acide de Lewis) [205,206].

Tableau V.3 : Les énergies orbitales moléculaires frontières et les descripteurs de Koopman

Théorème de Koopman	Signification	Valeurs (eV)
$I = -E_{HOMO}$	Le potentiel d'ionisation	5,487
$A = -E_{LUMO}$	L'affinité électronique	3,603
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	Energie gap	1,884
$\mu = -\frac{(I + A)}{2}$	Potentiel chimique	- 4,545
$\chi = \frac{(I + A)}{2}$	Electronégativité = - potentiel chimique	4,545
$\eta = \frac{I - A}{2}$	Dureté globale de la molécule	0,942
$\sigma = \frac{1}{\eta}$	Douceur globale de la molécule	1,061
$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$	Indice d'électrophilicité	10,964

La dégradation aura lieu aux positions HOMO et LUMO respectivement. Ainsi, le Rh-B a une affinité pour la réduction et la dégradation dans les sites LUMO [207]. L'énergie gap (ΔE) décrit la réactivité des molécules (dures et douces); les petites valeurs sont associées aux molécules douces et les grandes valeurs de ΔE sont associées aux molécules dures. De plus, si ΔE est inférieur à 3,1 eV, la molécule est considérée comme douce [208]. Selon la petite valeur ($\Delta E = 1,884$ eV) de la Rh-B obtenue dans notre étude, qui est inférieure à 3,1 eV, la molécule

est douce. D'après les résultats de La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL-SM) [204], le mécanisme de dégradation photocatalytique de la Rh-B et de ses intermédiaires est divisé en trois étapes comme le montre la **Figure V.7** : N-déméthylation, clivage du chromophore et minéralisation du polluant. Dans ce travail, le calcul DFT a été utilisé pour apporter des clarifications sur ce processus de dégradation. Premièrement, le groupe éthyle a été séparé de la Rh-B en positions N21 et N22 afin de générer les intermédiaires A(m/z=415), B(m/z=387), C(m/z=359) et D(m/z=331). Le deuxième processus est le clivage chromophore de l'intermédiaire D généré par la rupture de la liaison C3-C15 (1,472 Å). Par ce processus, le radical ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet$) a attaqué C3 (0,106) produisant E(m/z=122).

En comparaison avec les études précédentes qui visaient à prédire les sites réactifs radicalux (fonctions de Fukui) sur la molécule de Rh-B, seules deux études ont été réalisées par El Alouani et al. et Shi et al. Nos résultats sont comparés à ces études et présentés dans le **Tableau V.4** [209,210]. Les sites les plus nucléophiles obtenus par El Alouani et al., étaient C3 (0,084), N22 (0,037) et N21 (0,037) tandis que les sites les plus électrophiles étaient C3 (0,080), C17 (0,041) et C18 (0,042), qui ont été déterminés par Gaussian09 au niveau DFT/M06-2X/ 6-311+G(d, p) (**Tableau V.4**). Au contraire, une étude réalisée par Shi et al., a utilisé Gaussian16 au DFT/6-31G(d,p) basis set ; les sites les plus réactifs pour l'attaque nucléophile étaient localisés en C3 (0,0644), C12 (0,0318), C14 (0,0301). Cependant, les sites les plus favorables aux attaques électrophiles étaient localisés dans C1 (0,6231) et C3 (0,0278). En général, nos valeurs sont en bon accord avec les résultats des auteurs de Shi et al., pour les sites les plus nucléophiles. La seule différence est que nos valeurs sont légèrement plus élevées comme suit : C3 (0,106), C14 (0,039), C9 (0,039), C5 (0,038), C1(0,037) et C12 (0,038). Les sites C9 et C3 sont attachés à un atome d'azote électronégatif. L'atome d'azote peut attirer une paire d'électrons de liaison, ce qui entraîne une charge partiellement positive sur les atomes de carbone. La plupart des sites électrophiles dans cette étude, étaient localisés dans N22 (0,058), N21 (0,054), C13 (0,039), C2 (0,048), C4 (0,048), C8 (0,047), C13 (0,048) et C11 (0,045). Par conséquent, l'optimisation personnalisée de la géométrie haute performance dans notre étude a été réalisée par la fonctionnelle DFT/Dmol³/meta-GGA/SCAN, ce qui indique que cette approche est optimale en termes de calcul des indices de Fukui par rapport aux deux études précédentes.

Tableau V.4 : Comparaison des fonctions de Fukui de notre travail avec des études antérieures.

	Réf. [210]		Réf. [209]		Ce travail	
	Attaque nucléophile (f^+)	Attaque électrophile (f^-)	Attaque nucléophile (f^+)	Attaque électrophile (f^-)	Attaque nucléophile (f^+)	Attaque électrophile (f^-)
Atomes	DFT/M06-2X/ 6-311+G(d, p) level		DFT/6-31G(d, p) basis set		DFT/Dmol3/meta-GGA/SCAN functional	
C1	-	-	-	0,6231	0,037	0,014
C3	0,084	0,080	0,0644	0,0278	0,106	0,012
N22	0,037	-	0,0252	0,0204	0,028	0,058
N21	0,037	-	0,0295	0,0071	0,027	0,054
C17	-	0,041	-	-	0,009	0,003
C18	-	0,042	-	-	0,018	0,006
C12	-	-	0,0318	0,0161	0,038	0,016
C14	-	-	0,0301	0,0151	0,039	0,010
Cl (Chloride)	-	-	0,2323	0,6231	0,002	0,023

En outre, comme le montre le **Tableau V.2**, les liaisons de grande longueur (Å), après l'optimisation par Dmol³ avec la fonction méta-GGA/Scan pour la Rh-B, à savoir C3-C15 (1,472), N22-C23 (1,475), N22-C24 (1,473), N21-C25 (1,461), N21-C26 (1,460), N22-C12 (1,342) et N21-C9 (1,346), ont montré que ces liaisons sont plus faciles à rompre, produisant ainsi les deux intermédiaires F(m/z=166), et G (m/z=166).

Troisièmement, les intermédiaires sont généralement minéralisés pour produire du CO₂ et H₂O. Par ailleurs, une molécule présentant des valeurs élevées de dureté (hard) est associée à une faible réactivité chimique, une grande stabilité cinétique et une résistance au transfert de charge. En revanche, si la molécule a de grandes valeurs de douceur (soft), cela signifie que la molécule a tendance à échanger facilement la densité électronique avec son environnement. Dans notre cas, la molécule de Rh-B a une valeur de douceur ($\sigma = 1,06$ eV) supérieure à la valeur de dureté ($\eta = 0,94$ eV). Par conséquent, la Rh-B doit être considéré comme une molécule douce et agira comme un acide de Lewis tandis que les deux surfaces semi-conductrices TiO₂ et Cu₂O doivent être considérées comme une base de Lewis. Finalement, le potentiel chimique (μ) est défini comme la tendance d'un électron à migrer d'un système en état d'équilibre. Si la valeur μ est

négative, cela signifie que la molécule est stable [209]. Comme le montre le **Tableau V.3**, la Rh-B présente une valeur négative ($\mu = -4,545$ eV), ce qui indique que la Rh-B est stable.

Par ailleurs, la carte ESP a été utilisée comme une méthode pratique pour indiquer les sites de réactivité chimique dans les composés, comme le montre la **Figure V.9 e**. Il est clair d'après nos résultats que la région riche en électrons est principalement localisée sur l'atome de chlore. Les atomes d'hydrogène (H) et d'azote (N) ont un signe positif (couleur bleue) qui favorise les attaques nucléophiles. La densité électronique totale pour la molécule de Rh-B est illustrée dans la **Figure V.9 f**. Cette figure montre que l'apparition d'un éventuel transfert de charge au sein de la molécule de Rh-B est due à l'interaction de la Rh-B avec les semi-conducteurs (TiO_2 et Cu_2O).

V.5.4 Evaluation de la toxicité des intermédiaires de dégradation de la Rh-B

En effet, de nombreuses études ont été réalisées en termes de mécanismes de dégradation de la Rh-B, des voies de dégradation et d'analyse toxicologique [204,211], de toxicité aiguë, de facteur de bioaccumulation, de mutagénicité et de toxicité sur le plan du développement. Cependant, à notre connaissance, en ce qui concerne l'évaluation de l'analyse de la toxicité des intermédiaires dégradés, il n'existe qu'une seule étude dans la littérature [209] qui a évalué la toxicité de la Rh-B et de ses intermédiaires à travers des modules de projet de LC50-96HR, facteur de bioaccumulation, toxicité sur le plan du développement et mutagénicité. Une convergence notable est constatée entre nos valeurs et les résultats de cette étude. Les données prédites analysées par le logiciel T.E.S.T. de la Rh-B et de ses intermédiaires dégradables sont présentées dans la **Figure V.10** et le **Tableau V.5**. Dans cette étude, comme le montre la **Figure V.10 a**, les valeurs de toxicité aiguë pour les poissons (Tête de boule) de tous les intermédiaires étaient supérieures aux valeurs de la Rh-B (0,19), ce qui montre que ces intermédiaires sont plus respectueux de l'environnement que la Rh-B (la nocivité est plus faible avec une valeur plus élevée). Néanmoins, les valeurs trouvées pour les intermédiaires C (0,37), B (0,48), A (0,54) et D (0,96) étaient plus élevées et peuvent être considérées comme hautement toxiques par rapport aux niveaux de toxicité des produits G (2596) et F (29,71) qui peuvent être considérés comme nocifs. Alors que le produit E (102,47) a été classé comme inoffensif.

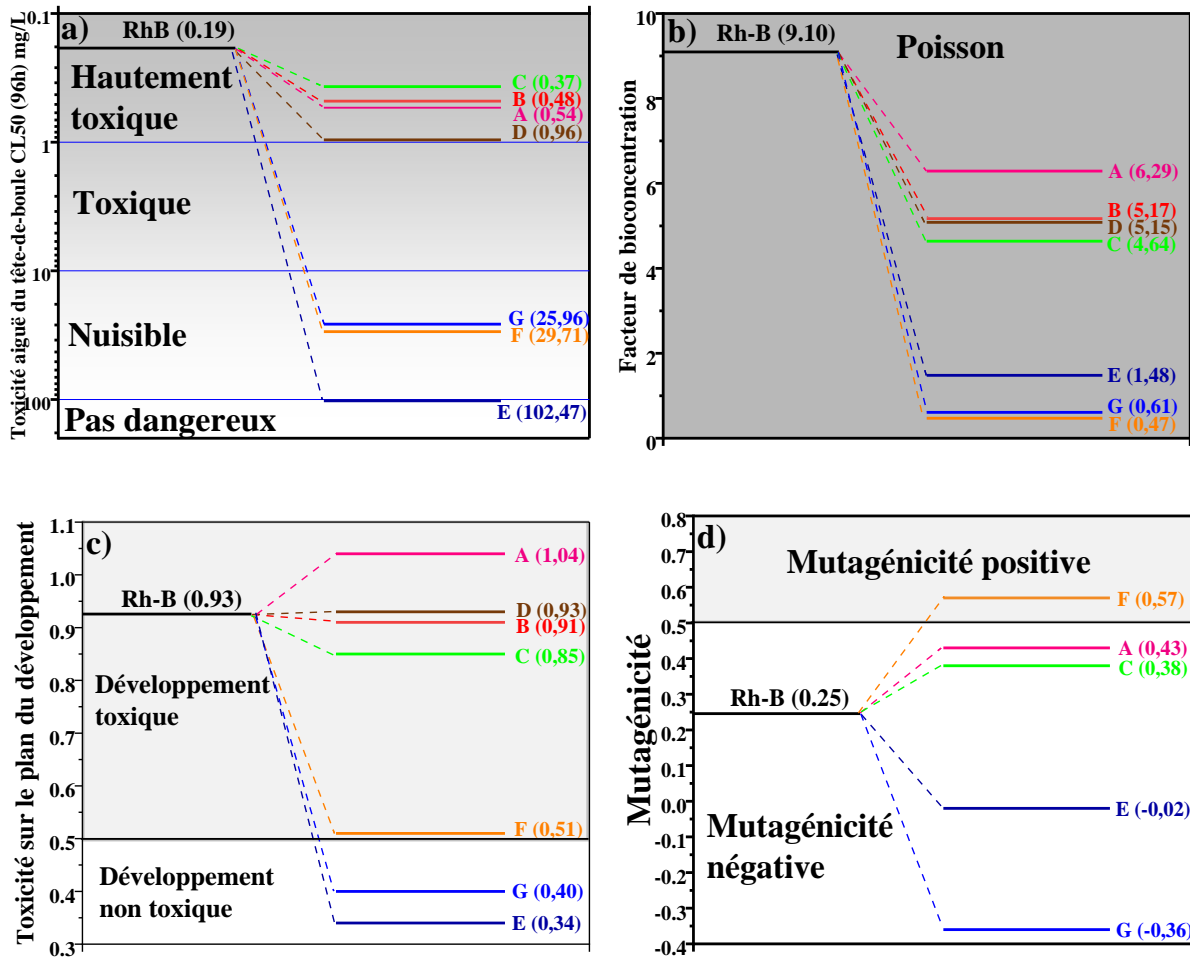


Figure V.10 : Théorie prédite, a) Toxicité aiguë, b) Facteur de bioconcentration, c) Toxicité sur le plan du développement et d) Mutagénicité de la rhodamine B et de ses intermédiaires de dégradation.

Tableau V.5 : Calcul théorique. a) Toxicité aiguë, b) Facteur de bioconcentration, c) Toxicité sur le plan du développement et d) Mutagénicité de la rhodamine B et de ses intermédiaires de dégradation.

Composés	LC50 (96 h) mg/L	Facteur de bioconcentration	Toxicité sur le plan du développement	Mutagénicité
Rh-B	0,19	9,10	Toxique 0,93	-0,25
A	0,54	6,29	Toxique 1,04	-0,43
B	0,48	5,17	Toxique 0,91	N/A
C	0,37	4,64	Toxique 0,85	-0,38
D	0,96	5,15	Toxique 0,93	N/A
E	102,47	1,48	Non toxique 0,34	-0,02
F	29,71	0,47	Toxique 0,51	0,57
G	25,96	0,61	Non toxique 0,40	-0,36

Remarque : N/A représenté « aucune application », ce qui est dû à l'instabilité potentielle du produit.

Les valeurs du facteur de bioconcentration (bioaccumulation) de tous les intermédiaires sur les écailles de poisson sont très inférieures à celles de la Rh-B (9,10), comme E (1,48), G (0,61) et F (0,47) (**Figure V.10 b**). La toxicité sur le plan du développement des intermédiaires B (0,91), C (0,85), F (0,51), G (0,40) et E (0,34) était inférieure à celle de la Rh-B (**Figure V.10 c**). Par conséquent, les deux produits G (0,40) et E (0,34) se sont révélés non toxiques pour le développement. Au contraire, la toxicité développementale du produit A (1,04) était plus élevée que celle de Rh-B (0,93), mais sa mutagénicité est négative, comme le montre la **Figure V.10 d**), la mutagénicité de tous les produits, à l'exception de F, a été classée dans la catégorie des mutagéniques négatifs. Bien que la mutagénicité du produit F (0,57) soit positive et supérieure à celle de la Rh-B, sa toxicité aiguë, sa toxicité pour le développement et sa bioaccumulation sont largement inférieures à celles de la Rh-B.

En général, le processus de dégradation de la Rh-B par photocatalyse s'accompagne de la formation de produits moins toxiques et d'intermédiaires plus respectueux de l'environnement tels que E, F, G et C. Par conséquent, le processus photocatalytique pourrait améliorer avec succès les risques environnementaux de la Rh-B.

V.5.5 Simulation de dynamique moléculaire (MD)

Les simulations MD de l'adsorption de Rh-B sur la surface de TiO_2 et Cu_2O dans un milieu aqueux ont été effectuées pour étudier le comportement dynamique de la Rh-B comme le montre la **Figure V.11**. A notre connaissance, cette étude est menée pour la première fois sur ce sujet. La molécule de la Rh-B a été absorbée et délogée près de la surface du semi-conducteur ; ce comportement a généré une interaction maximale entre les sites actifs du polluant et la surface du semi-conducteur. Par conséquent, cette interaction est associée au nombre d'hétéroatomes d'oxygène et d'azote et de cycles aromatiques dans la Rh-B. Les valeurs des énergies d'interaction ($E_{\text{Interaction}}$) et de l'énergie de liaison (E_{Liaison}) pour la Rh-B sur la surface du TiO_2 et du Cu_2O sont présentées dans le **Tableau V.6**. La valeur négative des énergies d'interaction montre que le système est plus stable avec une interaction plus élevée entre le polluant et le semi-conducteur tandis que la valeur positive de l'énergie de liaison (E_{Liaison}) signifie une adsorption plus stable et une affinité plus élevée entre le polluant et le semi-conducteur [212]. Dans notre cas, la valeur de l'énergie de liaison révèle que la Rh-B s'absorbe plus spontanément sur la surface du TiO_2 que sur celle du Cu_2O . De plus, la valeur positive de (E_{Liaison}) est attribuée aux liaisons hydrogène de la surface anatase du TiO_2 ; les liaisons hydrogène sont énergétiquement plus importantes que les liaisons Van der Waals [213]. Ainsi, les liaisons hydrogène améliorent l'affinité et, par conséquent, la photodégradation de la Rh-B.

