

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Jijel
Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Département de Chimie



MEMOIRE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des matériaux

Thème

*L'effet de la lumière solaire pour la dégradation
photo-catalytique des colorants en solution aqueuse*

Présenté par :

HANK Meryem

DJAOUI Maroua

Sous la direction de :

Mr. TELMANI Khalid

Soutenue le 19 octobre devant le jury composé de :

Président : LAHMAR Hicham

MCA

Université de Jijel

Examinatrice : KOURAS Soufia

MCB

Université de Jijel

Encadreur : TELMANI Khalid

MAA

Université de Jijel

Année Universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre **Dieu** qui nous permettait à accomplir ce travail.*

Puis nous remercions notre encadreur M' Khalid Telmani pour nous avoir proposé ce sujet, pour ses visions et ses conseils durant tous ce chemin.

Nous tenons à remercier tous les professeurs qui nous ont suivi durant notre cursus scolaire.

Nous remercions toutes les personnes qui nous ont conseillé, guidé, encouragé et aidé.

Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire de recherche de l'université MSBY Jijel

Les nos vifs remerciements vont autant à les membres de jury pour l'honneur qui ont accepté d'évaluer notre modeste travail.

Et enfin, un gros merci pour toutes les Personnes qu'ils nous ont apporté leur soutien et spécialement tous ceux qui nous avons oublié dans nos remerciements.

H.Meryem - D.Maroua

Merci à tous...

DEDICACE

Je dédie ce travail

*A mes très chers parents pour leurs grandes affections, leur soutien et
leur encouragement, tout le long de mes études*

A mes frères et mes sœurs

A tous les membres de ma famille

A tous mes professeurs.

A tous mes collègues

Et amies pour leurs conseils et leur

Soutien précieux

A tous ceux qui me sont chers.

MERYEM.....

DEDICACE

*A mes très chers parents, source de vie, d'amour et d'affection et
aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes
sentiments.*

*A mes chers sœurs, leurs maris ainsi que leurs enfants, source de joie et
de bonheur*

A toute ma famille, source d'espoir et de motivation

*A tous mes amies, source d'optimisme, de plaisir et de rire notamment
Naziha, Amina, Sana, Fatima Zohra, Wissem, Feryel, Imen,
Zineb.....*

A Meryem chère amie avant d'être binôme

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

A vous chers lecteurs

J'exprime ma gratitude...

MAROUA.....

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Etudes bibliographiques	
I- Colorants	3
I-1- Notions sur les colorants	3
I-2- Types des colorants	3
I-2-1- Colorants textiles	3
I-2-2- Colorants alimentaires	5
I-3- Classification des colorants	5
I-3-1- Classification chimique	5
I-3-1-1- Colorants anthraquinoniques	6
I-3-1-2- Colorants indigoïdes	6
I-3-1-3- Colorants xanthènes	6
I-3-1-4- Colorants phtalocyanines	7
I-3-1-5- Colorants nitrés et nitrosés	7
I-3-1-6- Colorants triphénylméthanés	7
I-3-1-7- Colorants azoïques	8
I-3-2- Classification tinctoriale	8
I-3-2-1- Colorants acides ou anioniques	8
I-3-2-2- Colorants basiques ou cationiques	9
I-3-2-3- Colorants de cuve	9
I-3-2-4- Colorants à mordants	10
I-3-2-5- Colorants réactifs	10
I-3-2-6- Colorants dispersés	10
I-3-2-7- Colorants directs (ou substantifs)	10
I-3-2-8- Colorants à complexe métallique	11
I-4- Propriétés physicochimiques du Bleu de méthylène	12
I-5- Toxicité des colorants	12
a- Dangers évidents	12
b- Dangers à long terme	12
I-6- Utilisation des colorants	13
I-7- Impact des colorants sur l'environnement et la santé	13
I-7-1- Eutrophisation	13
I-7-2- Sous-oxygénation	14
I-7-3- Couleur, turbidité, odeur	14
I-7-4- Bioaccumulation	14
I-7-5- Persistance	15
I-7-6- Cancer	15
I-8- Procédés de traitements des eaux colorés	15
I-8-1- Procédés classiques	15
I-8-2- Procédés d'oxydation avancée	17
Chapitre II: Semi – conducteurs	
II-1- Généralités sur les semi- conducteurs	18
II -1-1- Définition d'un semi – conducteur	19
II -1-2- Propriétés d'un semi – conducteur	19
II -2- Différentes types de semi – conducteurs	20
II -2-1- Semi-conducteurs extrinsèques	20
II -2-2- Semi-conducteurs intrinsèques	20
II -3- Bande d'énergie	20
II -4- Gap direct et gap indirect	21
II -5- Spinelles	22

Sommaire

II -5-1-Structure du spinelle	22
II -5-2-Propriétés des spinelles	22
II -5-2-1-Propriétés magnétiques.....	22
II -5-2-2-Propriétés optoélectroniques	23
II -6-Méthode de synthèse des matériaux semi- conducteurs	23
II -6-1-Synthèse par voie sèche	23
II -6-2-Synthèse par voie humide	23
II -6-2-1-Voie Sol-gel.....	23
II -6-2-2-Voie nitrate-citrate.....	24
II -6-2-2-Voie Co-précipitation	25
II -7-Techniques de caractérisation	25
II -7-1-Analyse thermo-gravimétrique	28
II -7-2-Analyse thermique différentielle	28
II -7-3-Diffraction des rayons X.....	28
II -7-4-SpectrophotométrieUV-visible	28
II -7-5-Spectroscopie Infra rouge (IR)	28
Chapitre III: Photocatalyse	
III -8-Généralités sur la photocatalyse	29
III -8-1-Principe de la photocatalyse	29
III -8-2-Catalyseur	30
III -8-3-Sources lumineuses	31
III -8-3-1-Spectre solaire	31
III -8-3-2-Spectre artificielle	31
III -9- Application de la photocatalyse	32
III -10-Procédés photochimiques	32
III -10-1-Photolyse directe	33
III -10-2-Photolyse de H ₂ O ₂ (UV/ H ₂ O ₂)	33
III -10-3-Photolyse de l'ozone	34
III -10-4-Photolyse d'UV-V de l'eau	34
III -10-5-Photocatalyse hétérogène	34
III -10-6-Procédé photo-Fenton.....	35
III -11-Procédés électrochimiques	35
III -11-1-Oxydation anodique.....	35
III -11-2-Procédé électro-Fenton.....	37
III -12-Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalyse	37
III -12-1-Masse du photocatalyseur.....	37
III -12-2-Concentration du polluant	38
III -12-3-Influence du λ	38
III -12-4-Influence de la température	38
III -12-5-Influence de l'intensité lumineuse.....	38
III -12-6-Influence du PH.....	39
III -12-7-Effets des accepteurs d'électrons.....	40
III -12-8-Influence de l'oxygène dissous	40
III -12-9-Influence de la turbidité.....	41
III -13-Avantages de la photocatalyse	41
Chapitre IV: Partie expérimentale	
IV.1-Synthèse des oxydes	42
IV.1.1-Produits chimiques	42
IV.1.2-Préparation des semi-conducteurs et des jonctions	42
IV.1.2.1-Synthèse par voie nitrate	42