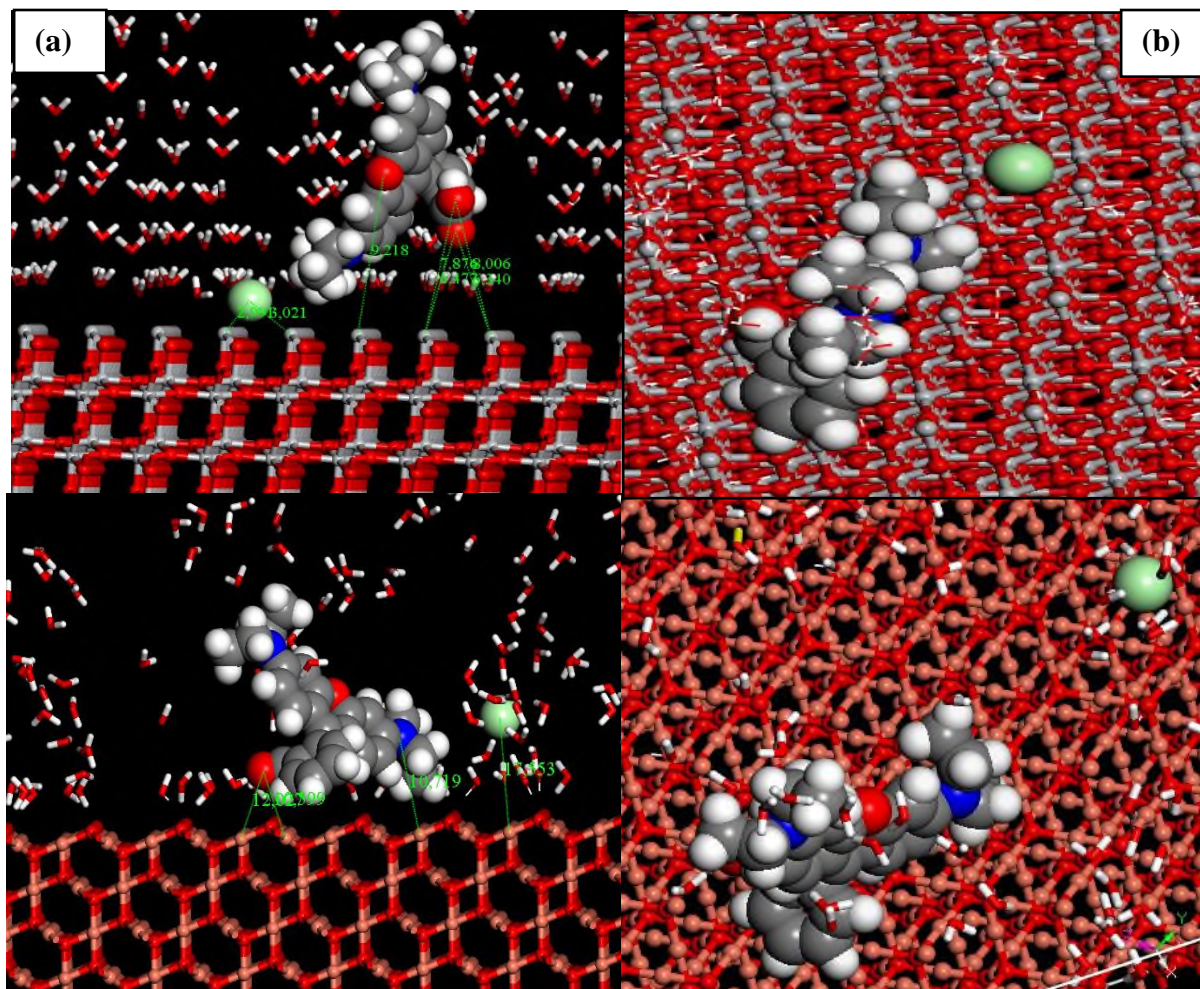


Figure V.11 : Simulations MD, vues de côté et de dessus de la configuration d'adsorption la plus stable de Rh-B sur une surface : a) TiO_2 (101) /400 H_2O et b) Cu_2O (111) /400 H_2O .

Tableau V.6 : Descripteurs de sortie calculés à partir de simulations de dynamique moléculaire pour l'adsorption sur la surface de TiO_2 (101) et Cu_2O (111).

Composés	$E_{Interaction}$ (kcal/mol)	$E_{Flexion}$ (kcal/mol)
Rh-B + TiO_2 (101) anatase/400 H_2O	-12355,38	12355,38
Rh-B + Cu_2O (111)/400 H_2O	-10525,87	10525,87

V.5.6 Tests photocatalytiques en utilisant ZnFe LDH, ZnCr LDH, ZnFe LDH/TiO₂ et ZnCr LDH/TiO₂

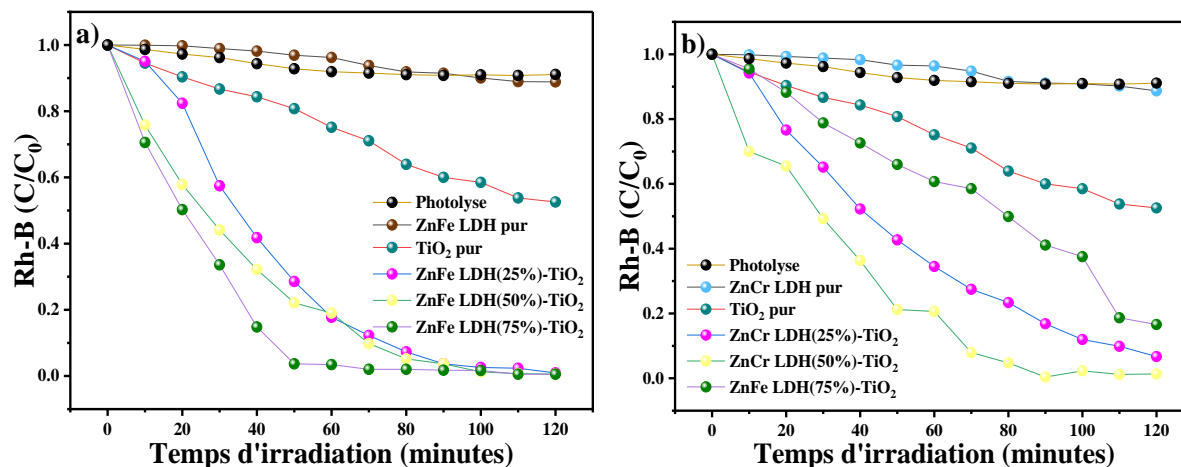


Figure V.12 : Cinétique de la dégradation photocatalytique de la Rh-B ($C=10$ mg/L à $\text{pH} = 6,8$, $T = 25^\circ\text{C}$, et une dose de catalyseur de 1 mg/ml).

D'après les essais sur la Rh-B à une concentration massique de 10 mg/L, une température de 25°C et un pH de 6,8, sous rayonnement solaire (**Figure V.12**), la photolyse directe de la Rh-B est négligeable avec un taux de 8,88 %, ainsi que pour la photocatalyse par les LDHs purs. Contrairement au photocatalyse par les hétérostructures où on remarque une très bonne capacité d'élimination de la Rh-B, avec un taux de 98,64 % dans le cas de ZnFe LDH (50%)-TiO₂. Dans le cas de l'hétérostructure ZnFe LDH (75%)-TiO₂, une efficacité de dégradation plus importante est obtenue après seulement 50 minutes avec un taux d'élimination de 99,47 %. Ainsi, la formation d'une hétérostructure TiO₂-LDH a permis la création des défauts de surface, agissant comme des sites de piégeage, améliorant la séparation électron-trou et les propriétés photocatalytiques [214].

V.5.7 Effet du pH sur la photocatalyse

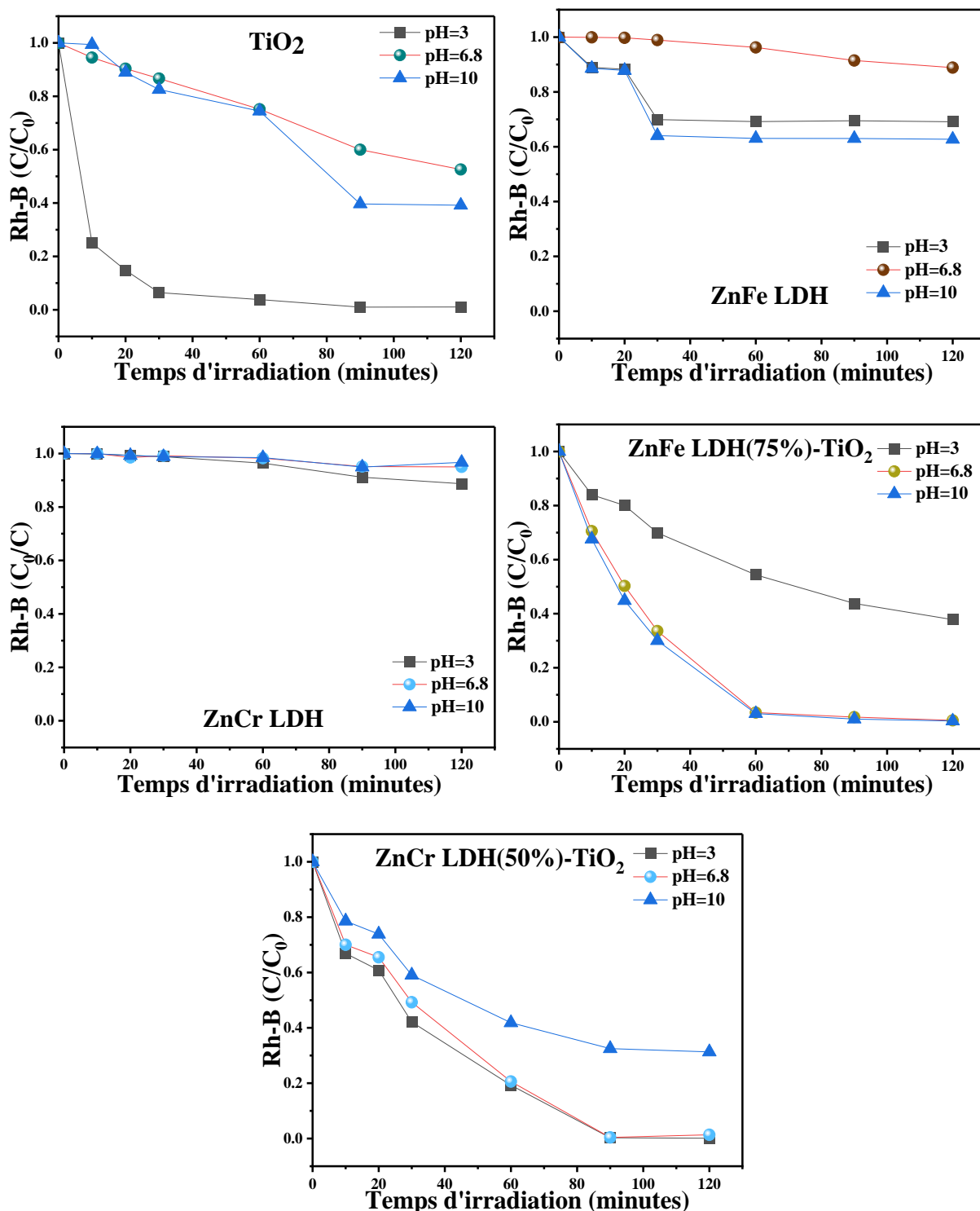


Figure V.13 : Effet du pH sur la dégradation de la Rh-B.

L'effet du pH sur l'activité photocatalytique des matériaux préparés a été étudiés en utilisant le colorant Rh-B comme colorant organique dans des milieux acides (pH = 3), neutres (pH = 6,8) et basiques (pH = 10) et les résultats sont présentés sur la **Figure V.13**. Les hétérostructures

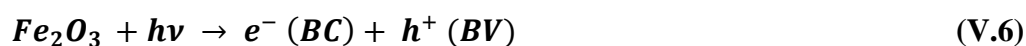
choisi sont celles qui ont donné les meilleurs taux de dégradation dans l'étude précédente. D'après les courbes on constate que le TiO₂ et le ZnCr LDH fonctionnent bien dans le milieu acide contrairement au ZnFe LDH qui présente une meilleure efficacité dans le milieu basique. La capacité de dégradation est plus importante à un pH plus élevé avec ZnFe LDH(75%)-TiO₂ qui dégrade 99,88% de la Rh-B au bout de 50 minutes. Cette importante dégradation est liée à une adsorption plus élevée qui est due à la charge négative sur la surface de ZnFe LDH au niveau de ce pH (pH =10) qui adsorbe le colorant cationique.

V.6 Etude photocatalytique de la dégradation du Ponceau S

Dans cette partie de travail, l'hématite Fe₂O₃ a été utilisé due à sa stabilité sur une large gamme de pH, peu coûteux, respectueux de l'environnement et possède une faible bande interdite (= 2,2 eV) [215]. Sa combinaison avec WO₃ pour former une hétérojonction de type II doit diminuer la recombinaison des charges photogénérées et augmenter la durée de vie des paires électron/trou (e⁻/h⁺) pour améliorer les performances photocatalytiques. Récemment, l'oxyde de tungstène (WO₃) est de plus en plus utilisé dans le domaine de la photocatalyse en raison de sa petite valeur de bande interdite (= 2,6 eV), inférieure à celle du TiO₂, ce qui lui a permis d'être efficace sous irradiation de lumière visible et particulièrement lorsqu'il est combiné avec un autre semi-conducteur pour former des hétérojonctions [216]. Dans cette étude, nous avons préparé l'hétérojonction Fe₂O₃/WO₃, mélangée avec le ratio désiré. De plus, le mécanisme proposé de dégradation du Ponceau S pendant la photocatalyse de l'hétérojonction est évalué et l'origine de l'amélioration photocatalytique est étudiée et discutée sur la base des analyses physiques et photoélectrochimiques.

La photocatalyse consiste à activer un matériau semi-conducteur par irradiation, entraînant la formation de paires (e⁻/h⁺), qui génèrent des radicaux hydroxyle •OH et O₂•⁻. En raison de leur très haut pouvoir oxydant (= 2 V), •OH est l'un des radicaux les plus puissants, permettant une minéralisation élevée des polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur.

En irradiant Fe₂O₃ avec des photons visibles de la lumière solaire, un électron (e⁻) passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un trou (h⁺) dans la bande de valence. Les paires (e⁻/h⁺) sont alors créées selon l'équation V.6 :



Ce processus est bien détaillé dans le diagramme énergétique du transfert de charge entre Fe₂O₃ et WO₃ (**Figure V.14**) qui confirme la construction d'une hétérojonction de type II. Le potentiel

de bande plate, qui décrit la position énergétique de la BC par rapport au vide, est calculé à partir de la formule suivante [217] :

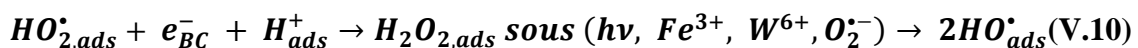
$$E_{BC} = V_{bp} - E_a + 4,74 \quad (\text{V.7})$$

Les énergies d'activation (E_a) de Fe_2O_3 et WO_3 sont issues de travaux récents [218,219].

Tableau V.7 : Informations cristallographiques et propriétés physico-chimiques de Fe_2O_3 et WO_3

Paramètres	Fe_2O_3	WO_3
Groupe spatial	Rhomboédrique (R-3c)	Monoclinique (P21/n)
S_{BET} (m^2/g)	$46 \pm 0,2$	$34,5 \pm 0,3$
E_g (eV)	$2,18 \pm 0,05$	$2,66 \pm 0,04$
E_a (eV)	0,45 [219]	0,43 [218]
N_o sites/ cm^3	$8,5 \times 10^{21}$	$8,5 \times 10^{21}$
$N_{\text{A/D}}$ sites/ cm^3	$3,47 \times 10^{18}$	$7,62 \times 10^{17}$
V_{bp} (V_{SCE})	$0,16 \pm 0,01$ V	$0,47 \pm 0,02$ V
E_{BV} (V_{SCE})	1,57 V	2,70 V
E_{BC} (V_{SCE})	- 0,61 V	0,04 V
ϵ (298 K)	100 [220]	2×10^5 [221]

L'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ a pour objectif d'augmenter la séparation des charges et le temps de vie des paires (e^-/h^+) et d'étendre la photoréponse spectrale vers de plus grandes longueurs d'onde. Ce processus dépend de l'intensité de la lumière incidente ainsi que des propriétés optiques et physiques des semi-conducteurs. Les photoélectrons réagissent avec des substances organiques capables d'accepter des électrons, notamment l'oxygène adsorbé (O_2 , réaction V.8), ce qui entraîne la formation de radicaux libres ($\bullet\text{OH}$) [222–224] :



Parallèlement, les trous réagissent avec des substances capables de donner des électrons, comme l'eau ou des molécules organiques (PS) adsorbées à la surface de l'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ [225,226] :



Les radicaux hydroxyles (réactions V.10 et V.11) contribuent à la dégradation des PS :

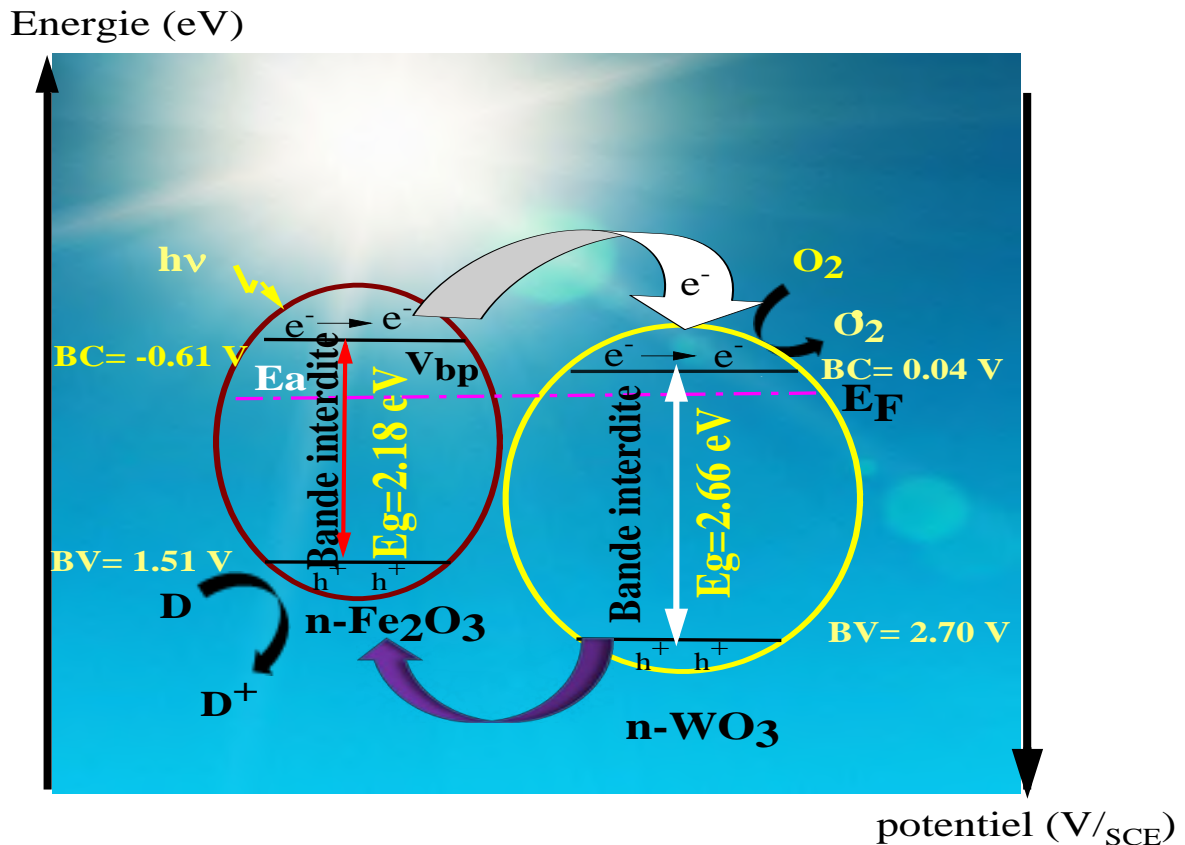


Figure V.14 : Schéma de principe du transfert de charge entre Fe_2O_3 et WO_3 .

La diffusion des électrons et des trous et leur taux de recombinaison dépendent de nombreux facteurs, principalement structurels : la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites [226] qui influencent la photoactivité. D'autre part, la performance photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant, de sa diffusivité vers la surface du catalyseur et de la complexité chimique de sa molécule [227].

Dans ce travail, les tests photocatalytiques ont été réalisés avec différents ratios massiques de Fe_2O_3/WO_3 . Comme on peut le voir sur la Figure V.15, la photodégradation est directement proportionnelle au rapport de masse entre les deux photocatalyseurs et les meilleurs résultats sont obtenus avec 50 % en poids de Fe_2O_3 et 50 % en poids de WO_3 (rapport de masse 1/1) ; ce rapport de masse a été utilisé pour le reste de cette étude.

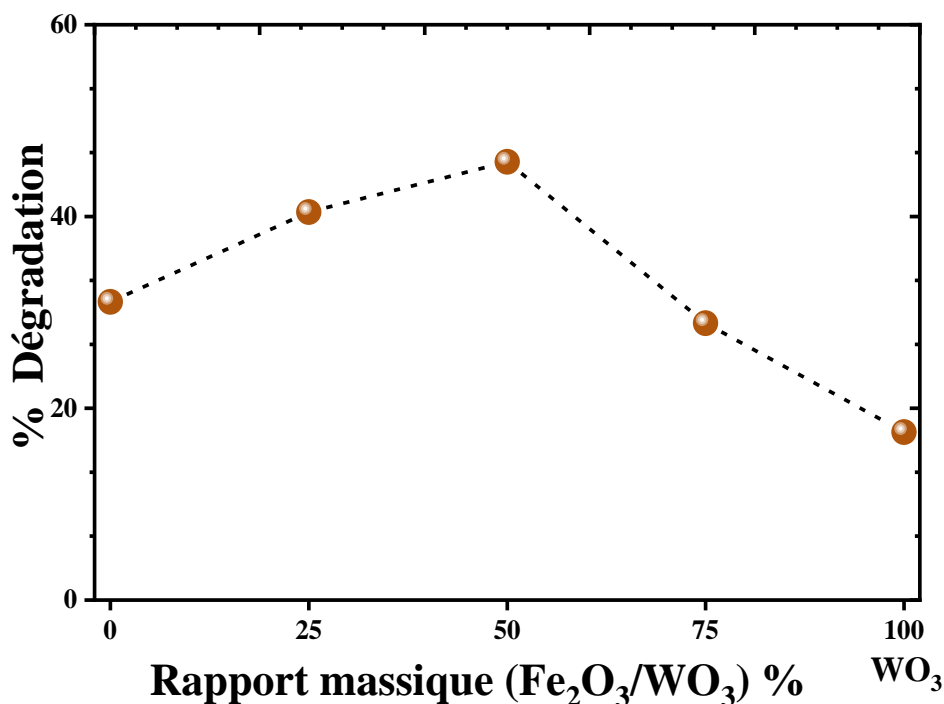


Figure V.15 : Effet du rapport massique Fe₂O₃/WO₃ sur la dégradation photocatalytique du PS après 180 min sous la lumière solaire (Condition : pH = 8, T = 25 °C, [PS] = 10 mg/L, dose de catalyseur : 1 mg/1 mL).

L'adsorption provoque une diminution plus ou moins importante de la concentration en PS de la solution de travail, qui varie en fonction de l'adsorbant/adsorbat (catalyseur/polluant organique) en solution. Il y a un transfert de molécule de polluant de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier la cinétique de photodégradation, il est important de prendre en considération que la variation de la concentration n'est pas liée à la photodégradation du PS, avant l'exposition à la lumière solaire une fois l'équilibre d'adsorption atteint. L'hétérojonction Fe₂O₃/WO₃ (1/1) a été dispersée dans la solution de PS sous agitation dans l'obscurité (**Figure V.16 a**). Le pourcentage d'adsorption est calculé par la relation :

$$R\% = (C_0 - C_{eq})/C_0 \times 100 \quad (\text{V.13})$$

C₀ et C_{eq} sont les concentrations initiales et d'équilibre des PS (mg/L) après l'adsorption à l'obscurité.

L'effet du pH sur la photodégradation du PS (10 mg/L) sur Fe₂O₃/WO₃ (1/1) a été examiné dans la gamme de pH (3 - 12, **Figure V.16 b**). Les résultats montrent que l'hétérojonction est plus active dans un environnement neutre et basique (pH ≥ 7). A pH = 8, la photodégradation a atteint son maximum, en raison des forces d'attraction entre le colorant et la surface du

catalyseur, ce qui augmente leur contact. En revanche, la diminution de la photoactivité à pH élevé est due à la répulsion en raison du point de charge nulle, ce qui réduit la probabilité de contact.

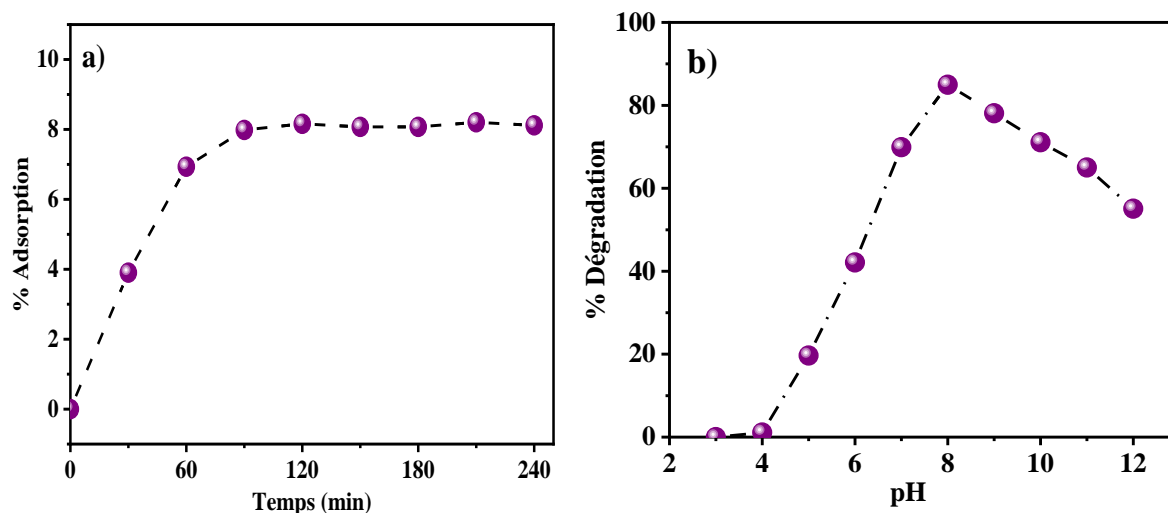


Figure V.16 : a) Courbe d'adsorption du PS (10 mg/L) sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ (1/1) (pH = 8, T = 25°C, [PS]= 10 mg/L), b) Effet du pH sur la photodégradation (T = 25°C, [PS] = 10 mg/L).

La photodégradation du PS est évaluée dans les conditions optimisées (PS 10 mg/L, pH = 8, T = 25°C, dose de catalyseur 1 mg/mL). Les expériences ont été réalisées par une journée ensoleillée du mois de mai. Le réacteur contient 50 mL de solution de PS soumise à une agitation magnétique constante pour assurer la dispersion du catalyseur. La température à la fin de la réaction a atteint 26°C et les résultats sont présentés dans la **Figure V.17**.

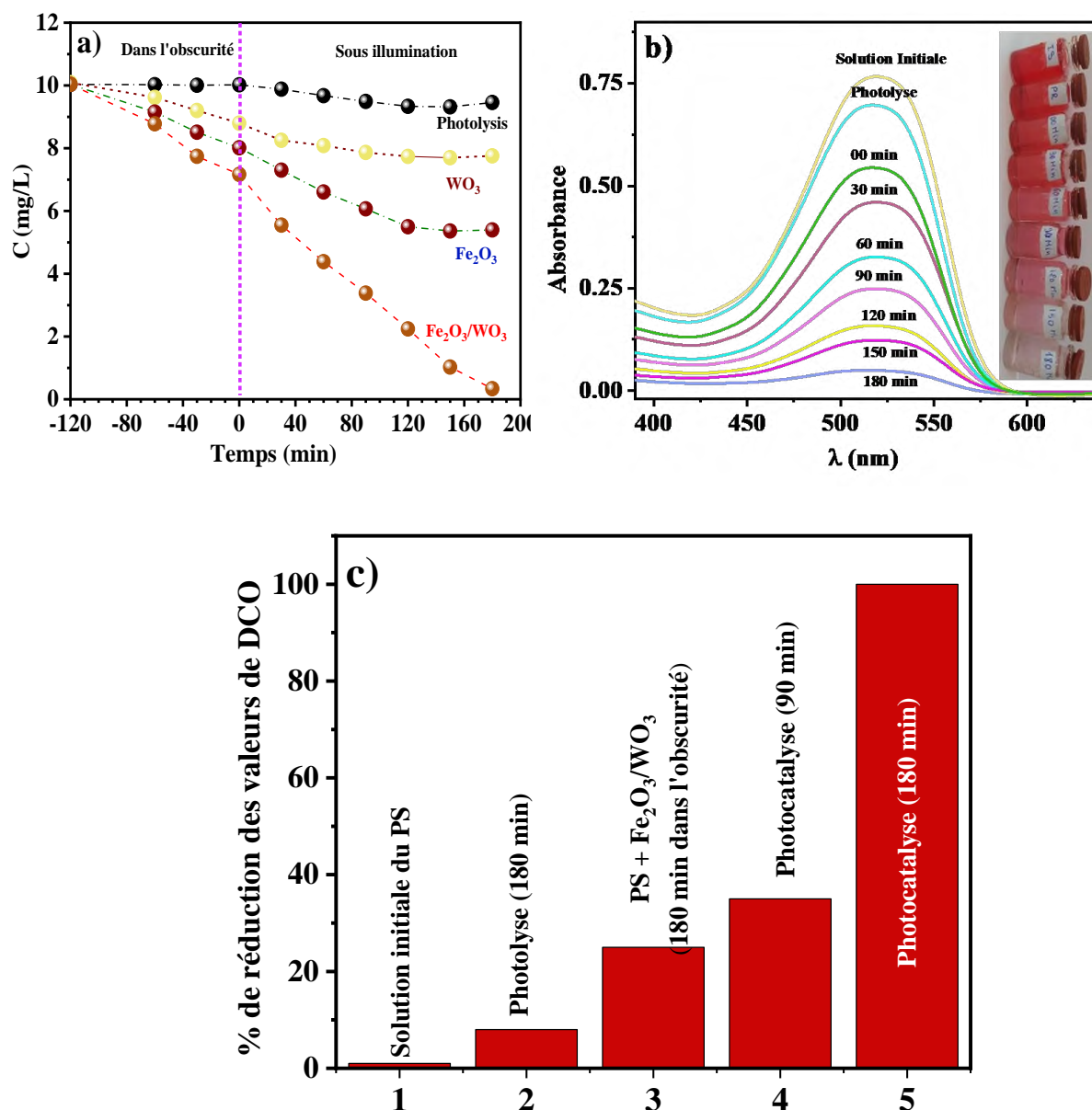


Figure V.17 : a) Cinétique de la photodégradation du PS (pH = 8, T = 25°C, [PS] = 10 mg/L, dose de catalyseur : 1 mg/1 mL), b) Spectre de photodégradation UV-Vis du PS (10 mg/L) sur photocatalyseur Fe₂O₃/WO₃ (1/1), c) Efficacité d'élimination de la DCO par Fe₂O₃/WO₃.

L'activité photocatalytique est significativement catalysée sur l'hétérojonction Fe₂O₃/WO₃ par rapport au Fe₂O₃ ou au WO₃ seul. En effet, sous l'irradiation de la lumière solaire, les électrons et les trous photoexcités peuvent être transférés de Fe₂O₃-BC à WO₃-BC et de WO₃-BV à Fe₂O₃-BV ; le taux de recombinaison des porteurs de charge est inhibé en raison de la séparation efficace des porteurs photogénérés, ce qui améliore considérablement les performances de l'hétérostructure. Les trous dans WO₃-BV avec un potentiel d'oxydation élevé, et réagissent

avec H₂O pour générer des radicaux $\bullet\text{OH}$ et / ou oxyder directement la molécule PS. De plus, les électrons sur Fe₂O₃-BC réduisent O₂ pour former du superoxyde O₂ \bullet^- . La formation de l'hétérojonction de type II dans notre cas explique la photoactivité élevée de l'hétérostructure par rapport à l'utilisation des oxydes seuls.

Le test de la demande chimique en oxygène (DCO) est utilisé dans cette étude afin de déterminer la quantité totale d'oxygène utilisée pour l'oxydation d'une solution du Ponceau S en dioxyde de carbone et en eau. Le taux de la consommation en oxygène a été examinée à différents intervalles du temps d'irradiation solaire en présence et en l'absence du photocatalyseur Fe₂O₃/WO₃. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure V.17 c**. La réduction de la DCO au temps zéro correspond au colorant Ponceau S restant dans la solution et sur la surface du Fe₂O₃/WO₃ après avoir atteint l'équilibre dans l'obscurité (180 min). L'efficacité de l'élimination a augmenté avec l'augmentation du temps d'irradiation solaire. Après 90 min, la DCO a atteint 35%. Après 180 min d'irradiation, les données expérimentales ont prouvé que la quasi-totalité du colorant Ponceau S est minéralisé par le processus photocatalytique.

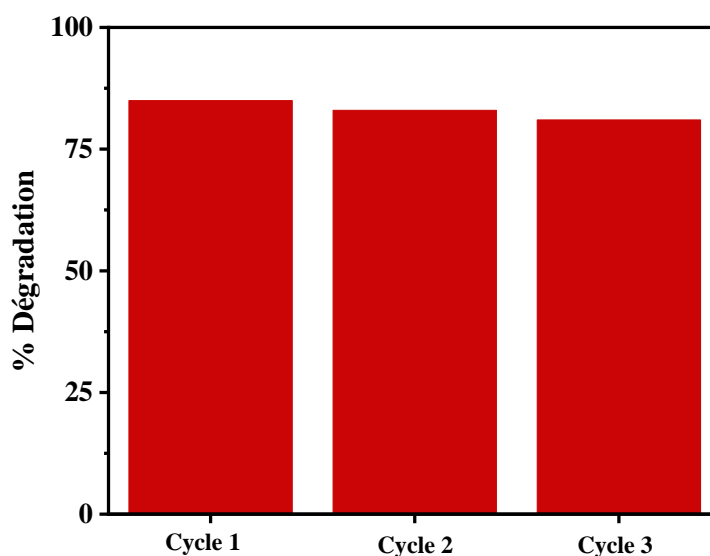


Figure V.18 : Cycle de dégradation photocatalytique du PS sur un photocatalyseur Fe₂O₃/WO₃ (1/1). (pH = 8, T = 25°C, [PS]= 10 mg/L).