Sommaire

IV.1.2.1.1-Synthèse de Bi_2NiO_4	45
IV.1.2.1.2-Synthèse de Pr_2NiO_4	46
IV.2-Préparation des pastilles	44
IV.3-Préparation des électrodes de travail	45
IV.4-Techniques de caractérisations utilisées	49
IV.4.1-Analyses radio cristallographiques	49
IV.4.2-Analyse par spectroscopie infra rouge	49
IV.5-Mesures physiques	50
IV.5.1-Détermination de la bande interdite (E_g)	50
IV.5.1.1-Méthode de la réflectance diffuse	50
IV.6-Caractérisations électrochimiques	50
IV.6.1-Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques	50
IV.6.2-Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)	51
IV.7-Résultats et discussion	53
Conclusion générale	59
Références bibliographiques	60

Liste des symboles

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
DCO	Demande chimique en oxygène	-
DBO	Demande biologique en oxygène	-
POA	Procédé d'oxydation avancée	-
λ	Longueur d'onde	nm
SC	Semi-conducteur	-
BC	Bande de conduction	-
BV	Bande de valence	-
E _g	Energie de la bande interdite (gap)	eV
E _c	Energie de la bande de conduction	eV
E _v	Energie de la bande de valence	eV
ρ	Résistivité	$\Omega.m$
T	Température absolue	K
H	constante de plank	J.s
H _v	L'énergie d'un photon	eV
E _F	L'énergie de fermi intrinsèque	eV
S	Conductivité	S/m
OMT	Oxydes des métaux de transition	-
ATD	Analyse thermique différentielle	-
ATG	Analyse thermo-gravimétrique	-
DRX	Diffraction des rayons X	-
Hkl	Indices de Miller	-
d _{hkl}	Distance interplanaire	-
θ_{hkl}	Angle de Bragg	°

Liste des symboles

D	distance inter-réticulaire	Å
N	Ordre de diffraction	-
UV	Ultra-Violet	-
IR	Infra-Rouge	-
e-	Electron	-
t+	Trou	-
ϵ	coefficient d'absorption molaire	$M^{-1}cm^{-1}$
K	Constante de vitesse	$M^{-1}.S^{-1}$
BDD	Diamant dopé au bore	-
A	Absorbance	-
I_0	l'intensité d'irradiation avant absorption	A
I	l'intensité d'irradiation après absorption	A
A	Coefficient d'absorption	cm^{-1}
L_a	Longueur du chemin suivi par la lumière à travers le milieu	cm
θ	Taux de recouvrement	%
Λ	Paramètre d'occupation	-
R	Vitesse de la réaction	$mV s^{-1}$
C	Concentration de la solution	$Mol. l^{-1}$
MEB	Microscopie électronique à balayage	-
a	Constante d'une maille cubique	Å
BM	Bleu de méthylène	-
V_{fb}	Potentiel de la bande plate	V
F	Constante de Faraday	$Coulomb.mol^{-1}$
ϵ	Permittivité relative du matériau	-
ϵ_0	Permittivité du vide	F/cm

Liste des symboles

C	Capacitance	F / m ² .
K	Constante de Boltzmann.	-
N _A	Densité d'accepteur	site / m-3

Liste des tableaux

Chapitre I: Etudes bibliographiques

<i>Tableau I.1 : Les Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.</i>	<i>4</i>
<i>Tableau I.2 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène. .</i>	<i>11</i>
<i>Tableau I.3 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants.</i>	<i>16</i>
<i>Tableau I.4: Principaux procédés d'oxydation avancés.</i>	<i>17</i>

Chapitre IV: Partie expérimentale

<i>Tableau IV.1: Température de frittage des oxydes utilisés.</i>	<i>45</i>
<i>Tableau IV.2: Conditions expérimentales en mode Mott-Shottky.</i>	<i>49</i>

Liste des figures

Chapitre I: Etudes bibliographiques

Figure I.1 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique (Rouge alizarine).	6
Figure I.2 : Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène).	6
Figure I.3 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	6
Figure I.4 : Structure de phtalocyanine de cuivre.	7
Figure I.5 : Exemple de colorant nitré.	7
Figure I.6 : Exemple d'un colorant triphénylméthane C.I. Basic Green 4.	7
Figure I.7 : Exemple de colorant Azoïque.	8
Figure I.8 : Colorant Acide Orange 7.	8
Figure I.9 : Exemple de colorant cationique : le bleu de méthylène.	9
Figure I.10 : Exemple de colorant de cuve.	9
Figure I.11 : Exemple de colorant à mordant : l'alizarine.	10
Figure I.12 : Exemple des colorants réactifs.	10
Figure I.13 : Exemple de colorant direct.	11
Figure I.14 : Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile.	13

Chapitre II: Semi – conducteurs

Figure II.1: Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau	26
---	----

Chapitre III: Photocatalyse

Figure III.1 : Activation d'un semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite.	30
Figure III.2 : Dégradation électrochimique.	37

Chapitre IV: Partie expérimentale

Figure IV.1: Organigramme de synthèse du spinelle Bi_2NiO_4 par voie nitrate.	43
Figure IV.2 : Organigramme de synthèse du spinelle Pr_2NiO_4 par voie nitrate.	44
Figure IV.3: Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.	46
Figure IV.4: Dispositif de mesures électrochimiques.	48
Figure IV.5: Dispositif spectroscopie d'impédance.	49
Figure IV.6: Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon NiBi_2O_4 et ZnO	50
Figure IV.7: Microscopie électronique à balayage du spinelle NiBi_2O_4	51
Figure IV.8: Spectre de réflectance diffuse de NiBi_2O_4	52
Figure IV.9: Bande interdite directe de NiBi_2O_4	52
Figure IV.10: La variation thermique de la conductivité électrique du NiBi_2O_4	53

Liste des figures

<i>Figure IV.11: La caractéristique Mott Schottky de NiBi_2O_4 tracée dans le travail</i>	53
<i>Figure IV.12: Le diagramme de bande d'énergie de l'hétéro-système $\text{NiBi}_2\text{O}_4 / \text{ZnO} / \text{Dye}$ électrolyte.</i>	54
<i>Figure IV.13: Spectres UV-visible du méthyl Bleu (30 mg / L) à différents moments sur $\text{NiBi}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$</i>	55

Introduction

générale

Introduction générale

L'eau ne peut être considérée comme un simple produit commercial, elle doit être classée comme un patrimoine universel qui doit être protégée, défendue et traitée comme tel. Elle est une ressource vitale pour l'homme, sa survie, sa santé, son alimentation ; elle l'est également pour ses activités agricoles, économiques et la qualité de son environnement en dépend étroitement. Cependant, elle est le réceptacle universel de tout type de pollution [1].

L'humanité se trouve devant une croissance alarmante de la pollution des eaux par des matières organiques diverses, des pesticides, des détergents, des métaux lourds, et autres substances toxiques. Elle voit s'aggraver les difficultés de l'alimentation en eau potable dont l'obtention est une opération de plus en plus onéreuse. Les effets de la pollution des cours d'eau, des lacs, des mers, sont souvent spectaculaires. Les eaux usées quand elles sont en excès, les déchets industriels, les pesticides, les détergents, et autres polluants, détruisent la flore et la faune aquatiques [2].

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie tout en incluant les traitements physicochimiques et biologiques [3].

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [4].

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées [5].

Les POA sont devenus depuis un certain temps une technologie innovatrice dans le traitement des eaux. En effet, par cette technologie, il est possible de minéraliser les polluants organiques récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Le principe de cette méthode repose sur la formation de radicaux hydroxyles [6].

La photocatalyse est également utilisée pour l'élimination et/ou la dégradation des polluants chimiques (pesticides, colorants, composés organiques volatils (COV)...). Ce procédé de désinfection/dépollution est présenté comme une technologie prometteuse avec un spectre d'applications potentielles ou déjà existantes, très large, et qui bénéficie notamment d'une mise en œuvre douce (à température ambiante et pression

Introduction générale

atmosphérique), propre et verte (source d'énergie peu ou pas polluante, absence de produits chimiques oxydants et de rejets polluants), peu coûteuse et aisée [7].

Le but de ce travail est l'étude théorique de la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène sous l'effet de la lumière solaire.

Dans une première étape de notre travail, nous avons en premier lieu présenté une synthèse bibliographique sur les colorants et plus particulièrement les colorants textiles et alimentaires, leurs classifications, leurs aspects toxicologiques, leurs utilisations et leur impact sur l'environnement.

Les procédés de traitements des eaux colorés ont été également abordés succinctement dans cette partie.

Le deuxième chapitre rappellera un aperçu général sur les SC, bande d'énergie et de gap, ainsi que les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisations des spinelles.

Le troisième chapitre présentera un rappel sur la photocatalyse son application et leurs avantages, les paramètres influençant sur l'efficacité des procédés photocatalytiques, ainsi que le phénomène d'adsorption.

Le quatrième chapitre a été effectué pour la discussion d'une part la caractérisation des matériaux préparés et d'autre part leur activité photocatalytique dans la dégradation du colorant bleu de méthylène.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les différentes étapes en présentant les différents résultats de ce travail.

Chapitre I
Etudes
bibliographiques

I- Colorants

Un colorant est une substance chimique ayant la capacité de teindre une fibre ou tout support avec lequel il a une affinité particulière. Les colorants organiques acides et basiques ont une affinité particulièrement développée pour les fibres, ce qui par conséquent explique leur persistance dans l'environnement. En effet, dans le but de prolonger leur durée de vie, les colorants chimiques appliqués et les produits textiles résultant doivent répondre à un certain nombre de critères tels que la résistance à l'abrasion, une stabilité photolytique, la résistance à l'oxydation et aux attaques biologiques [8].

I-1- Notions sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380- 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, groupes d'atomes appelés chromophore; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante dans le tableau 1 d'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [9].

I-2-Types des colorants

I-2-1-Colorants textiles

La classification des colorants textiles repose sur des données chimiques ou technologiques. La classification chimique se base sur la structure des molécules, en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent. En teinture, ce sont les facteurs intervenant au cours du traitement qui conditionnent le choix des colorants et leur mode de classification. Ainsi les colorants acides, selon la classification chimique, sont des composés dont la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides ; les colorants

dispersifs, selon la classification technologique, conviennent pour les fibres peu polaires c'est-à-dire des fibres dont les groupes fonctionnels ne sont pas hydrolysables. Ils sont caractérisés par une cinétique lente du processus de teinture ce qui oblige à opérer à haute température et même sous pression [10].

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

- 1- Le groupement chromophore : Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (Tableau I.1).
- 2- Le groupement auxochrome : Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support (Tableau I.1) [11].

Tableau I.1 : Les Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [11].

Groupements chromophores	Groupement auxochromes
Vinyl (-C=C-)	Amino (-NH ₂)
Azo (-N=N-)	Méthylamino(-NHCH ₃)
Nitroso(-NO ou -N-OH)	Diméthylamino(-N(CH ₃) ₂)
Carbonyl (=C=O)	Hydroxyl(-HO)
Sulphure(>C=S)	Alkoxy(-OR)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Groupements donneurs d'électrons

I-2-2-Colorants alimentaires

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classifier. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est apparue ensuite celle de shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199).

Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines tels que :

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune) [12].

I-3-Classification des colorants

L'utilisation des colorants était indispensable depuis l'apparition de l'être humain, pour la communication et l'expression des besoins et des sentiments. Ces colorants étaient d'origine naturels, de source minérale comme l'hématite, animale comme la cochenille et la seiche ou végétale comme le safran. Avec l'évolution du domaine industriel et la demande accrue de ces produits, le recours aux colorants synthétiques grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels était une nécessité [13].