Pour étudier la réutilisabilité et la photostabilité de l'hétérostructure préparée, le recyclage de Fe₂O₃/WO₃ (1/1) dans des conditions optimisées a été réalisé. Après chaque cycle, la poudre a été récupérée après centrifugation, filtration, lavage à l'eau distillée, séchée à 80°C pendant 6 h

et pesée. Le photocatalyseur est réutilisé avec la quantité appropriée du colorant PS dans les mêmes conditions pendant trois cycles comme indiqué dans la **Figure V.18**. La photoactivité du Fe₂O₃/WO₃ après le troisième cycle reste élevée, ce qui confirme de manière évidente que le photocatalyseur n'est pas photodégradé et confirme également sa photostabilité et sa réutilisation pour la dégradation du colorant PS.

L'effet de la concentration du polluant a été aussi étudié et la cinétique de la photodégradation du PS sur l'hétérojonction Fe₂O₃/WO₃ est présenté dans la **Figure V.19**. Les constantes de vitesse de réaction apparentes ont été déterminées par une méthode non linéaire. Cette méthode a été résolue selon la technique d'ajustement des moindres carrés [228]. L'ajustement de nos données expérimentales a été réalisé à l'aide d'un fichier Excel aimablement fourni par le professeur Gábor Lente à <http://lente.ttk.pte.hu/KinetFit.html>.

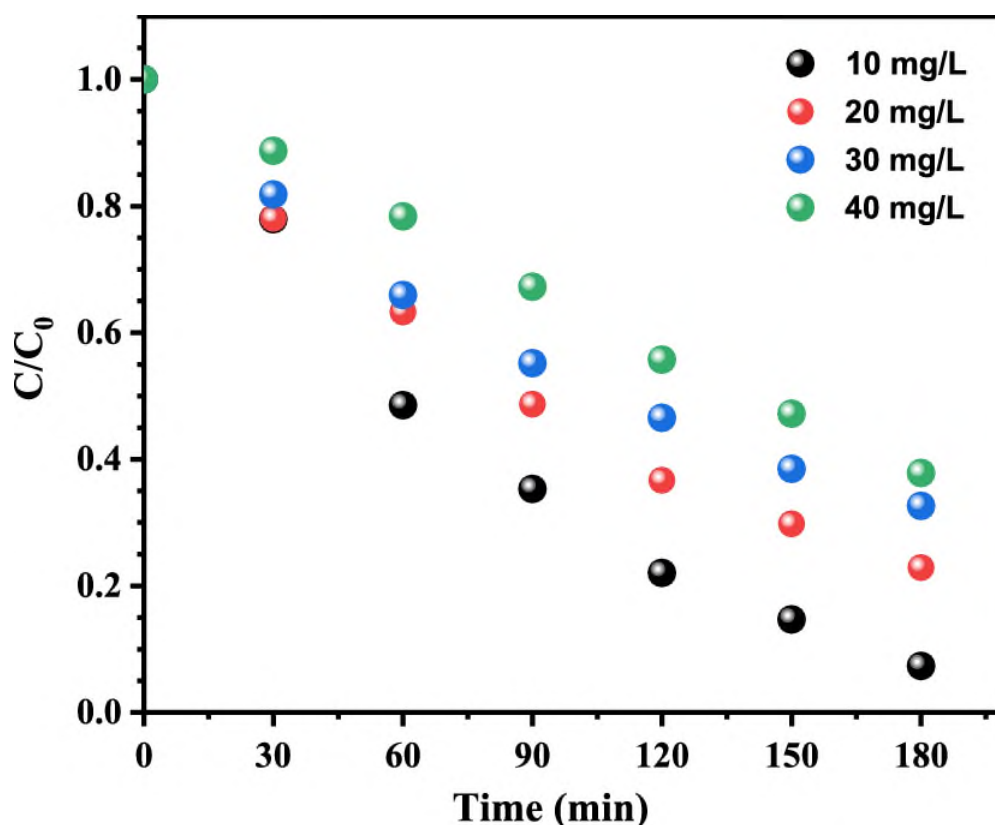


Figure V.19 : Cinétique de la photodégradation du PS à différentes concentrations (pH = 8, T = 25°C, dose de catalyseur : 1 mg/1 mL).

La forme intégrée de l'équation de Langmuir-Hinshelwood (Equation V.14) a été utilisée pour ajuster les données cinétiques expérimentales obtenues pour différentes concentrations de PS C (10 - 40 mg/L) :

$$C = C_0 e^{(-k_{app} t)} \quad (V.14)$$

Les paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique du PS obtenus par ajustement non linéaire des moindres carrés sont présentés dans le **Tableau V.8**.

Tableau V.8 : Paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique du PS pour différentes concentrations (10-40 mg/L).

PS (mg/L)	Méthode non linéaire		
	k_{app} (min ⁻¹)	Écart-type	R ²
10	0,0132	0,0005	0,9784
20	0,0081	0,0001	0,9988
30	0,0064	0,0001	0,9975
40	0,0050	0,0002	0,9833

L'utilisation de la méthode non linéaire a confirmé la variation exponentielle des courbes pour les différentes concentrations initiales étudiées selon l'Equation V.14. Il est clair que la vitesse de photodégradation la plus rapide est obtenue pour 10 mg/L de PS qui était environ 4 fois supérieure à celle de 40 mg/L (**Tableau V.8**).

La vitesse de dégradation est proportionnelle à la vitesse de récupération des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration de PS, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés) la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration.

V.7 Production d'hydrogène

L'hydrogène est le combustible parfait pour le futur car il est non polluant, économe en énergie et disponible en abondance dans la nature. Si plusieurs technologies peuvent être utilisées pour la production d'hydrogène, seules certaines d'entre elles peuvent être considérées comme respectueuses de l'environnement. Ces dernières années, l'hydrogène solaire généré par la séparation photocatalytique de l'eau a attiré beaucoup d'attention et fait l'objet de recherches étendues en raison de son grand potentiel dans la production d'hydrogène propre et à faible coût. Notre étude donne une synthèse complète du développement de la séparation photocatalytique de l'eau pour la génération de l'hydrogène, en particulier sous rayonnement de lumière visible.

Les tests expérimentaux de la production de l'hydrogène par photocatalyse ont été réalisés à 50°C selon la littérature au niveau du Laboratoire de Stockage et Valorisation des Energies Renouvelables (LSVER) à l'université des sciences et de la technologie Houari-Boumediène (USTHB) [229,230] ; au-dessus de cette température, la perte d'eau par évaporation est

prédominante. Brièvement, la poudre de semi-conducteur (100 mg) a été introduite dans un réacteur Pyrex équipé d'un système de refroidissement. La poudre a été dispersée dans 200 mL de solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et maintenue sous agitation. Avant chaque test, l' O_2 a été purgé par passage de N_2 pendant 30 minutes. Deux lampes de tungstène d'une intensité totale de $29 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont été utilisées comme source de la lumière. Le gaz d'hydrogène a été identifié par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe de marque : PerkinElmer Clarus® 680 GC et le volume d'hydrogène a été quantifié dans un manomètre à eau. Deux types de semi-conducteurs ont été testés à $\text{pH} = 7$ et 12 . Le premier est composé à 100% de Cu_2O et le second est composé d'un mélange de Cu_2O et de TiO_2 dans un rapport de masse (1:1) ; du KOH a été utilisé pour contrôler le pH de la solution.

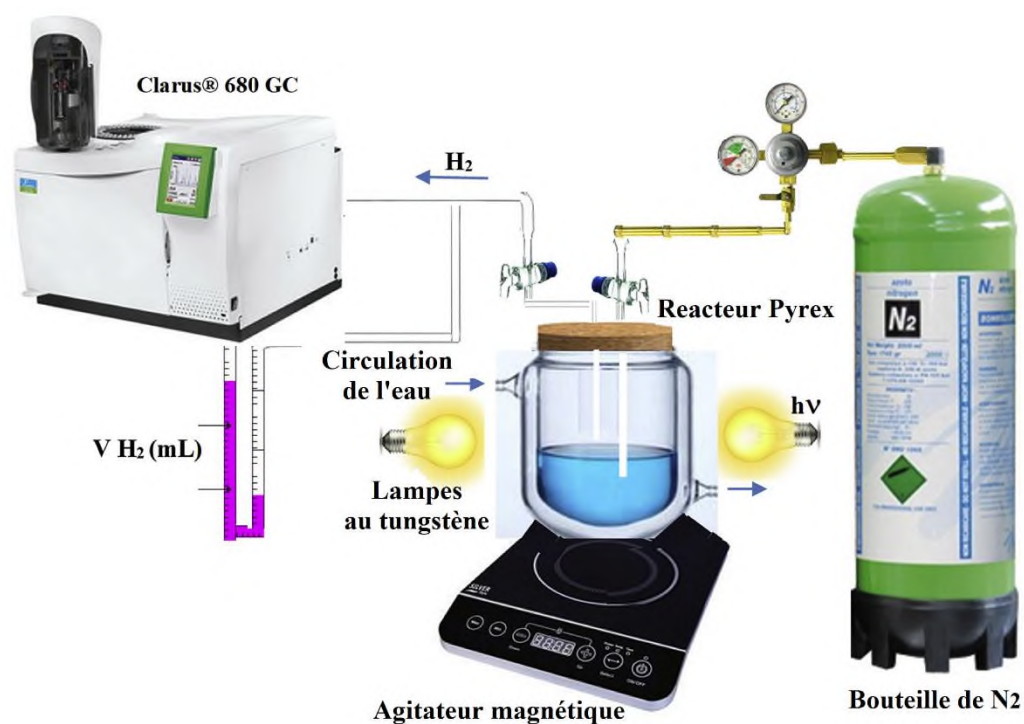


Figure V.20 : Dispositif expérimental permettant la photo-production d'hydrogène.

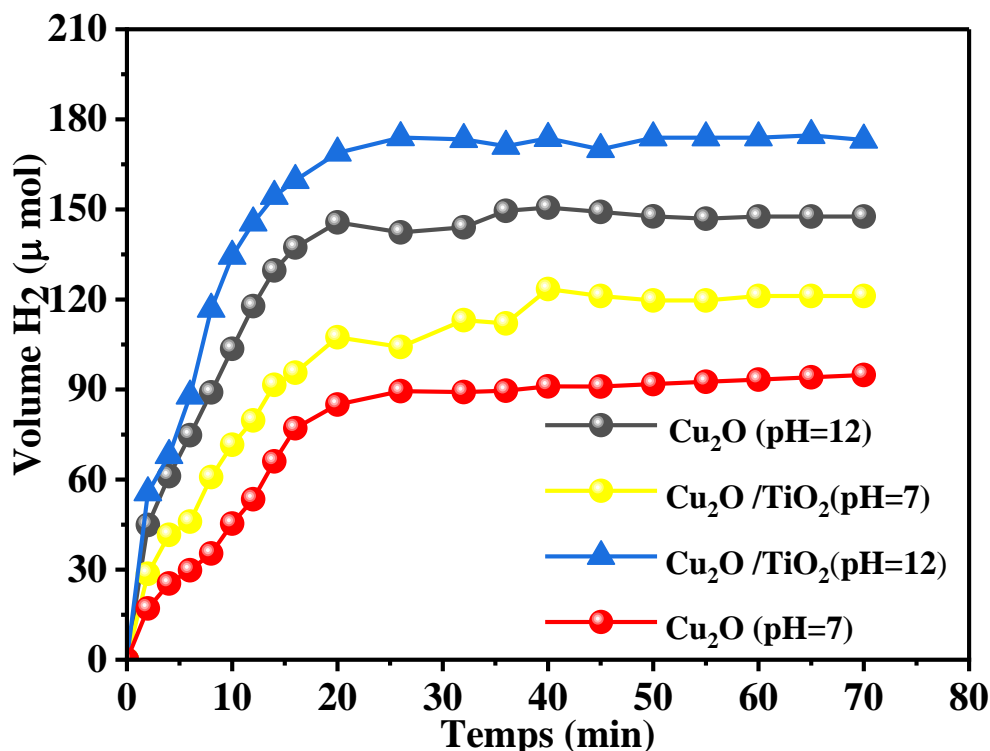


Figure V.21 : Volume de H₂ dégagé en fonction du temps d'éclairage dans un électrolyte Na₂SO₄/Na₂S₂O₃ (0,025 M, pH = 7) et KOH/Na₂S₂O₃ (0,025 M, pH = 12).

Le potentiel/énergie de Cu₂O-BC (-2,06 V) et la petite bande interdite (2,05 eV) devraient permettre une libération spontanée de H₂ sous irradiation de lumière visible. Cependant, l'oxydation de l'eau ne se produit pas sur Cu₂O car la bande de valence (- 0,01 V) se situe en dessous du niveau de potentiel de O₂/H₂O (0,4 V) d'après la littérature [229]. Ainsi, Cu₂O est stabilisé par l'utilisation de S₂O₃⁻² comme agent sacrificiel pour la réaction d'oxydation (Equation V.17) et pour favoriser la séparation des charges. La photoactivité est activée thermiquement et toutes les expériences ont été réalisées à la température optimale de 50°C pour assurer une efficacité maximale. Sous l'effet de la lumière visible, des paires électron/trou (e⁻/h⁺) ont été produites et séparées par le champ électrique de jonction à l'interface Cu₂O/électrolyte. Les électrons et les trous migrent sur les côtés opposés et les réactions électrochimiques suivantes peuvent se produire :



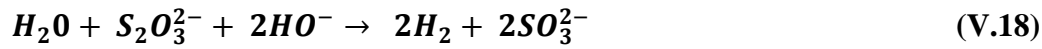
Pôle cathodique



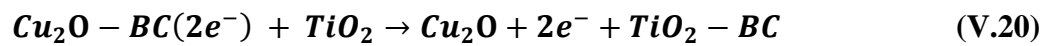
Pôle anodique



La réaction photocatalytique globale est :



Dans la **Figure V.21** et pour les courbes de Cu₂O seul. Le H₂ produit se sature après 20 minutes. La meilleure activité de la réaction de dégagement de l'hydrogène est obtenue à pH = 12, ce qui correspond à un volume de saturation de 147 µmol. Seulement 62 % de ce volume a été produit à pH = 7 (91 µmol) et ceci peut être expliqué par le décalage du potentiel H₂O/H₂ vers la direction anodique qui augmente la flexion de bande, cette dernière ne dépasse pas 0,5 V pour une séparation totale des paires (e⁻/h⁺). Dans le cas des résultats obtenus en utilisant l'hétérojonction Cu₂O/TiO₂, le volume de H₂ produit est supérieur de 15 % de celui obtenu avec le composé Cu₂O seul. De même, après 20 minutes, le volume produit a diminué de 174 µmol à pH = 12 à 146 µmol à pH = 7 (**Figure V.21**). L'augmentation de l'efficacité photocatalytique de production d'hydrogène peut être attribuée à la plus petite différence {Cu₂O-BC - TiO₂-BC} qui augmente la cinétique du transfert des électrons et ainsi une bonne séparation des charges. un plus grand nombre d'électrons et de trous participent à l'oxydoréduction de H₂O selon les réactions suivantes :



Les bonnes performances sont attribuées à la séparation des charges (e⁻/h⁺) par rapport au Cu₂O seul. L'augmentation de l'activité est également due à S₂O₃²⁻, qui réagit avec les trous et protège Cu₂O contre la photocorrosion. REH a lieu principalement à la surface de TiO₂ tandis que l'oxydation de S₂O₃²⁻ se produit sur Cu₂O. L'efficacité quantique (η) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\eta(\%) = 2 V N 100 / 10^{-6} \phi t \quad (V.23)$$

Où V (µmol) est le volume d'hydrogène, N le nombre d'Avogadro, Φ le flux de photons (2.1 10¹⁹ photons/s) et t (s) le temps ; le facteur 2 intervient car REH est un processus à deux électrons. Une efficacité quantique (η) de 0,99 % et un taux de production de 17,3 µ mol g⁻¹

min⁻¹ sont obtenus sous lumière polychromatique. Le volume de H₂ tend à se stabiliser après 30 minutes d'irradiation ; cette saturation est due i) à la réaction de SO₃²⁻ qui peut être réduit de manière compétitive avec la formation de H₂ ; en effet, lorsqu'un produit de réaction n'est pas éliminé de la solution, il peut réagir au pôle opposé du cristallite et une réaction cyclique apparaît conduisant à une régression de la photoactivité et ii) au potentiel de H₂O/H₂ qui se déplace vers la direction cathodique en raison de l'augmentation de PH₂ selon l'équation (V.24) :

$$E_{H_2O/H_2} = E_{H_2O/H_2}^0 + 0.059 \log \frac{1}{P_{H_2}} \quad (V.24)$$

Il est à noter que le barbotage de la suspension Cu₂O/TiO₂ par le gaz inerte N₂ permet de réactiver les sites photoélectrochimiques, en désorbant les molécules H₂, et l'activité initiale a été quasiment restaurée avec un effet de désactivation inférieur à 5%. Le **Tableau V.9** rapporte la comparaison entre notre REH et ceux rapportés dans la littérature pour différents hétérosystèmes.