I-3-1-Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

I-3-1-1-Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de Synthèse bibliographique 16 base de ce type de colorant est l'antraquinone qui présente le chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [14].

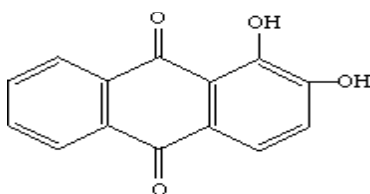


Figure I.1 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique (Rouge alizarine) [14].

I-3-1-2-Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsiles homologues sélénié, soufré, et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [15].

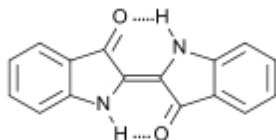


Figure I.2 : Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène) [15].

I-3-1-3-Colorants xanthènes

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont peu utilisés, mais leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien prouvée [16].

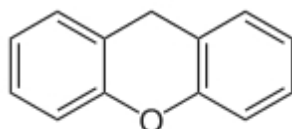


Figure I.3 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène[16].

I-3-1-4-Colorants phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [17].



Figure I.4 : Structure de phtalocyanine de cuivre[17].

I-3-1-5-Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [18].

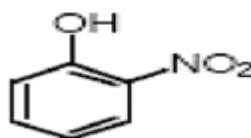


Figure I.5 : Exemple de colorant nitré[18].

I-3-1-6- Colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [19].

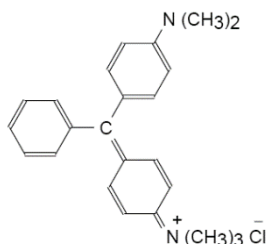


Figure I.6 : Exemple d'un colorant triphénylméthane C.I. Basic Green 4 [19].

I-3-1-7-Colorants azoïques

Sont des composés aromatiques, contenant un groupement azoïque (-N=N-) ou plus (colorant diazoïques, triazoïques, polyazoïques), ces colorants constituent la plus large classe des colorants synthétiques utilisés dans les applications commerciales. Ces derniers, trouvent plusieurs applications dans différents domaines: textile, alimentaire, cosmétique, papetière etc [20].

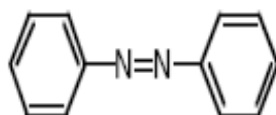


Figure I.7 : Exemple de colorant Azoïque[20].

I-3-2- Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome qui détermine le type de la liaison colorant- substrat.

I-3-2-1-Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [21].

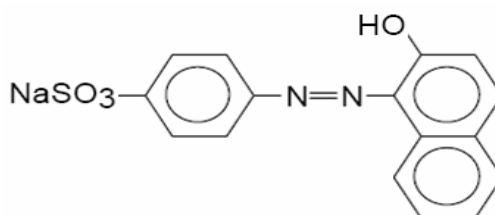


Figure I.8 : Colorant Acide Orange 7[21].

I-3-2-2-Colorants basiques ou cationiques

Ils contiennent un groupe amine quaternaire qui le plus souvent fait partie intégrante de la formule, mais ce n'est pas systématique. Parfois, un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote.

Les colorants cationiques étaient utilisés au départ pour teindre la soie, ils colorent essentiellement les fibres acryliques.

Ils s'utilisent en bain basique, par exemple une solution ammoniacale, et parfois en milieu acide [22].

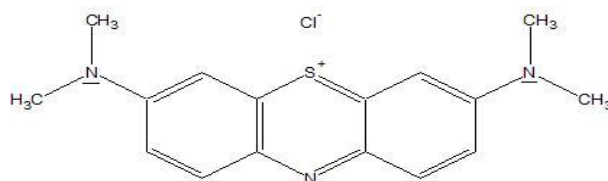


Figure I.9 : Exemple de colorant cationique : le bleu de méthylène [22].

I-3-2-3-Colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation, in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés pour la teinture des articles jean ou denim [23].

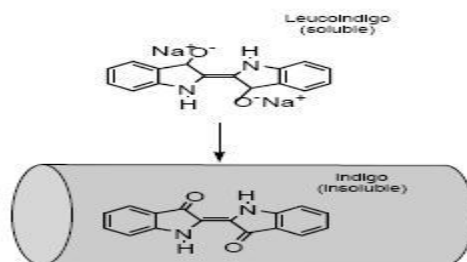


Figure I. 10 : Exemple de colorant de cuve[23].

I-3-2-4-Colorants à mordants

De type acide, ces colorants présentent en plus la propriété particulière de se combiner avec le chrome et certains métaux pour former des complexes insolubles. Du fait que certaines fibres (laine, soie) ont la propriété de retenir énergiquement ces ions métalliques, on obtient par ce moyen des teintures solides.

D'un point de vue chimique, on peut les considérer comme des colorants acides contenant des groupes fonctionnels capables de former des complexes métallifères. Ils ne contiennent pas d'ion métallique dans leur molécule [22].

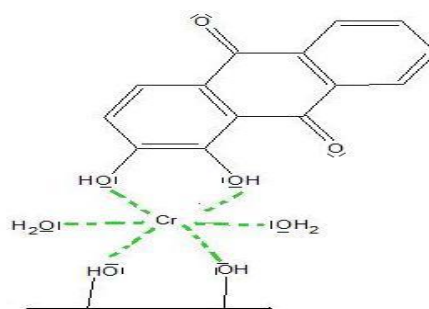


Figure I.11 : Exemple de colorant à mordant : l'alizarine [22].

I-3-2-5-Colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [24].

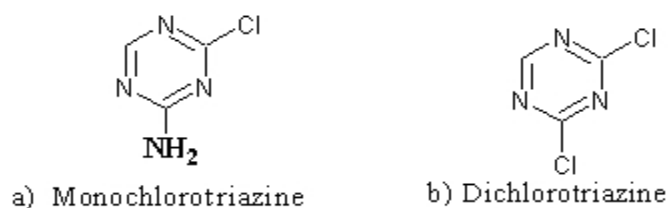


Figure I.12 : Exemple des colorants réactifs[24].

I-3-2-6-Colorants dispersés

Sont très peu solubles dans l'eau et sont appliquées sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, se diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [25].

I-3-2-7-Colorants directs (ou substantifs)

Qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi, le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, Ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins, une faible solidité au mouillé de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins, une faible solidité amouillée [12].

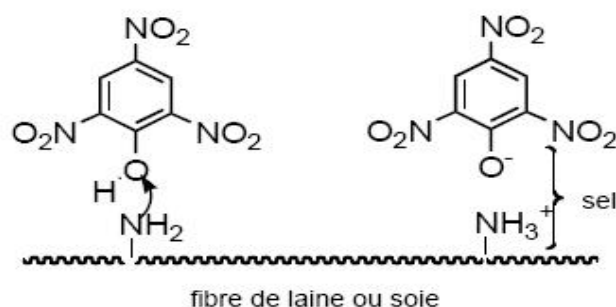


Figure I. 13 : Exemple de colorant direct[26].

I-3-2-8- Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques, ce sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain, d'aluminium ou de fer. Ces sels sont appelés mordant. Un mordant est donc un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée, avant la teinture, la fibre à teindre [24].

I-4-Propriétés physicochimiques du Bleu de méthylène

C'est un dérive de phénothiazine, de nature cationique, il existe sous forme de poudre verte foncée, à divers états d'hydratation : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable.

Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants [27].

Tableau I.2 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène [27].

Propriétés physicochimiques	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire	319 ,85 g/mol

λ_{\max}	665 nm
Structure	

I-5-Toxicité des colorants

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement [26].

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires [19].

a-Dangers évidents

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et d'eaux stagnantes.

b-Dangers à long terme

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [28].

I-6-Utilisation des colorants

Les grands domaines d’application des colorants sont les suivants:

- Dans l’industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire), de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale
- Dans l’industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l’industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l’industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l’industrie des cosmétiques.
- Dans l’industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l’imprimerie (encre, papier) [29].

I-7-Impact des colorants sur l’environnement et la santé

Les problèmes environnementaux associés à la teneur en colorants résiduels dans les eaux usées constituent une préoccupation importante aussi bien pour l’industriel que pour le législateur environnementaliste. Les effets polluants des colorants dans l’environnement aquatique peuvent être toxiques en raison de leur accumulation dans les sédiments, les poissons et d’autres formes de vie aquatique (bioaccumulation) [30].

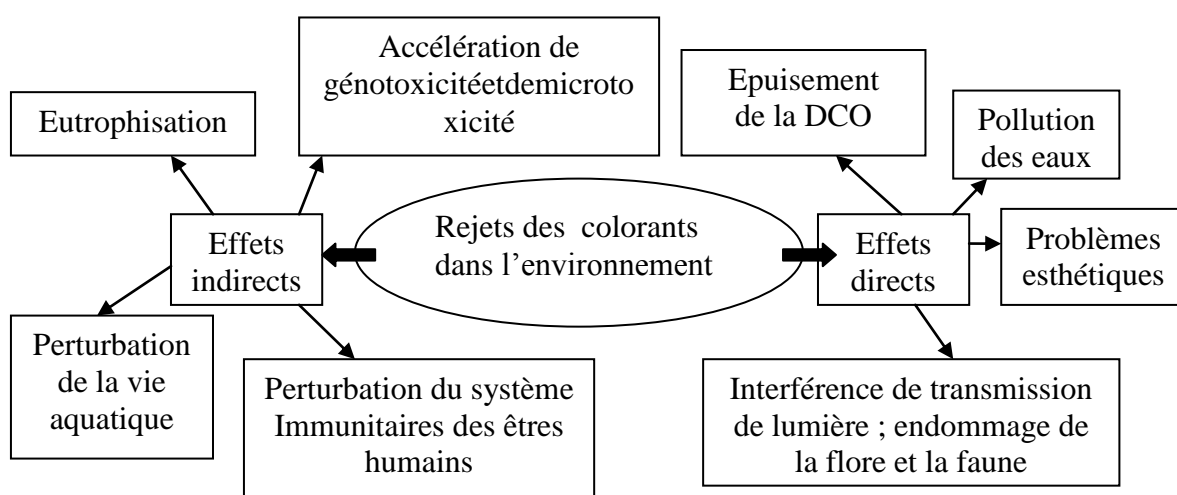


Figure I.14 : Représentation schématique des effets des effluents de l’industrie textile sur l’environnement [20].

I-7-1-Eutrophisation

Sous l’action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante

peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

I-7-2-Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan 1994 estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

I-7-3-Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et coll. 1998 ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [31].

I-7-4-Bioaccumulation

Leur nature synthétique et leur structure essentiellement aromatique expliquent la non-biodégradabilité des colorants. En outre, une fois rejetées dans l'environnement, ces substances génèrent des composés toxiques qui à la base étaient leurs précurseurs. Ce caractère non biodégradable et leur persistance sous plusieurs autres formes auxiliaires justifient la forte accumulation des colorants dans l'écosystème et par conséquent intègrent dans la chaîne alimentaire. Ainsi, un organisme de la chaîne ne disposant pas de mécanismes spécifiques d'élimination du polluant constitue alors un réservoir d'accumulation. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent ainsi exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [32].

I-7-5-Persistence

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

I-7-6-Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [33].

I-8-Procédées de traitements des eaux colorés

I-8-1-Procédées classiques

Les méthodes conventionnelles de traitement utilisées pour la dépollution des eaux usées contenant les polluants organiques sont représentés dans le tableau I.2. Ces dernières s'avèrent inadéquates face aux effluents contenant des polluants récalcitrants, toxiques et non biodégradables. Afin de pallier ce problème d'inefficacité des méthodes classiques [32].

Tableau I.3 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants [33].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Floculation / Coagulation	Chaux, FeCl ₃ , polyélectrolyte	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la Couleur

			-Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé Silice	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et cout de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume - Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boues
Oxydation chimique	Ozone Réactifs de fenton	-Traitements de gros volumes -Diminution nette de la chloration -Décoloration rapide et efficace -Opération simple	-Investissement et cout de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydations inconnus -Cout élevé - Produits d'oxydations inconnus -Formation de sous-produits de chloration
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	-Approprié pour les colorants insolubles -Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques importants -Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

I-8-2-Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée POA sont l'un des groupe de procédés physicochimiques utilisés pour le traitement des eaux polluées qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent aux dernières techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale des polluants organiques en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants. Ces procédés présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions ambiantes de pression et de température ce qui les rend relativement moins chère que d'autres techniques classiques qui nécessite une grande énergie pour réaliser le même travail, sachant qu'il y a des composées non dégradables [34].