Tableau V.9 : Photocatalyseurs à hétérojonctions rapportés dans la littérature pour le dégagement d'hydrogène.

Type d'hétérosystème	Production d'hydrogène (μmol g ⁻¹ min ⁻¹)	Références
Cu ₂ O/TiO ₂	17,3	Nos résultats
Pr ₂ NiO ₄ /SnO ₂	24,3	[229]
ZnFe ₂ O ₄ /SrTiO ₃	9,2	[231]
Bi ₂ S ₃ /TiO ₂	2,9	[232]
CuFeO ₂ /SnO ₂	2,6	[233]

Conclusion générale

Conclusion générale

Le procédé de traitements des colorants organiques par photocatalyse sous irradiations solaire a reçu ces derniers temps beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau. Ce procédé est propre et utilise une énergie renouvelable et disponible durant toute l'année pour un pays comme l'Algérie. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la photocatalyse hétérogène pour la dégradation de deux colorants organiques (Rhodamine B et Ponceau S) par la synthèse de quelques semi-conducteurs tels que : Cu_2O , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnFe LDH, ZnCr LDH, et la production d'hydrogène.

Cu_2O est préparé avec succès par la méthode de co-précipitation afin de l'utiliser pour préparer l'hétérostructure p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-TiO}_2$ par une méthode de mélange physique facile. La diffraction des rayons X confirme la formation d'une phase cubique de cuprite avec le groupe spatial Pn-3m et la phase anatase du TiO_2 . L'image MEB de Cu_2O confirme la formation d'un grand nombre de nanocubes. Les différents paramètres physiques et électrochimiques sont utilisés pour établir le diagramme énergétique qui prédit l'activité photocatalytique élevée de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sur une large gamme de pH pour dégrader la Rh-B avec la formation d'espèces réactives de l'oxygène générées par le mécanisme du schéma Z sous irradiation solaire. La dégradation du colorant Rh-B est quasi totale après 120 minutes d'irradiation solaire. La DFT a été utilisée pour prédire et élucider le mécanisme proposé de dégradation de la Rh-B et de ses intermédiaires. Les simulations MD de l'adsorption de la Rh-B à la surface du TiO_2 et du Cu_2O en milieu aqueux ont été réalisées et la valeur de l'énergie de flexion obtenue révèle que la Rh-B est plus spontanément adsorbé à la surface du TiO_2 que du Cu_2O . L'évaluation de la toxicité des intermédiaires dégradés par le logiciel T.E.S.T confirme que ces intermédiaires sont plus respectueux de l'environnement que le Rh-B et que le processus de dégradation de Rh-B par photocatalyse s'accompagne de la formation de sous-produits moins toxiques et d'intermédiaires plus respectueux de l'environnement.

Dans le cas des LDHs, nous avons réussi à construire des photocatalyseurs composites ZnFe LDH/ TiO_2 et ZnCr LDH/ TiO_2 via une approche de synthèse simple. L'analyse du mécanisme de formation et les résultats de caractérisation indiquent que la combinaison de LDH et de TiO_2 pourrait améliorer efficacement le transfert de charge interfaciale et restreindre la recombinaison électron-trou, améliorant ainsi considérablement l'activité photocatalytique pour la dégradation de Rh-B. Le ZnFe LDH(75%)/ TiO_2 qui donne le meilleur taux de dégradation de la Rh-B surtout à pH = 10.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ a été préparé et testée pour la dégradation du Ponceau S, un colorant dangereux, sous irradiation solaire. Une capacité de dégradation élevée en 180 min a été obtenue dans les conditions optimisées (PS 10 mg/L, pH = 8, T = 25°C, dose de catalyseur 1 mg/mL). La formation d'une hétérojonction de type II explique cette activité photocatalytique, significativement supérieure à celle des oxydes Fe_2O_3 et WO_3 seuls. Les caractérisations photo-électrochimiques de Fe_2O_3 et WO_3 nous ont permis de prédire la réaction de photo-réduction sous excitation solaire grâce au diagramme d'énergie de transfert de charge. La réutilisabilité et la photostabilité de l'hétérostructure telle que préparée confirment la photoactivité du $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ pour la dégradation des colorants PS. Le modèle L-H a été utilisé pour décrire la cinétique de l'oxydation photocatalytique du PS, la dégradation obéit à une cinétique de pseudo-premier ordre avec une constante apparente de 0.013 min^{-1} , correspondant à une demi-vie photocatalytique de 50 minutes.

Concernant la troisième partie production d'hydrogène a été réalisée avec succès sur le nouvel hétérosystème $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Les caractérisations du photocourant et de Mott-Schottky indiquent une conductivité de type p Cu_2O due à l'insertion d'oxygène. La position de la bande de conduction prédit une évolution spontanée de H_2 sous la lumière visible. Le processus photoélectrochimique, rapporté pour la première fois, est limité par la faible mobilité des électrons et la faible séparation des charges (e^-/h^+) due à la recombinaison des électrons et des trous. L'amélioration de l'évolution de l'hydrogène a été obtenue par la construction de la nouvelle hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. La combinaison de TiO_2 facilite le transfert des électrons du sensibilisateur Cu_2O vers le TiO_2 -CB. Un rendement quantique de 0.99 % avec un taux de production de $17.3 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ont été obtenus.

Perspectives

Perspectives

Sur la base des travaux que nous avons déjà réalisés et en tenant compte sur les résultats obtenus, nous allons lancer plusieurs lignes de recherche dans lesquelles nous aborderons :

- Utilisation de la méthode sol-gel pour la synthèse des semi-conducteurs au lieu de la méthode de coprécipitation.
- Remplacement de TiO_2 dans les hétérostructures LDH par le Cu_2O et lancer une nouvelle étude photocatalytique sur la dégradation de la Rh-B.
- Analyses par HPLC et COT pour connaître les molécules des sous-produits de dégradation. Amélioration des performances du catalyseur pour un type de polluant donné comme d'autres colorants.
- La production d'hydrogène avec d'autres hétérojonctions ou des LDHs.
- Etude théorique par simulation de dynamiques moléculaires et le test de la toxicité pour comprendre l'affinité, adsorption et le mécanisme de dégradation des polluants

Références

Références

- [1] V. Gokulanathan, K. Arun, P. Priyadharshini, Fresh and hardened properties of five non-potable water mixed and cured concrete: A comprehensive review, *Constr Build Mater.* 309 (2021) 125089. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125089>.
- [2] T. Hussain, A. Wahab, A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing, *J Clean Prod.* 198 (2018) 806–819. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.07.051>.
- [3] R. Singh, R. Kumar, The suitability of water scarcity indicators to the Indian context, *Water Secur.* 14 (2021) 100097. <https://doi.org/10.1016/J.WASEC.2021.100097>.
- [4] J.M. Rosa, A.M.F. Fileti, E.B. Tambourgi, J.C.C. Santana, Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet / Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis, *J Clean Prod.* 90 (2015) 60–65. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.11.043>.
- [5] H.R. Dihom, M.M. Al-Shaibani, R.M.S. Radin Mohamed, A.A. Al-Gheethi, A. Sharma, M.H. bin Khamidun, Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review, *Journal of Water Process Engineering.* 47 (2022) 102705. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102705>.
- [6] J.A. Oyetade, R.L. Machunda, A. Hilonga, Photocatalytic degradation of azo dyes in textile wastewater by Polyaniline composite catalyst-a review, *Sci Afr.* 17 (2022) e01305. <https://doi.org/10.1016/J.SCIAF.2022.E01305>.
- [7] Inamuddin, M.I. Ahamed, E. Lichtfouse, eds., *Water Pollution and Remediation: Photocatalysis*, Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54723-3>.
- [8] S. Homaeigohar, Water treatment with new nanomaterials, *Water (Switzerland).* 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/w12051507>.
- [9] A. Boretti, L. Rosa, Reassessing the projections of the World Water Development Report, *NPJ Clean Water.* 2 (2019) 15. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>.
- [10] S. Ahuja, Overview: Water Reclamation and Sustainability, *Water Reclamation and Sustainability.* (2014) 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00001-8>.
- [11] V.A. Tzanakakis, N. v. Paranychianakis, A.N. Angelakis, Water Supply and Water Scarcity, *Water (Basel).* 12 (2020) 2347. <https://doi.org/10.3390/w12092347>.
- [12] J.S. Albert, G. Destouni, S.M. Duke-Sylvester, A.E. Magurran, T. Oberdorff, R.E. Reis, K.O. Winemiller, W.J. Ripple, Scientists' warning to humanity on the freshwater biodiversity crisis, *Ambio.* 50 (2021) 85–94. <https://doi.org/10.1007/s13280-020-01318-8>.
- [13] A. Escoz-Roldán, J. Gutiérrez-Pérez, P. Meira-Cartea, Water and Climate Change, Two Key Objectives in the Agenda 2030: Assessment of Climate Literacy Levels and Social

- Representations in Academics from Three Climate Contexts, *Water* (Basel). 12 (2019) 92. <https://doi.org/10.3390/w12010092>.
- [14] H.E. Muga, J.R. Mihelcic, Sustainability of wastewater treatment technologies, *J Environ Manage.* 88 (2008) 437–447. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.03.008>.
- [15] A. Sonune, R. Ghate, Developments in wastewater treatment methods, *Desalination.* 167 (2004) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.113>.
- [16] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M.J. Iqbal, M. Hussain, A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method, *Environmental Science and Pollution Research.* 28 (2021) 9050–9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>.
- [17] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr Pollut Rep.* 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- [18] S. Loo, L. Vásquez, A. Athanassiou, D. Fragouli, Polymeric Hydrogels—A Promising Platform in Enhancing Water Security for a Sustainable Future, *Adv Mater Interfaces.* 8 (2021) 2100580. <https://doi.org/10.1002/admi.202100580>.
- [19] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *Int J Hyg Environ Health.* 214 (2011) 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.
- [20] P.L. McCarty, J. Bae, J. Kim, Domestic Wastewater Treatment as a Net Energy Producer—Can This be Achieved?, *Environ Sci Technol.* 45 (2011) 7100–7106. <https://doi.org/10.1021/es2014264>.
- [21] W. Li, B. Mu, Y. Yang, Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology, *Bioresour Technol.* 277 (2019) 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.002>.
- [22] G. Oron, C. Campos, L. Gillerman, M. Salgot, Wastewater treatment, renovation and reuse for agricultural irrigation in small communities, *Agric Water Manag.* 38 (1999) 223–234. [https://doi.org/10.1016/S0378-3774\(98\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3774(98)00066-3).
- [23] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination.* 280 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [24] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ Chem Lett.* 17 (2019) 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [25] J.C. Crittenden, R.P.S. Suri, D.L. Perram, D.W. Hand, Decontamination of water using adsorption and photocatalysis, *Water Res.* 31 (1997) 411–418. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00258-8).
- [26] K. Paździor, L. Bilińska, S. Ledakowicz, A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal.* 376 (2019) 120597. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>.

- [27] V. Melinte, L. Stroea, A.L. Chibac-Scutaru, Polymer Nanocomposites for Photocatalytic Applications, *Catalysts*. 9 (2019) 986. <https://doi.org/10.3390/catal9120986>.
- [28] J. Ge, Y. Zhang, Y.-J. Heo, S.-J. Park, Advanced Design and Synthesis of Composite Photocatalysts for the Remediation of Wastewater: A Review, *Catalysts*. 9 (2019) 122. <https://doi.org/10.3390/catal9020122>.
- [29] R. Ameta, S. Benjamin, A. Ameta, S.C. Ameta, Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review, *Materials Science Forum*. 734 (2012) 247–272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>.
- [30] H.L. Tan, F.F. Abdi, Y.H. Ng, Heterogeneous photocatalysts: an overview of classic and modern approaches for optical, electronic, and charge dynamics evaluation, *Chem Soc Rev*. 48 (2019) 1255–1271. <https://doi.org/10.1039/C8CS00882E>.
- [31] S.H.S. Chan, T. Yeong Wu, J.C. Juan, C.Y. Teh, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 86 (2011) 1130–1158. <https://doi.org/10.1002/jctb.2636>.
- [32] P. v. Kamat, Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles, *J Phys Chem B*. 106 (2002) 7729–7744. <https://doi.org/10.1021/jp0209289>.
- [33] A. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*. 3 (2013) 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.
- [34] A. FUJISHIMA, K. HONDA, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [35] S. Horikoshi, N. Serpone, Can the photocatalyst TiO₂ be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects, *Catal Today*. 340 (2020) 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.020>.
- [36] Ashcroft_Mermin, (n.d.).
- [37] F. Petronella, A. Truppi, C. Ingrosso, T. Placido, M. Striccoli, M.L. Curri, A. Agostiano, R. Comparelli, Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants, *Catal Today*. 281 (2017) 85–100. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.048>.
- [38] H. Bouyarmane, C. el Bekkali, J. Labrag, I. Es-saidi, O. Bouhnik, H. Abdelmoumen, A. Laghzizil, J.M. Nunzi, D. Robert, Photocatalytic degradation of emerging antibiotic pollutants in waters by TiO₂/Hydroxyapatite nanocomposite materials, *Surfaces and Interfaces*. 24 (2021) 101155. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101155>.
- [39] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 24 (2015) 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>.
- [40] Y. Nosaka, A. Nosaka, Introduction to Photocatalysis, The Royal Society of Chemistry, 2016.

- [41] R. Sukanya Devi, B. Dhurai, S. Sundaresan, A. Selvakumar, Advanced Oxidation Processes (AOP)—Effective Innovative Treatment Methods to Degrade Textile Dye Effluent, in: 2021: pp. 173–203. https://doi.org/10.1007/978-981-16-0065-4_7.
- [42] J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, R. Portela, eds., Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Springer London, London, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9>.
- [43] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology. (2018) 135–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- [44] Z.H. Jabbar, B.H. Graimed, Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study, Journal of Water Process Engineering. 47 (2022) 102671. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102671>.
- [45] Z. Liu, Y. Yu, X. Zhu, J. Fang, W. Xu, X. Hu, R. Li, L. Yao, J. Qin, Z. Fang, Semiconductor heterojunctions for photocatalytic hydrogen production and Cr(VI) Reduction: A review, Mater Res Bull. 147 (2022) 111636. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2021.111636>.
- [46] Z. Xia, R. Yu, H. Yang, B. Luo, Y. Huang, D. Li, J. Shi, D. Xu, Novel 2D Zn-porphyrin metal organic frameworks revired CdS for photocatalysis of hydrogen production, Int J Hydrogen Energy. 47 (2022) 13340–13350. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.02.087>.
- [47] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 253–278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>.
- [48] M. Muscetta, S. al Jitan, G. Palmisano, R. Andreozzi, R. Marotta, S. Cimino, I. di Somma, Visible light – driven photocatalytic hydrogen production using Cu₂O/TiO₂ composites prepared by facile mechanochemical synthesis, J Environ Chem Eng. 10 (2022) 107735. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107735>.
- [49] S.Y. Toledo-Camacho, A. Rey, M.I. Maldonado, J. Llorca, S. Contreras, F. Medina, Photocatalytic hydrogen production from water-methanol and -glycerol mixtures using Pd/TiO₂(-WO₃) catalysts and validation in a solar pilot plant, Int J Hydrogen Energy. 46 (2021) 36152–36166. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.141>.
- [50] M.A. Gondal, A. Hameed, Z.H. Yamani, A. Suwaiyan, Laser induced photo-catalytic oxidation/splitting of water over α -Fe₂O₃, WO₃, TiO₂ and NiO catalysts: activity comparison, Chem Phys Lett. 385 (2004) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.066>.
- [51] Q. Wu, Q. Bu, S. Li, Y. Lin, X. Zou, D. Wang, T. Xie, Enhanced interface charge transfer via n-n WO₃/Ti-Fe₂O₃ heterojunction formation for water splitting, J Alloys Compd. 803 (2019) 1105–1111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.371>.
- [52] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal Today. 53 (1999) 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).

- [53] B.J. Eggleton, M.J. Steel, C.G. Poulton, Preface, 110 (2022) xiii–xviii. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(22\)00041-2](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(22)00041-2).
- [54] M.R. Alfaro-Cruz, I. Juárez-Ramírez, L.M. Torres-Martínez, Recent strategies for improving semiconductor performance on green photocatalysis processes, *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds: Volume 2: Synthesis at the Macroscale and Nanoscale*. (2021) 565–592. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822446-5.00025-3>.
- [55] J.S. Galsin, Semiconductors, *Solid State Physics*. (2019) 299–319. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817103-5.00014-1>.
- [56] Y.M. Poplavko, Semiconductors, *Electronic Materials*. (2019) 409–508. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815780-0.00008-6>.
- [57] Y. Chen, L. Zhao, P.-A. Chen, Y. Li, J. Guo, Y. Liu, X. Qiu, J. Xia, K. Chen, H. Chen, X. Lu, L. Jiang, L. Liao, T.-Q. Nguyen, Y. Hu, Selective doping of a single ambipolar organic semiconductor to obtain P- and N-type semiconductors, *Matter*. 5 (2022) 2882–2897. <https://doi.org/10.1016/J.MATT.2022.05.037>.
- [58] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem Rev*. 95 (1995) 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [59] N. Rahimi, R.A. Pax, E.M.A. Gray, Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications, *Progress in Solid State Chemistry*. 44 (2016) 86–105. <https://doi.org/10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2016.07.002>.
- [60] E.P. Meagher, G.A. Lager, Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature Sample at 425 degrees C, in: 1979.
- [61] D.J. Reidy, J.D. Holmes, M.A. Morris, The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂, *J Eur Ceram Soc*. 26 (2006) 1527–1534. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2005.03.246>.
- [62] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J Mater Sci*. 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [63] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci Rep*. 4 (2015) 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [64] S.-D. Mo, W.Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys Rev B*. 51 (1995) 13023–13032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>.
- [65] A. Beltrán, L. Gracia, J. Andrés, Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs, *J Phys Chem B*. 110 (2006) 23417–23423. <https://doi.org/10.1021/jp0643000>.