Les processus de génération du [•]OH, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques. Les principaux POA fréquemment cités dans la littérature sont mentionnés dans le tableau suivant [35]:

Tableau I.4: Principaux procédés d'oxydation avancés [35].

	Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Phase Homogène	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ Catalyseur/H ₂ O ₂ Catalyseur/O ₃ Oxydation anodique	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /O ₃ /UV Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV solaire
Phase Hétérogène	Sonolyse Support catalytique/H ₂ O ₂ Fe ⁰ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV solaire TiO ₂ /O ₂ /UV

Chapitre II
Semi –
conducteurs

II-1- Généralités sur les semi- conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photocatalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans précédent. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation (II.1) [36]:

$$\lambda(nm) = \frac{1240}{E_g(eV)} \quad \text{II.1}$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

Les matériaux sont caractérisés par deux bandes d'énergies :

- La bande de valence, qui correspond à une bande d'énergie entièrement remplie d'électrons de valence qui ne participent pas à la conduction de l'électricité,
- La bande de conduction, qui est une bande vide et définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.

L'écart d'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est appelée énergie de bande interdite.

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, permettant ainsi le passage du courant électrique.

Il existe deux classes de matériaux selon leur capacité de transfert de la charge à 0 K : les conducteurs et les isolants. Les conducteurs permettent le passage du courant électrique. Dans leur cas, les deux bandes d'énergies se chevauchent. Les isolants ne permettent pas le passage du courant électrique. L'énergie de leur bande interdite est de l'ordre 3,5 à 6 eV.

Une autre classification distingue les isolants qui conduisent l'électricité dès que la température augmente et se comportent donc comme les conducteurs, ce sont les semi-conducteurs. La différence entre un semi-conducteur et un isolant est due à la largeur de la bande interdite. L'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs est inférieure à celle des isolants [37].

II -1- 1-Définition d'un semi – conducteur

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour la fabrication des composants électroniques. Le matériau semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si). Autres matériaux semi-conducteurs : germanium(Ge), arséniure de gallium (AsGa), phosphore d'indium (InP)... Ils sont caractérisés par leur résistivité qui peut varier de $10^{-4}\Omega.m$ à $10^2 \Omega.m$ en fonction de la température (ρ diminue lorsque T augmente) : ils se situent donc entre les conducteurs et les isolants. Les semi-conducteurs ont été découverts au XIXème siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie [38].

II -1- 2-Propriétés d'un semi – conducteur

Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont une large bande interdite (E_g) suffisante pour permettre le processus photocatalytique comme TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , $SrTiO_3$, SnO_2 et Fe_2O_3 . Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber simultanément deux réactifs, qui peuvent être réduits et oxydés par une activation photonique grâce à une absorption efficace ($h\nu \geq E_g$). La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photoinduit vers un substrat adsorbé est gouverné par la position des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Afin de réduire une espèce chimique, la bande de conduction (CB) du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence (VB) du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat [39].

Un matériau semi-conducteur se caractérise par son énergie de gap (E_g) entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) (équation II.2). A l'équilibre, les électrons possèdent une énergie correspondant à des états situés dans la BV et sont dits « liés ». Un photon incident, dont l'énergie $h\nu$ est supérieure à l'énergie de gap E_g du matériau, peut permettre le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On considère alors que l'électron ayant rejoint la bande de conduction est excité, et qu'il laisse un trou (équivalent à une lacune électronique) dans la bande de valence. Ainsi, des photons dont l'énergie lumineuse est supérieure à E_g peuvent promouvoir des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [40].

$$E_g = E_{BC} - E_{BV} \quad \text{II.2}$$

E_{BC} : énergie de la bande de conduction.

E_{BV} : énergie de la bande de valence.

II -2- Différentes types de semi – conducteurs

Dans un semi-conducteur, ils existent deux types de conceptions : la conduction par électrons et la conduction par trous. Si dans un cristal certaines liaisons entre atomes sont rompues, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens du champ [41].

II -2- 1-Semi-conducteurs extrinsèques

La technique du dopage augmente, selon la nature des atomes introduits, la densité des porteurs de charge à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P [42].

II -2- 2-Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur pur, régulier et sans défauts structurels est dit intrinsèque. Son comportement électrique est déterminé par la structure du matériau et ne dépend que de la température. Il présente les caractéristiques suivantes:

- Les porteurs de charge (électrons et trous) sont créés par les défauts et par excitation thermique des électrons de valence.
- Le nombre d'électrons dans la bande de conduction et celui des trous dans la bande de valence sont égaux.
- Le niveau de Fermi intrinsèque E_F est localisé au voisinage du milieu de la bande interdite [43].

II -3- Bande d'énergie

Si on considère un solide qui consiste en la combinaison d'un très grand nombre d'atomes et en vertu du principe d'exclusion de Pauli, tous les niveaux d'énergie devraient être différents. En conséquence il serait difficile de visualiser tous ces niveaux d'énergie. Ce handicap a contribué à introduire le concept de bande d'énergie qui est par définition un

ensemble de niveaux d'énergie. On distingue trois types de bandes d'énergie: La bande de valence (BV) qui contient les niveaux d'énergie les plus bas. La bande de conduction (BC) qui contient les niveaux d'énergie les plus élevés. Et la bande interdite (BI) appelé aussi gap qui ne contient aucun niveau d'énergie et sert de frontière entre la bande de valence et la bande de conduction. La largeur de la bande interdite joue un grand rôle dans l'interprétation des propriétés électriques des matériaux [44].

Les matériaux isolants sont très résistifs au courant électrique, leur conductivité s est inférieure à 10^{-6} S/m. Dans ces matériaux les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer.

Les matériaux conducteurs ont une faible résistance au courant, leur conductivité est supérieure à 10^5 S/m. Dans ces matériaux une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique macroscopique.

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : 10^{-6} S/m $< s < 10^5$ S/m. Au zéro absolu de température, ils se comportent comme des isolants ; leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs [45].

II -4- Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct.

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron -trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et

l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect.

Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques [46].

II -5- Spinelles

II -5-1-Structure du spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [47]. Des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, A^{+2} est cations bivalent et B^{+3} trivalent. La structure peut être décrite par un empilement cubique à faces centrées de sites octaédriques. Un cristal de spinelle contenant n unités formulaire AB_2O_4 comporte 8n sites tétraédriques et 4n sites octaédriques [48].