- [66] N. Mahdjoub, N. Allen, P. Kelly, V. Vishnyakov, Thermally induced phase and photocatalytic activity evolution of polymorphous titania, *J Photochem Photobiol A Chem.* 210 (2010) 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.01.007>.
- [67] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *J Phys Chem B.* 107 (2003) 4545–4549. <https://doi.org/10.1021/jp0273934>.
- [68] A. FUJISHIMA, X. ZHANG, D. TRYK, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf Sci Rep.* 63 (2008) 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- [69] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 9 (2008) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- [70] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 24 (2015) 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>.
- [71] A. Yamakata, J.J.M. Vequizo, Curious behaviors of photogenerated electrons and holes at the defects on anatase, rutile, and brookite TiO₂ powders: A review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 40 (2019) 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.12.001>.
- [72] M.R.D. Khaki, M.S. Shafeeyan, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, *J Environ Manage.* 198 (2017) 78–94. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>.
- [73] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances, *Appl Catal B.* 244 (2019) 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.
- [74] T. Zhu, W.L. Ong, L. Zhu, G.W. Ho, TiO₂ fibers supported β-FeOOH nanostructures as efficient visible light photocatalyst and room temperature sensor, *Sci Rep.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep10601>.
- [75] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, E. Thimsen, Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction, *Nat Mater.* 10 (2011) 456–461. <https://doi.org/10.1038/nmat3017>.
- [76] Y. Yu, W.Y. Huang, F.P. Du, L.-L. Ma, Synthesis and Characteristic of Cuprous Oxide Nano-Whiskers with Photocatalytic Activity under Visible Light, *Materials Science Forum.* 475–479 (2005) 3531–3534. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.3531>.
- [77] Y. Yue, P. Zhang, W. Wang, Y. Cai, F. Tan, X. Wang, X. Qiao, P.K. Wong, Enhanced dark adsorption and visible-light-driven photocatalytic properties of narrower-band-gap Cu₂S decorated Cu₂O nanocomposites for efficient removal of organic pollutants, *J Hazard Mater.* 384 (2020) 121302. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121302>.

- [78] S. Lou, W. Wang, L. Wang, S. Zhou, In-situ oxidation synthesis of Cu₂O/Ag/AgCl microcubes with enhanced visible-light photocatalytic activity, *J Alloys Compd.* 781 (2019) 508–514. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.12.115>.
- [79] X. Yu, S. Kou, J. Nie, J. Zhang, Y. Wei, J. Niu, B. Yao, Preparation and performance of Cu₂O/TiO₂ nanocomposite thin film and photocatalytic degradation of Rhodamine B, *Water Science and Technology.* 78 (2018) 913–924. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.369>.
- [80] M.A. Ebrahimzadeh, S. Mortazavi-Derazkola, M.A. Zazouli, Eco-friendly green synthesis and characterization of novel Fe₃O₄/SiO₂/Cu₂O–Ag nanocomposites using *Crataegus pentagyna* fruit extract for photocatalytic degradation of organic contaminants, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 30 (2019) 10994–11004. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01440-8>.
- [81] G.R. Surikanti, P. Bajaj, M. v. Sunkara, g-C₃N₄-Mediated Synthesis of Cu₂O To Obtain Porous Composites with Improved Visible Light Photocatalytic Degradation of Organic Dyes, *ACS Omega.* 4 (2019) 17301–17316. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02031>.
- [82] D. Zhang, J. Yang, J. Wang, J. Yang, G. Qiao, Construction of Cu₂O-reduced graphene oxide composites with enhanced photoelectric and photocatalytic properties, *Opt Mater (Amst).* 100 (2020) 109612. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2019.109612>.
- [83] A. Kumar, A. Kumar, G. Sharma, A.H. Al-Muhtaseb, M. Naushad, A.A. Ghfar, F.J. Stadler, Quaternary magnetic BiOCl/g-C₃N₄/Cu₂O/Fe₃O₄ nano-junction for visible light and solar powered degradation of sulfamethoxazole from aqueous environment, *Chemical Engineering Journal.* 334 (2018) 462–478. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.10.049>.
- [84] G.-Y. Zhang, Y. Feng, Y.-Y. Xu, D.-Z. Gao, Y.-Q. Sun, Controlled synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods and visible light photocatalytic property, *Mater Res Bull.* 47 (2012) 625–630. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.12.032>.
- [85] C. Charles, N. Martin, M. Devel, J. Ollitrault, A. Billard, Correlation between structural and optical properties of WO₃ thin films sputter deposited by glancing angle deposition, *Thin Solid Films.* 534 (2013) 275–281. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.03.004>.
- [86] J. Wang, E. Khoo, P.S. Lee, J. Ma, Synthesis, Assembly, and Electrochromic Properties of Uniform Crystalline WO₃ Nanorods, *The Journal of Physical Chemistry C.* 112 (2008) 14306–14312. <https://doi.org/10.1021/jp804035r>.
- [87] S. Salmaoui, F. Sediri, N. Gharbi, Characterization of h-WO₃ nanorods synthesized by hydrothermal process, *Polyhedron.* 29 (2010) 1771–1775. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2010.02.025>.
- [88] F. Ghasempour, R. Azimirad, A. Amini, O. Akhavan, Visible light photoinactivation of bacteria by tungsten oxide nanostructures formed on a tungsten foil, *Appl Surf Sci.* 338 (2015) 55–60. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.01.217>.
- [89] F. Deng, X. Pei, Y. Luo, X. Luo, D. Dionysiou, S. Wu, S. Luo, Fabrication of Hierarchically Porous Reduced Graphene Oxide/SnIn₄S₈ Composites by a Low-

- Temperature Co-Precipitation Strategy and Their Excellent Visible-Light Photocatalytic Mineralization Performance, Catalysts. 6 (2016) 113. <https://doi.org/10.3390/catal6080113>.
- [90] S. Sun, W. Wang, S. Zeng, M. Shang, L. Zhang, Preparation of ordered mesoporous Ag/WO₃ and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation, J Hazard Mater. 178 (2010) 427–433. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.01.098>.
- [91] Y. ping CUI, Y. ru SHANG, R. xia SHI, Q. de CHE, J. peng WANG, Pt-decorated NiWO₄/WO₃ heterostructure nanotubes for highly selective sensing of acetone, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 32 (2022) 1981–1993. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65924-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65924-7).
- [92] T.A. Saleh, V.K. Gupta, Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B, J Colloid Interface Sci. 362 (2011) 337–344. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2011.06.081>.
- [93] T. Govindaraj, C. Mahendran, V.S. Manikandan, R. Suresh, One-pot synthesis of tungsten oxide nanostructured for enhanced photocatalytic organic dye degradation, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 31 (2020) 17535–17549. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04309-3>.
- [94] M. Laipan, J. Yu, R. Zhu, J. Zhu, A.T. Smith, H. He, D. O’Hare, L. Sun, Functionalized layered double hydroxides for innovative applications, Mater Horiz. 7 (2020) 715–745. <https://doi.org/10.1039/C9MH01494B>.
- [95] X. Duan, D.G. Evans, eds., Layered Double Hydroxides, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2006. <https://doi.org/10.1007/b100426>.
- [96] G. Arrabito, A. Bonasera, G. Prestopino, A. Orsini, A. Mattoccia, E. Martinelli, B. Pignataro, P. Medaglia, Layered Double Hydroxides: A Toolbox for Chemistry and Biology, Crystals (Basel). 9 (2019) 361. <https://doi.org/10.3390/cryst9070361>.
- [97] J. ho Choy, M. Park, Cationic and Anionic Clays for Biological Applications, Interface Science and Technology. 1 (2004) 403–424. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80049-8](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80049-8).
- [98] L. Mohapatra, K. Parida, A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts, J. Mater. Chem. A. 4 (2016) 10744–10766. <https://doi.org/10.1039/C6TA01668E>.
- [99] U. Costantino, F. Leroux, M. Nocchetti, C. Mousty, LDH in Physical, Chemical, Biochemical, and Life Sciences, Dev Clay Sci. 5 (2013) 765–791. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00026-3>.
- [100] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, Appl Clay Sci. 153 (2018) 172–186. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.12.021>.

- [101] J. Wang, T. Zhang, M. Li, Y. Yang, P. Lu, P. Ning, Q. Wang, Arsenic removal from water/wastewater using layered double hydroxide derived adsorbents, a critical review, *RSC Adv.* 8 (2018) 22694–22709. <https://doi.org/10.1039/C8RA03647K>.
- [102] M. v. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J Solid State Chem.* 269 (2019) 494–506. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2018.10.018>.
- [103] S.S.C. Pushparaj, C. Forano, V. Prevot, A.S. Lipton, G.J. Rees, J. v Hanna, U.G. Nielsen, How the Method of Synthesis Governs the Local and Global Structure of Zinc Aluminum Layered Double Hydroxides, *The Journal of Physical Chemistry C.* 119 (2015) 27695–27707. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09490>.
- [104] C. Forano, F. Bruna, C. Mousty, V. Prevot, Interactions between Biological Cells and Layered Double Hydroxides: Towards Functional Materials, *The Chemical Record.* 18 (2018) 1150–1166. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700102>.
- [105] M. v. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J Solid State Chem.* 269 (2019) 494–506. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2018.10.018>.
- [106] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation, *J Chem Educ.* 84 (2007) 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>.
- [107] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis, *J Power Sources.* 181 (2008) 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.082>.
- [108] H. Gerischer, Electrochemical photo and solar cells principles and some experiments, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 58 (1975) 263–274. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80359-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80359-7).
- [109] L.R. Koenig, A.D. Batista, W. Renzi, H. de Santana, Effects on the emission of different interfaces formed between poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene): electrochemical impedance and photoluminescence spectroscopy studies, *Heliyon.* 8 (2022) e09515. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2022.E09515>.
- [110] H. Langhals, *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.* 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger., *Angewandte Chemie International Edition.* 43 (2004) 5291–5292. <https://doi.org/10.1002/anie.200385122>.
- [111] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. el Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon.* 6 (2020) e03271. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
- [112] W.N. Almeida Guerra, J.M. Teixeira Santos, L.R. Raddi de Araujo, Decolorization and mineralization of reactive dyes by a photocatalytic process using ZnO and UV radiation, *Water Science and Technology.* 66 (2012) 158–164. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.154>.

- [113] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, *Science of The Total Environment*. 717 (2020) 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
- [114] F. Costantino, A. Armirotti, R. Carzino, L. Gavioli, A. Athanassiou, D. Fragouli, In situ formation of SnO₂ nanoparticles on cellulose acetate fibrous membranes for the photocatalytic degradation of organic dyes, *J Photochem Photobiol A Chem*. 398 (2020) 112599. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112599>.
- [115] G. Hyun, S.-H. Cho, J. Park, K. Kim, C. Ahn, A.P. Tiwari, I.-D. Kim, S. Jeon, 3D ordered carbon/SnO₂ hybrid nanostructures for energy storage applications, *Electrochim Acta*. 288 (2018) 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.064>.
- [116] E.M. Saggiaro, A.S. Oliveira, T. Pavesi, C.G. Maia, L.F.V. Ferreira, J.C. Moreira, Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes, *Molecules*. 16 (2011) 10370–10386. <https://doi.org/10.3390/molecules161210370>.
- [117] M. Beija, C.A.M. Afonso, J.M.G. Martinho, Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2410–2433. <https://doi.org/10.1039/B901612K>.
- [118] A. Bafana, S.S. Devi, T. Chakrabarti, Azo dyes: past, present and the future, *Environmental Reviews*. 19 (2011) 350–371. <https://doi.org/10.1139/a11-018>.
- [119] X.-C. Jin, G.-Q. Liu, Z.-H. Xu, W.-Y. Tao, Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6, *Appl Microbiol Biotechnol*. 74 (2007) 239–243. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0658-1>.
- [120] S. v. Bannur, S. v. Kulgod, S.S. Metkar, S.K. Mahajan, J.K. Sainis, Protein Determination by Ponceau S Using Digital Color Image Analysis of Protein Spots on Nitrocellulose Membranes, *Anal Biochem*. 267 (1999) 382–389. <https://doi.org/10.1006/abio.1998.3020>.
- [121] R.C. Meena, R.B. Pachwarya, V.K. Meena, S. Arya, Degradation of Textile Dyes Ponceau-S and Sudan IV Using Recently Developed Photocatalyst, Immobilized Resin Dowex-11, *Am J Environ Sci*. 5 (2009) 444–450. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2009.444.450>.
- [122] B.N. Patil, D.B. Naik, V.S. Shrivastava, Photocatalytic degradation of hazardous Ponceau-S dye from industrial wastewater using nanosized niobium pentoxide with carbon, *Desalination*. 269 (2011) 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.014>.
- [123] S.D. Marathe, V.S. Shrivastava, Removal of hazardous Ponceau S dye from industrial wastewater using nano-sized ZnO, *Desalination Water Treat*. 54 (2015) 2036–2040. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.896293>.
- [124] I.F. Cruz, C. Freire, J.P. Araújo, C. Pereira, A.M. Pereira, Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future, in: *Magnetic Nanostructured Materials*, Elsevier, 2018: pp. 59–116. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00003-6>.

- [125] L. jie ZHANG, M. sheng CUI, H. WANG, Y. ke HOU, S. lei CHEN, Z. zhe ZHAI, Z. qi LONG, Y. qi ZHANG, Effects of co-precipitation temperature on structure and properties of La and Y doped cerium zirconium mixed oxides, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 32 (2022) 618–628. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65820-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65820-5).
- [126] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S.R. Youngren-Ortiz, M.B. Chougule, R.K. Tekade, Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development, *Basic Fundamentals of Drug Delivery*. (2019) 369–400. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>.
- [127] M. Omid, A. Fatehinya, M. Farahani, Z. Akbari, S. Shahmoradi, F. Yazdian, M. Tahriri, K. Moharamzadeh, L. Tayebi, D. Vashae, Characterization of biomaterials, *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*. (2017) 97–115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100961-1.00007-4>.
- [128] H.C. del Castillo, D. Strivay*, Chapter 3. X-Ray Methods, in: *Analytical Archaeometry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2012: pp. 59–113. <https://doi.org/10.1039/9781849732741-00059>.
- [129] K. Sen, S. Chattoraj, A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics study, *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*. (2021) 93–125. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00005-1>.
- [130] R.M. Amir, F.M. Anjum, M.I. Khan, M.R. Khan, I. Pasha, M. Nadeem, Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for the identification of wheat varieties, *J Food Sci Technol*. 50 (2013) 1018–1023. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0424-y>.
- [131] G. Jozanikohan, M.N. Abarghoeei, The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in a clastic reservoir, *J Pet Explor Prod Technol*. 12 (2022) 2093–2106. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01449-y>.
- [132] A.H. Kamal, S.F. El-Malla, S.F. Hammad, H.A. Kamal, A REVIEW ON UV SPECTROPHOTOMETRIC METHODS FOR SIMULTANEOUS MULTICOMPONENT ANALYSIS, in: 2016.
- [133] J. Yu, H. Wang, J. Zhan, W. Huang, Review of recent UV–Vis and infrared spectroscopy researches on wine detection and discrimination, *Appl Spectrosc Rev*. 53 (2018) 65–86. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1352511>.
- [134] S.J. DANIELSON, THIN-FILM IMMUNOASSAYS, *Immunoassay*. (1996) 505–535. <https://doi.org/10.1016/B978-012214730-2/50023-6>.
- [135] R. Alcaraz de la Osa, I. Iparragirre, D. Ortiz, J.M. Saiz, The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy, *ChemTexts*. 6 (2019) 2. <https://doi.org/10.1007/s40828-019-0097-0>.
- [136] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, M. Miki-Yoshida, Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods, *Materials Research*. 19 (2016) 33–38. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0612>.

- [137] F.J. Bauer, P.A.B. Braeuer, S. Aßmann, M.A. Thiele, F.J.T. Huber, S. Will, Characterisation of the transition type in optical band gap analysis of in-flame soot, *Combust Flame*. (2022) 111986. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2022.111986>.
- [138] P.R. Jubu, O.S. Obaseki, A. Nathan-Abutu, F.K. Yam, Y. Yusof, M.B. Ochang, Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV-vis optical diffuse reflectance data, *Results in Optics*. 9 (2022) 100273. <https://doi.org/10.1016/J.RIO.2022.100273>.
- [139] S. Palchoudhury, M. Baalousha, J.R. Lead, Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials, *Frontiers of Nanoscience*. 8 (2015) 153–181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099948-7.00005-1>.
- [140] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S.M. Sajadi, Z. Issaabadi, Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications, *Interface Science and Technology*. 28 (2019) 199–322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>.
- [141] E.N. Bakatula, D. Richard, C.M. Neculita, G.J. Zagury, Determination of point of zero charge of natural organic materials, *Environmental Science and Pollution Research*. 25 (2018) 7823–7833. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>.
- [142] Biovia, MODULES TUTORIALS, n.d.
- [143] J. Sun, R.C. Remsing, Y. Zhang, Z. Sun, A. Ruzsinszky, H. Peng, Z. Yang, A. Paul, U. Waghmare, X. Wu, M.L. Klein, J.P. Perdew, Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional, *Nat Chem*. 8 (2016) 831–836. <https://doi.org/10.1038/nchem.2535>.
- [144] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. (1993) 799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>.
- [145] D. Glossman-Mitnik, Computational Study of the Chemical Reactivity Properties of the Rhodamine B Molecule, *Procedia Comput Sci*. 18 (2013) 816–825. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2013.05.246>.
- [146] J.S. Murray, P. Politzer, The electrostatic potential: an overview, *WIREs Computational Molecular Science*. 1 (2011) 153–163. <https://doi.org/10.1002/wcms.19>.
- [147] Per. Sjoberg, Peter. Politzer, Use of the electrostatic potential at the molecular surface to interpret and predict nucleophilic processes, *J Phys Chem*. 94 (1990) 3959–3961. <https://doi.org/10.1021/j100373a017>.
- [148] X. Dong, H. Liu, Z. Chen, Molecular dynamic simulation for hybrid enhanced oil recovery processes, *Developments in Petroleum Science*. 73 (2021) 207–228. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823954-4.00003-5>.
- [149] B.R. Brooks, C.L. Brooks, A.D. Mackerell, L. Nilsson, R.J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caflisch, L. Caves, Q. Cui, A.R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V.

- Ovchinnikov, E. Paci, R.W. Pastor, C.B. Post, J.Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R.M. Venable, H.L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D.M. York, M. Karplus, CHARMM: The biomolecular simulation program, *J Comput Chem.* 30 (2009) 1545–1614. <https://doi.org/10.1002/jcc.21287>.
- [150] Étude des mécanismes du craquage thermique par simulation dynamique moléculaire de géopolymères organiques avec un champ de force réactif (ReaxFF), n.d. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752984> (accessed March 29, 2018).
- [151] DEVELOPERS GUIDE BIOVIA WORKBOOK SDK 2016, n.d.
- [152] H. Sun, COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J Phys Chem B.* 102 (1998) 7338–7364. <https://doi.org/10.1021/jp980939v>.
- [153] Martin, Todd, User's Guide for T. E. S. T. (Toxicity Estimation Software Tool) Version 5.1 A Java Application to Estimate Toxicities and Physical Properties from Molecular Structure, 2020. <https://www.epa.gov/chemical-research/toxicity-estimation-software-tool-test>.
- [154] S. Beggel, I. Werner, R.E. Connon, J.P. Geist, Impacts of the phenylpyrazole insecticide fipronil on larval fish: Time-series gene transcription responses in fathead minnow (*Pimephales promelas*) following short-term exposure, *Science of The Total Environment.* 426 (2012) 160–165. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.04.005>.
- [155] J. Crago, R. Klaper, A mixture of an environmentally realistic concentration of a phthalate and herbicide reduces testosterone in male fathead minnow (*Pimephales promelas*) through a novel mechanism of action, *Aquatic Toxicology.* 110–111 (2012) 74–83. <https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2011.12.021>.
- [156] OCDE (2018), LIGNE DIRECTRICE DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES PROPOSITION DE MISE À JOUR DE LA LD 414, Étude de la toxicité pour le développement prénatal, 2018. <http://www.oecd.org/fr/conditionsdutilisation>.
- [157] <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/understanding-reach>, (n.d.).
- [158] R. Dhilip Kumar, K. Sreevani, G. Radhika, V. Sethuraman, V. Shanmugavalli, S. Nagarani, S. Balachandran, M. Kumar, One-Pot synthesis of CuO-Cu₂O nanoscrubbers for high-performance pseudo-supercapacitors applications, *Materials Science and Engineering: B.* 281 (2022) 115755. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2022.115755>.
- [159] M. Muscetta, S. al Jitan, G. Palmisano, R. Andreozzi, R. Marotta, S. Cimino, I. di Somma, Visible light – driven photocatalytic hydrogen production using Cu₂O/TiO₂ composites prepared by facile mechanochemical synthesis, *J Environ Chem Eng.* 10 (2022) 107735. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107735>.
- [160] T. Taher, N.R. Palapa, R. Mohadi, A. Lesbani, Thermal reconstruction properties of ZnFe LDH prepared by facile hydrothermal route, in: AIP Conf Proc, American Institute of Physics Inc., 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0007984>.

- [161] L. el Mersly, E.M. el Mouchtari, E.M. Moujahid, C. Forano, M. el Haddad, S. Briche, A. Alaoui Tahiri, S. Rafqah, ZnCr-LDHs with dual adsorption and photocatalysis capability for the removal of acid orange 7 dye in aqueous solution, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 6 (2021) 118–126. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2020.08.002>.
- [162] K.A. Mohammed, S.A. Abdulridha, E.H. Aljbory, A.H.O. Alkhayatt, R.S. Zabibah, A.J. Alrubaie, S.K. Rady, S.H. Kizar, S.S. Hariz, M.J. Kadhem, Capping agent effect on optical properties of Fe₂O₃ nanoparticles, *Mater Today Proc.* 56 (2022) 2010–2015. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.11.346>.
- [163] J.D. Muñoz-Bolaños, J.E. Rodríguez-Páez, WO₃ mono-nanocrystals: Synthesis, characterization and evaluation of their electrical behavior in oxygen and acetone atmospheres, *Materials Science and Engineering: B*. 274 (2021) 115472. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2021.115472>.
- [164] D. Xue, F. Zong, J. Zhang, X. Lin, Q. Li, Synthesis of Fe₂O₃/WO₃ nanocomposites with enhanced sensing performance to acetone, *Chem Phys Lett.* 716 (2019) 61–68. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2018.12.016>.
- [165] M. Shukla, S. Pal, I. Sinha, Ionic Liquid Functionalized Cu₂O nanoparticles, *J Mol Struct.* 1262 (2022) 132961. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2022.132961>.
- [166] P. Sirajudheen, S. Meenakshi, Encapsulation of Zn–Fe layered double hydroxide on activated carbon and its liveness in tuning anionic and rhoda dyes through adsorption mechanism, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering.* 15 (2020) e2479. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/apj.2479>.
- [167] W. Fei, Y. Song, N. Li, D. Chen, Q. Xu, H. Li, J. He, J. Lu, Fabrication of visible-light-active ZnO/ZnFe-LDH heterojunction on Ni foam for pollutants removal with enhanced photoelectrocatalytic performance, *Solar Energy.* 188 (2019) 593–602. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2019.06.037>.
- [168] O. Rahmanian, S. Amini, M. Dinari, Preparation of zinc/iron layered double hydroxide intercalated by citrate anion for capturing Lead (II) from aqueous solution, *J Mol Liq.* 256 (2018) 9–15. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.02.018>.
- [169] N.K. Gupta, M. Saifuddin, S. Kim, K.S. Kim, Microscopic, spectroscopic, and experimental approach towards understanding the phosphate adsorption onto Zn–Fe layered double hydroxide, *J Mol Liq.* 297 (2020) 111935. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.111935>.
- [170] C. Busetto, G. del Piero, G. Manara, F. Trifirò, A. Vaccari, Catalysts for low-temperature methanol synthesis. Preparation of Cu□Zn□Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors, *J Catal.* 85 (1984) 260–266. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90130-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90130-1).
- [171] A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, A. Bouguelia, Physical and photo-electrochemical characterizations of α-Fe₂O₃. Application for hydrogen production, *Int J Hydrogen Energy.* 34 (2009) 4268–4274. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2009.03.044>.

- [172] U. Opara Krašovec, A. Šurca Vuk, B. Orel, IR Spectroscopic studies of charged–discharged crystalline WO₃ films, *Electrochim Acta*. 46 (2001) 1921–1929. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00361-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00361-9).
- [173] S. Nayak, L. Mohapatra, K. Parida, Visible light-driven novel g-C₃N₄/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction, *J Mater Chem A Mater*. 3 (2015) 18622–18635. <https://doi.org/10.1039/C5TA05002B>.
- [174] S. Mallakpour, M. Dinari, Novel bionanocomposites of poly(vinyl alcohol) and modified chiral layered double hydroxides: Synthesis, properties and a morphological study, *Prog Org Coat*. 77 (2014) 583–589. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2013.11.021>.
- [175] M. Dinari, S. Mallakpour, Ultrasound-assisted one-pot preparation of organo-modified nano-sized layered double hydroxide and its nanocomposites with polyvinylpyrrolidone, *Journal of Polymer Research*. 21 (2014) 350. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0350-y>.
- [176] H. Lahmar, M. Benamira, L. Messaadia, M. Hamdi, I. Avramova, M. Trari, Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd₂CuO₄, *J Alloys Compd*. 816 (2020) 152629. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152629>.
- [177] H. Lahmar, M. Benamira, S. Douafer, F.Z. Akika, M. Hamdi, I. Avramova, M. Trari, Photocatalytic degradation of crystal violet dye on the novel CuCr₂O₄/SnO₂ hetero-system under sunlight, *Optik (Stuttg)*. 219 (2020) 165042. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165042>.
- [178] J.L. Xochihua Juan, C. Solis Maldonado, R.A. Luna Sánchez, O.J. Enciso Díaz, M.R. Rojas Ronquillo, L. Sandoval-Rangel, N. Pineda Aguilar, N.A. Ramos Delgado, D.X. Martínez-Vargas, TiO₂ doped with europium (Eu): Synthesis, characterization and catalytic performance on pesticide degradation under solar irradiation, *Catal Today*. 394–396 (2022) 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.024>.
- [179] S. Lv, Y. Wang, Y. Zhou, Q. Liu, C. Song, D. Wang, Oxygen vacancy stimulated direct Z-scheme of mesoporous Cu₂O/TiO₂ for enhanced photocatalytic hydrogen production from water and seawater, *J Alloys Compd*. 868 (2021) 159144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159144>.
- [180] F. Bayat, S. Sheibani, Enhancement of photocatalytic activity of CuO-Cu₂O heterostructures through the controlled content of Cu₂O, *Mater Res Bull*. 145 (2022) 111561. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111561>.
- [181] K.M. Parida, L. Mohapatra, Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes, *Chemical Engineering Journal*. 179 (2012) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.070>.
- [182] P.Y. Motlagh, A. Khataee, A. Hassani, T. Sadeghi Rad, ZnFe-LDH/GO nanocomposite coated on the glass support as a highly efficient catalyst for visible light photodegradation of an emerging pollutant, *J Mol Liq*. 302 (2020) 112532. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112532>.

- [183] Y. Fu, F. Ning, S. Xu, H. An, M. Shao, M. Wei, Terbium doped ZnCr-layered double hydroxides with largely enhanced visible light photocatalytic performance, *J Mater Chem A Mater.* 4 (2016) 3907–3913. <https://doi.org/10.1039/C5TA10093C>.
- [184] A. Abdi, M. Trari, Investigation on photoelectrochemical and pseudo-capacitance properties of the non-stoichiometric hematite α -Fe₂O₃ elaborated by sol-gel, *Electrochim Acta.* 111 (2013) 869–875. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.08.076>.
- [185] W. Ketir, M. Trari, Y. Bessekhoud, Visible light induced HCl splitting over the hetero-system p-CuCrO₂/n-WO₃, *Renew Energy.* 69 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2014.03.021>.
- [186] S. Kiamouche, L. Messaadia, H. Lahmar, G. Rekhila, M. Trari, M. Benamira, Enhanced photocatalytic degradation of Ponceau S Red dye on the novel hetero-system Fe₂O₃/WO₃ under solar light irradiation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02313-8>.
- [187] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour Technol.* 77 (2001) 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8).
- [188] I. Larson, C.J. Drummond, D.Y.C. Chan, F. Grieser, Direct force measurements between titanium dioxide surfaces, *J Am Chem Soc.* 115 (1993) 11885–11890. <https://doi.org/10.1021/ja00078a029>.
- [189] V. Cohen-Yaniv, N. Narkis, R. Armon, Photocatalytic inactivation of *Flavobacterium* and *E. coli* in water by a continuous stirred tank reactor (CSTR) fed with suspended/immobilised TiO₂ medium, *Water Science and Technology.* 58 (2008) 247–252. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.664>.
- [190] J. Akter, K.P. Sapkota, M.A. Hanif, M.A. Islam, H.G. Abbas, J.R. Hahn, Kinetically controlled selective synthesis of Cu₂O and CuO nanoparticles toward enhanced degradation of methylene blue using ultraviolet and sun light, *Mater Sci Semicond Process.* 123 (2021) 105570. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2020.105570>.
- [191] R.K. Mahmoud, M. Taha, A. Zaher, R.M. Amin, Understanding the physicochemical properties of Zn–Fe LDH nanostructure as sorbent material for removing of anionic and cationic dyes mixture, *Sci Rep.* 11 (2021) 21365. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00437-w>.
- [192] R. Rojas Delgado, M. Arandigoyen Vidaurre, C.P. de Pauli, M.A. Ulibarri, M.J. Avena, Surface-charging behavior of Zn–Cr layered double hydroxide, *J Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 431–441. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.08.045>.
- [193] C.M. Kgoetlana, S.P. Malinga, L.N. Dlamini, Photocatalytic Degradation of Chlorpyrifos with Mn-WO₃/SnS₂ Heterostructure, (n.d.). <https://doi.org/10.3390/catal10060699>.

- [194] R. Gherbi, M. Benamira, Y. Bessekhoud, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of Mg-doped ZnMn₂O₄, *J Alloys Compd.* 851 (2021) 156797. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156797>.
- [195] R. Masmoudi, S. Khettaf, A. Soltani, A. Dibi, L. Messaadia, M. Benamira, Cephalexin degradation initiated by OH radicals: theoretical prediction of the mechanisms and the toxicity of byproducts, *J Mol Model.* 28 (2022) 141. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05121-y>.
- [196] I. Bouatam, H. Lahmar, S. Douafer, A. Bouhala, Y. Azoudj, M. Trari, M. Benamira, Solar photodegradation of Rose Bengal in water on the spinel CaFe₂O₄, *Optik (Stuttg).* 266 (2022) 169635. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169635>.
- [197] M.M. Elmahdy, A. El-Shaer, Structural, optical and dielectric investigations of electrodeposited p-type Cu₂O, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 30 (2019) 19894–19905. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02356-z>.
- [198] S. Kalaiarasi, M. Jose, Dielectric functionalities of anatase phase titanium dioxide nanocrystals synthesized using water-soluble complexes, *Applied Physics A.* 123 (2017) 512. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1121-0>.
- [199] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, S-Scheme Heterojunction Photocatalyst, *Chem.* 6 (2020) 1543–1559. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010>.
- [200] B. Kaushik, S. Yadav, P. Rana, P. Rana, K. Solanki, D. Rawat, R.K. Sharma, Precisely engineered type II ZnO-CuS based heterostructure: A visible light driven photocatalyst for efficient mineralization of organic dyes, *Appl Surf Sci.* 590 (2022) 153053. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153053>.
- [201] M.M. Ibrahim, A. Mezni, H.S. El-Sheshtawy, A.A. Abu Zaid, M. Alsawat, N. El-Shafi, S.I. Ahmed, A.A. Shaltout, M.A. Amin, T. Kumeria, T. Altalhi, Direct Z-scheme of Cu₂O/TiO₂ enhanced self-cleaning, antibacterial activity, and UV protection of cotton fiber under sunlight, *Appl Surf Sci.* 479 (2019) 953–962. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.169>.
- [202] K. Alamelu, B.M. Jaffar Ali, Ag nanoparticle-impregnated sulfonated graphene/TiO₂ composite for the photocatalytic removal of organic pollutants, *Appl Surf Sci.* 512 (2020) 145629. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145629>.
- [203] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, Z. Wang, Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway, *J Hazard Mater.* 162 (2009) 1477–1486. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.047>.
- [204] Y. Wu, L.-H. Kong, R.-F. Shen, X.-J. Guo, W.-T. Ge, W.-J. Zhang, Z.-Y. Dong, X. Yan, Y. Chen, W.-Z. Lang, Highly dispersed and stable Fe species supported on active carbon for enhanced degradation of rhodamine B through peroxy monosulfate activation: Mechanism analysis, response surface modeling and kinetic study, *J Environ Chem Eng.* 10 (2022) 107463. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107463>.
- [205] Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Bouider, S. Abdelaziz, Experimental and theoretical investigations of four amine derivatives as effective corrosion inhibitors for

- mild steel in HCl medium, *RSC Adv.* 10 (2020) 24145–24158. <https://doi.org/10.1039/D0RA03560B>.
- [206] S. Abdelaziz, M. Benamira, L. Messaadia, Y. Boughoues, H. Lahmar, A. Boudjerda, Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of *Arbutus unedo* L. plant: An experimental and computational approach, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 619 (2021) 126496. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126496>.
- [207] C.V. Paz, F. Ung, J. Zárate, J.A. Cortés, Evaluation of surface phenomena involved in photocatalytic degradation of Acid Blue 9 by TiO₂ catalysts of single and mixed phase – A theoretical and experimental study, *Appl Surf Sci.* 508 (2020) 145114. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145114>.
- [208] C. v Paz, S.R. Vásquez, N. Flores, L. García, J.L. Rico, Reactive sites influence in PMMA oligomers reactivity: a DFT study, *Mater Res Express.* 5 (2018) 015314. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa679>.
- [209] X. Shi, P. Hong, H. Huang, D. Yang, K. Zhang, J. He, Y. Li, Z. Wu, C. Xie, J. Liu, L. Kong, Enhanced peroxydisulfate activation by hierarchical porous Fe₃O₄/Co₃S₄ nanosheets for efficient elimination of rhodamine B: Mechanisms, degradation pathways and toxicological analysis, *J Colloid Interface Sci.* 610 (2022) 751–765. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.118>.
- [210] M. el Alouani, S. Alehyen, H. el Hadki, H. Saufi, A. Elhalil, O.K. Kabbaj, M. Taibi, Synergetic influence between adsorption and photodegradation of Rhodamine B using synthesized fly ash based inorganic polymer, *Surfaces and Interfaces.* 24 (2021) 101136. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101136>.
- [211] L. Zhang, Y. Meng, H. Shen, J. Li, C. Yang, B. Xie, S. Xia, Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂O₃@LDHs S–scheme heterojunction: Performance, kinetics and mechanism, *Appl Surf Sci.* 567 (2021) 150760. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150760>.
- [212] C.V. Paz, F. Ung, J. Zárate, J.A. Cortés, Evaluation of surface phenomena involved in photocatalytic degradation of Acid Blue 9 by TiO₂ catalysts of single and mixed phase – A theoretical and experimental study, *Appl Surf Sci.* 508 (2020) 145114. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145114>.
- [213] Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Ribouh, Adsorption and corrosion inhibition performance of some environmental friendly organic inhibitors for mild steel in HCl solution via experimental and theoretical study, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 593 (2020) 124610. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124610>.
- [214] M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO₂–Zn–Al LDH based photocatalysts, *Advanced Powder Technology.* 25 (2014) 1624–1633. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2014.05.015>.
- [215] O. Fawzi Suleiman Khasawneh, P. Palaniandy, Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review, *Environ Technol Innov.* 21 (2021) 101230. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101230>.