Rappelons qu'un spinelle AB_2O_4 est dit normal si les cations A occupent les sites tétraédriques et les cations B les sites octaédriques ; inverse si la moitié des cations B occupe les sites tétraédriques, l'autre moitié et les cations A étant situés sur les sites octaédriques ; désordonné si A et B sont répartis statistiquement sur les 2 types de sites [49].

La nature normale ou inverse du spinelle est caractérisée par le paramètre d'occupation λ qui représente la fraction des atomes M occupant les sites tétraédriques.

λ peut prendre des valeurs comprises entre 0 et $\frac{1}{2}$ Selon le traitement thermique que subit le composé.

Dans le spinelle normal le $\lambda=0$ alors que $\lambda=\frac{1}{2}$ dans le spinelle inverse [50].

II -5- 2-Propriétés des spinelles

II -5- 2-1-Propriétés magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en plusieurs catégories : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques.

Les substances diamagnétiques ne comportent que des atomes sans moment magnétique permanent. Le diamagnétisme provient de la déformation des orbitales électroniques des atomes sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

Le paramagnétisme caractérise les matériaux qui comportent des atomes porteurs d'un moment magnétique de spin sans interaction forte entre ces moments magnétiques qui sont orientés indépendamment les uns par rapport aux autres.

Les autres substances ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique comportent des atomes dont les moments magnétiques sont en forte interaction entre eux. L'énergie d'échange entre les atomes voisins dans ces matériaux est alors plus importante que l'agitation thermique [51].

II -5-2-2- Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales $2p^6$) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. Suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction appelée gap), l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins affirmé [52].

II -6-Méthode de synthèse des matériaux semi- conducteurs

La fabrication de la poudre céramique fait intervenir de nombreux procédés d'élaboration peuvent être classé en deux catégories : Les procédés d'élaboration par voie liquide (humide) et le procédé connu par la voie solide (sèche).

II -6- 1- Synthèse par voie sèche

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe .Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en trois étapes capitales : Le mélange, broyage et la calcination [53].

II -6- 2-Synthèse par voie humide

II -6- 2-1-Voie Sol-gel

La méthode sol-gel a été d'abord décrite par Boschloo et Hagfeldt en 2001[54].Est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces, et il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que

des couches minces d'oxydes. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial.

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes:

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes [55].

Une des particularités de ces modes de synthèse et de mise en forme est qu'ils permettent de travailler en solution tout au long du procédé, ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire voire atomique. On peut ainsi contrôler aisément la stœchiométrie des matériaux synthétisés qui peuvent être de formule chimique complexe et les obtenir avec une grande pureté. De plus, on peut envisager de revêtir des objets de géométries complexes en utilisant ce milieu liquide. Un autre avantage de cette méthode réside dans les faibles coûts des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés d'élaboration physiques [56].

II -6- 2-2-Voie nitrate-citrate

Le but est de préparer une solution initiale dans laquelle le ou les cations sont complexés de manière la plus stable possible. Il est en effet essentiel d'éviter toute précipitation de sels durant la synthèse. Les complexes que nous souhaitons former sont des "chélates". Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou les acides carboxyliques, comme par exemple l'acide citrique. Dans ce cas, le ligand déplace certaines molécules de la sphère de coordination du métal pour établir des liaisons de coordination beaucoup plus stables. Pour une solution de nitrates, l'acide citrique se comporte comme un réducteur vis-à-vis des ions nitrates qui constituent la source d'oxydant.

La voie nitrate-citrate est par exemple limitée par l'auto-combustion qui n'est pas uniforme. Des zones sont partiellement calcinées, générant des inhomogénéités de composition et des variations de granulométrie de la poudre [57].

II -6- 2-2-Voie Co-précipitation

Cette méthode est basée sur la précipitation simultanée de deux sels précurseurs, l'objectif étant d'obtenir un co-précipité homogène; une agitation soutenue est donc nécessaire pour réaliser une répartition aléatoire des deux précurseurs dans le précipité [57].

II -7-Techniques de caractérisation

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes, telles que :

II-7- 1-Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température [58].

Cette technique est très répandue pour l'étude de l'adsorption de molécules organiques. Le tracé de l'isotherme consiste à mesurer la masse de gaz ou de vapeur fixée sur l'adsorbant à l'aide d'une thermo balance, pour différentes valeurs croissantes de pression jusqu'à la saturation [59].

II -7-2- Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle permet d'accéder à la variation de température d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Elle renseigne sur les effets thermiques accompagnant le chauffage de l'échantillon. Ceux-ci sont souvent associés à des transferts de masse entre la phase liquide ou solide et la phase gaz (déshydratation, oxydation, réduction, etc.). Ils peuvent apparaître aussi sans variation de masse dans le cas de transformations de structure (transition de phase de cristaux, transition vitreuse de polymères, etc.). Cette mesure est obtenue par comparaison de la température de l'échantillon à celle d'une référence subissant le même traitement.

L'analyseur thermique différentiel est équipé de deux nacelles porte-échantillons situées dans un four programmable. Un thermocouple est placé sous chacune des nacelles et permet la mesure de la température de l'échantillon et de la référence. Par comparaison de ces deux températures, il est possible d'accéder aux phénomènes thermiques, qu'ils soient endothermiques ou exothermiques, en traçant la différence de température "échantillon-référence" en fonction de la température du four [60].

II -7-3-Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline.

Principe de la DRX

Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance interplanaire d_{hkl} . Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence θ_{hkl} , il y a diffraction du faisceau.

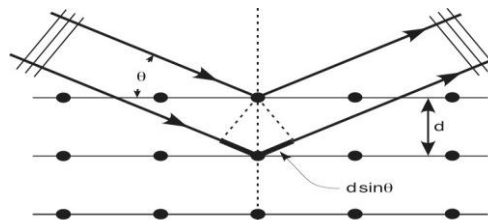


Figure II-1: Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg (équation II.3) qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence [61].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \text{ II.3}$$

d = distance inter-réticulaire

θ = angle de Bragg

n = ordre de diffraction

λ = longueur d'onde des rayons X

Donc en fonction de la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des diffractogrammes avec des angles de diffraction et intensités spécifiques à chaque phase cristalline [62].