- [216] J. Fu, Q. Xu, J. Low, C. Jiang, J. Yu, Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst, *Appl Catal B*. 243 (2019) 556–565. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.011>.
- [217] R. Brahim, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem Bi₂S₃/TiO₂, *Catal Today*. 122 (2007) 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.030>.
- [218] W. Ketir, M. Trari, Y. Bessekhoud, Visible light induced HCl splitting over the heterosystem p-CuCrO₂/n-WO₃, *Renew Energy*. 69 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.021>.
- [219] A.J. Cowan, C.J. Barnett, S.R. Pendlebury, M. Barroso, K. Sivula, M. Grätzel, J.R. Durrant, D.R. Klug, Activation Energies for the Rate-Limiting Step in Water Photooxidation by Nanostructured α-Fe₂O₃ and TiO₂, *J Am Chem Soc*. 133 (2011) 10134–10140. <https://doi.org/10.1021/ja200800t>.
- [220] R.A. Lunt, A.J. Jackson, A. Walsh, Dielectric response of Fe₂O₃ crystals and thin films, *Chem Phys Lett*. 586 (2013) 67–69. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.09.023>.
- [221] M.M. El-Nahass, H.A.M. Ali, M. Saadeldin, M. Zaghllol, AC conductivity and dielectric properties of bulk tungsten trioxide (WO₃), *Physica B Condens Matter*. 407 (2012) 4453–4457. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.07.043>.
- [222] M. Golshan, B. Kakavandi, M. Ahmadi, M. Azizi, Photocatalytic activation of peroxy monosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway, *J Hazard Mater*. 359 (2018) 325–337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.069>.
- [223] R. Gherbi, M. Benamira, Y. Bessekhoud, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of Mg-doped ZnMn₂O₄, *J Alloys Compd*. 851 (2021) 156797. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156797>.
- [224] R. Masmoudi, S. Khettaf, A. Soltani, A. Dibi, L. Messaadia, M. Benamira, Cephalexin degradation initiated by OH radicals: theoretical prediction of the mechanisms and the toxicity of byproducts, *J Mol Model*. 28 (2022) 141. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05121-y>.
- [225] M. Benamira, N. Doufar, H. Lahmar, Preparation of ZrO₂-Fe₂O₃ Nanoparticles and Their Application as Photocatalyst for Water Depollution and Hydrogen Production, in: 2021: pp. 11–18. https://doi.org/10.1007/978-981-15-6595-3_2.
- [226] H. Yang, A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms, *Mater Res Bull*. 142 (2021) 111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>.
- [227] A.K. Sinha, M. Pradhan, S. Sarkar, T. Pal, Large-Scale Solid-State Synthesis of Sn-SnO₂ Nanoparticles from Layered SnO by Sunlight: a Material for Dye Degradation in Water by Photocatalytic Reaction, *Environ Sci Technol*. 47 (2013) 2339–2345. <https://doi.org/10.1021/es303413q>.

- [228] G. Lente, Facts and alternative facts in chemical kinetics: remarks about the kinetic use of activities, termolecular processes, and linearization techniques, *Curr Opin Chem Eng.* 21 (2018) 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.03.007>.
- [229] M. Benamira, H. Lahmar, L. Messaadia, G. Rekhila, F.Z. Akika, M. Himrane, M. Trari, Hydrogen production on the new hetero-system Pr₂NiO₄/SnO₂ under visible light irradiation, *Int J Hydrogen Energy.* 45 (2020) 1719–1728. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.11.064>.
- [230] H. Lahmar, M. Benamira, L. Messaadia, K. Telmani, A. Bouhala, M. Trari, Photocatalytic Evolution of Hydrogen on CuFe₂O₄, in: 2021: pp. 129–136. https://doi.org/10.1007/978-981-15-6595-3_18.
- [231] S. Boumaza, A. Boudjemaa, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari, Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system ZnFe₂O₄/SrTiO₃, *Appl Energy.* 87 (2010) 2230–2236. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2009.12.016>.
- [232] R. Brahim, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem Bi₂S₃/TiO₂, *Catal Today.* 122 (2007) 62–65. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2007.01.030>.
- [233] X.D. Zhou, J.W. Templeton, Z. Nie, H. Chen, J.W. Stevenson, L.R. Pederson, Electrochemical performance and stability of the cathode for solid oxide fuel cells: V. high performance and stable Pr₂NiO₄ as the cathode for solid oxide fuel cells, *Electrochim Acta.* 71 (2012) 44–49. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.03.067>.

Annexes

Protocole de détermination de la demande chimique en oxygène (Référence :ISO 15705)

Identification

La demande chimique en oxygène (DCO) est définie comme la quantité d'oxydant qui réagit avec l'échantillon dans des conditions contrôlées. La quantité d'oxydant consommée est exprimée en termes d'équivalent d'oxygène. L'oxydation est réalisée pour les composés organiques et inorganiques de l'échantillon, mais dans la plupart des cas, les composés organiques sont prédominants et présentent un grand intérêt. La DCO est utilisée comme mesure des polluants dans les eaux usées et les eaux naturelles.

Dans la méthodologie DCO, un oxydant fort $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide est utilisé pour la digestion de l'échantillon à $150^\circ C$.

Interférences

La plupart des interférences sont dues à de fortes concentrations de chlorures, qui peuvent être réduites par l'ajout de $HgSO_4$.

Réactifs

A- Solution de digestion

- 1- 1.0216 g de $K_2Cr_2O_7$ (séché) dans 50ml de dH_2O puis
- 2- Ajouter 16.7ml de H_2SO_4 conc, ajouter 3.33g $HgSO_4$
- 3- Dissoudre, refroidir, diluer à 100 ml avec dH_2O

B- Acide sulfurique - réactif au sulfate d'argent

5,5 $Ag_2SO_4 \rightarrow 1$ kg H_2SO_4

C- Étalon frais d'hydrogénophthalate de potassium (KHP)

- Ecraser, sécher (KHP), dans un four à $120^\circ C$ pendant 1 heure.
- Dissoudre 425 mg de KHP dans du dH_2O , diluer à 500 ml de dH_2O .
- Maintenant, la concentration est de 1000 mg O_2/L .

Procédure

1- Pour les réactifs de l'expérience, utilisez ces proportions, remplissez le tube à bouchon vissé COD avec les quantités indiquées

Utiliser des tubes de 16*100 mm avec vis en téflon, bouchons, Pyrex ($150^\circ C$)

Réceptif de digestion	Echantillon (ml)	Solution de digestion (ml)	Réactif d'acide sulfurique (ml)	Volume final total (ml)
Tubes de culture 16*100mm	2.5	1.5	3.5	7.5

2- Préparer la courbe d'étalonnage à partir du réactif KHP

D- Solution de travail étalon

mls de standard de travail. 1000 mg d'O ₂	dH ₂ O	Volume total	Concentration Finale mgO ₂ /L
0	100	100	0
5	95	100	50
10	90	100	100
20	80	100	200
30	70	100	300
50	50	100	500
75	25	100	750
100	0	100	1000

- **fermer le tube hermétiquement (vérifier la présence de téflon)
 - Mélangez doucement en inclinant et en mélangeant, vérifiez l'absence de fuites.
 - Placer les tubes dans un bloc chauffant à 150 °C
 - Laisser refluer pendant 2 heures
 - Retirer du bloc de chauffage placer dans une roche, refroidir à température ambiante.
 - * lire à $\lambda=600\text{nm}$ (Cr³⁺), ajuster l'absorbance du zéro pour le blanc de réactif
 - Les échantillons sont faits en double (ou en triple)
- ** Tracez l'absorbance en fonction de la concentration

Concentration										
Absorbance										

Travaux scientifiques

Publications internationales

- **S. Kiamouche**, L. Messaadia, H. Lahmar, G. Rekhila, M. Trari, M. Benamira, Enhanced photocatalytic degradation of Ponceau S Red dye on the novel hetero-system Fe₂O₃/WO₃ under solar light irradiation, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 135 (2022) 3411–3426. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02313-8>.
- L. Messaadia, **S. Kiamouche**, H. Lahmar, R. Masmoudi, H. Boulahbel, M. Trari, M. Benamira, Solar photodegradation of Rhodamine B dye by Cu₂O/TiO₂ heterostructure: experimental and computational studies of degradation and toxicity, J Mol Model. 29 (2023) 38. <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05449-z>.
- D. Abdessemed, **S. Kiamouche**, G. Nezzal, Comparison of the Purifying Performances of Membrane Bioreactor Lab Scale with Activated Sludge Treatment, The Open Environmental Engineering Journal. 2 (2009) 104–108. <https://doi.org/10.2174/1874829500902010104>.

Conférences internationales

- Amélioration de la dégradation photocatalytique du colorant Ponceau S sur le nouvel hétérosystème Fe₂O₃/WO₃ sous irradiation solaire. **S. Kiamouche**, L. Messaadia, M. Benamira. Presented an oral Communication In the 6th International Chemistry Symposium (CIC-6) which is held on 22-24 November 2022 in Batna (Algeria).
- Study the performances of the membrane bioreactor. D. Abdessemed, **S. Kiamouche**, G. Nezzal. *IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reus*, 18-22 October 2010 Istanbul-Turkey, AN-153
- Nitrogen and phosphorus removal at the membrane bioreactor and the conventional activated sludge. D. Abdessemed, **S. Kiamouche**, G. Nezzal. *Conference and Exhibition Desalination for the environment clean water and energy*, April 22–26, 2012 Barcelona International Convention Centre, 37
- Traitement des eaux par un bioréacteur à membrane, modélisation et simulation de la STEP de Sidi-Mérouane. **S. Kiamouche**, M. Bencheikh-Lehocine. La 1^{ère} journée du jeune chercheur, 08 Mai 2014 Constantine-Algérie.

Résumé : La photocatalyse est un procédé utilisé pour décontaminer l'eau et éliminer un large éventail de substances organiques et inorganiques toxiques pour l'homme et nocives pour l'environnement, ainsi que pour produire de l'hydrogène. La photocatalyse a attiré l'attention en raison de son faible coût, de sa non-sélectivité, de son efficacité énergétique et de sa nature respectueuse de l'environnement. Cette technique nécessite des semi-conducteurs très stables.

Dans ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé par différentes techniques des semi-conducteurs tels que TiO_2 , Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, ZnFe LDH , ZnCr LDH , $\text{ZnFe LDH}/\text{TiO}_2$, $\text{ZnCr LDH}/\text{TiO}_2$ pour éliminer la Rhodamine B et Fe_2O_3 , WO_3 et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ pour le Ponceau S. Ces photocatalyseurs ont des activités photocatalytiques importantes sous irradiation solaire pour traiter l'eau issus de l'industrie du textile et de produire l'hydrogène.

Nous avons réalisé des analyses de surface par microscopie électronique à balayage (MEB), une caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), spectrométrie UV-vis, spectroscopie de réflectance diffuse et Brunauer-Emmett-Teller (BET). Nous avons également réalisé des études électrochimiques en déterminant le potentiel de la bande plate et en traçant les courbes de polarisation et d'impédance électrochimique. Enfin, nous avons mené une étude quantique par la DFT, la simulation de dynamiques moléculaires et le test de la toxicité confirmant que les colorants utilisés sont bien dégradés et que les sous-produits ne sont pas nocifs pour la santé et l'environnement. Des essais expérimentaux de production d'hydrogène ont été réalisés.

Mots clés : Photocatalyse, DRX, MEB, hétérojonction, irradiation solaire, Rhodamine B, Ponceau S production d'hydrogène, dynamique moléculaire, toxicité et DFT.

Abstract: Photocatalysis is a process used to decontaminate water and remove a wide range of organic and inorganic substances that are toxic to humans and harmful to the environment, and to produce hydrogen. Photocatalysis has attracted attention because of its low cost, non-selectivity, energy efficiency and environmentally friendly nature. This technique requires very stable semiconductors.

In this work, we synthesised and characterised by different techniques semiconductors such as TiO_2 , Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, ZnFe LDH , ZnCr LDH , $\text{ZnFe LDH}/\text{TiO}_2$, $\text{ZnCr LDH}/\text{TiO}_2$ for Rhodamine B removal and Fe_2O_3 , WO_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ for Ponceau S. These photocatalysts have significant photocatalytic activities under solar irradiation to treat water from the textile industry and to produce hydrogen.

We performed surface analysis by scanning electron microscopy (SEM), structural characterisation by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis spectrometry, diffuse reflectance spectroscopy and Brunauer-Emmett-Teller (BET). We also carried out electrochemical studies by determining the flat-band potential and plotting the polarisation and electrochemical impedance curves. Finally, we conducted a study of DFT quantum parameter analysis, molecular dynamics simulation and toxicity testing confirming that the dyes used are well degraded and that the by-products are not harmful to health and the environment. Experimental tests of hydrogen production have been carried out.

Keywords: Photocatalysis, XRD, SEM, heterojunction, solar irradiation, Rhodamine B, Ponceau S hydrogen production, molecular dynamics, toxicity and DFT

الخلاصة: التحفيز الضوئي هو عملية تستخدم لتطهير المياه وإزالة مجموعة واسعة من المواد العضوية وغير العضوية السامة للإنسان والمضرة بالبيئة، وكذلك لإنتاج الهيدروجين. جذب التحفيز الضوئي الانتباه نظراً لتكلفته المنخفضة وعدم الانتقائية وكفاءة الطاقة وطبيعته الصديقة للبيئة. تتطلب هذه التقنية أنصاف نواقل مستقرة للغاية.

في هذا العمل، قمنا بتصنيع وتمييز تقنيات مختلفة لأشباه الموصلات مثل TiO_2 و Cu_2O / TiO_2 و Cu_2O و ZnCr LDH و ZnFe LDH و $\text{ZnCr LDH} / \text{TiO}_2$ و $\text{ZnFe LDH} / \text{TiO}_2$ لنزع الرودامين B و Fe_2O_3 و WO_3 و $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{WO}_3$ بالنسبة لـ Ponceau S. تتمتع هذه المحفزات الضوئية بأنشطة تحفيز ضوئي كبير تحت الإشعاع الشمسي لمعالجة المياه الناتجة من صناعة النسيج وكذلك إنتاج الهيدروجين.

أجرينا تحليلات السطح عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، والتوصيف الهيكلي حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وقياس الطيف فوق البنفسجي المرئي، والانعكاس المنتشر للتحليل الطيفي و Brunauer-Emmett-Teller (BET) قمنا أيضاً بإجراء دراسات كهروكيميائية من خلال تحديد قدرة الشريط المسطح ورسم منحنيات الاستقطاب والمقاومة الكهروكيميائية. أخيراً، أجرينا دراسة كوانتية بطريقة DFT، وتؤكد محاكاة الديناميات الجزيئية واختبار السمية أن الأصباغ المستخدمة تحللت جيداً وأن المنتجات الثانوية ليست ضارة بالصحة والبيئة. وكذلك تم إجراء اختبارات تجريبية لإنتاج الهيدروجين.

الكلمات الرئيسية: التحفيز الضوئي، XRD، SEM، غير المتجانسة، الإشعاع الشمسي، Rhodamine B، Ponceau S، إنتاج الهيدروجين، الديناميكيات الجزيئية، السمية و DFT.