Il est possible d'attribuer des phases cristallines d'un diffractogramme en le comparant aux références des bases de données. Les phases cristallines attribuées, il est possible de calculer leurs paramètres de maille à partir des angles de diffraction et de la géométrie de la maille [62].

Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques [63].

II -7- 4- Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [64].

- **Principe de la spectrophotométrie UV Visible**

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm. Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [65].

II -7- 5-Spectroscopie Infra rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et en particulier, sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille [66].

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région de spectre IR s'étend de 0.75 à 300 μm soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} .

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

- du type d'atomes de la liaison
- du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges [67].

Chapitre III
Photocatalyse

III -1- Généralités sur la photocatalyse

Le mot photocatalyse est composé de deux mots « photo » et « catalyse » ce qui veut dire catalyse en présence de lumière.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de la photo-réaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photo-activée. La définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par exemple, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale par radiation d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs [15].

La photo-catalyse est une voie émergente pour résoudre les problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. C'est un processus de purification combinant à la fois la catalyse hétérogène et les technologies visible ou solaires. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques d'oxydation avancé [68].

III -1-1-Principe de la photocatalyse

Le mécanisme de photocatalyse des semi-conducteurs est bien connu. Le principe de photo-activation d'un semi-conducteur est présenté figure III.1. L'absorption d'un photon d'énergie suffisante $h\nu$ (c'est-à-dire au moins égale à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur) par le semi-conducteur entraîne l'excitation d'un électron (e^-) de sa bande de valence (BV) vers sa bande de conduction (BC), créant un trou chargé positivement (h^+) dans la bande de valence. Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu suite à la création de cette paire électron-trou. L'électron et le trou formés peuvent se recombiner au sein du cristal (1) sur le schéma, ou migrer et se recombiner à la surface de la particule (2) ou bien migrer séparément à la surface de la particule (processus rapide de 10-11 s) et réagir avec les molécules adsorbées (3) et (4).

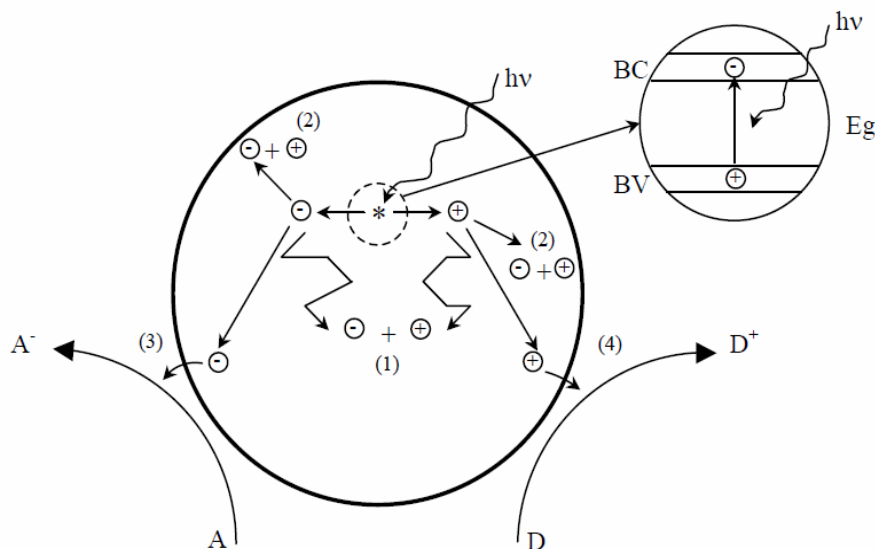
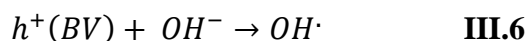
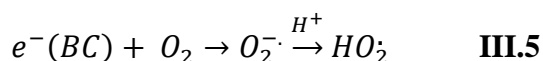
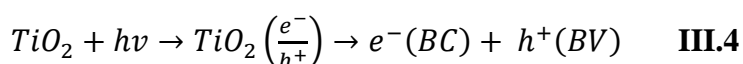


Figure III. 1 : Activation d'un semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite.

Si ils migrent à la surface de la particule, l'électron excité réagit avec de l'oxygène et forme le radical superoxide O_2^- alors que le trou réagit avec de l'eau ou des groupes hydroxyles de surface pour former le radical hydroxyle $OH\cdot$, espèce instable et très réactive dans les équations ci-dessus. En milieu acide (riche en H^+), le radical superoxide peut finalement se transformer en peroxyde de dihydrogène. Le radical hydroxyle est un oxydant agressif capable de dégrader différentes molécules organiques par destruction de liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Les équations de réaction de la photocatalyse au sein du TiO_2 sont présentées ci-dessous [69]:



III -1-2- Catalyseur

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur.

Un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut

être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stoechiométrique entre ces altérations et la stoechiométrie de la réaction [70].

III -1-3-Sources lumineuses

La production de la lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes lourds ou de molécules excitées : les transitions électroniques des états excités vers l'état fondamental peuvent s'accompagner par l'émission des radiations lumineuses. Les sources lumineuses peuvent être différenciées suivant la méthode de création des états excités dans le matériau lumineux [71].

Deux principaux paramètres déterminent le choix d'une source lumineuse :

La distribution spectrale de la lumière émise par cette source.

La puissance de cette source lumineuse.

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont :

La lumière solaire (naturelle).

La lumière créée par des lampes (artificielles) [72].

III -1-3-1-Spectre solaire

La terre reçoit environ $1,7 \times 10^{14}$ kW de rayonnement solaire, ce qui signifie $1,5 \times 10^{18}$ kWh par an. Les radiations extraterrestres ont une intensité de 1367 W/m^2 et une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 50000 nm, mais réduit entre 300 nm et 3000 nm, lorsqu'elles atteignent la surface de la terre en raison de l'absorption par les différents composants de l'atmosphère (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les flux, les nuages). Le rayonnement solaire qui atteint le sol sans être absorbé, ou disséminé est appelé faisceau de radiation direct ; le rayonnement qui atteint le sol, mais qui a dispersé avant est appelé le rayonnement diffus. La somme des deux est appelé le rayonnement global [73].

III -1-3-2-Spectre artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteur photochimique. Différentes lampes permettent la génération de radiations pour différents

domaines de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus [74].

- Dans les lampes à arc, un gaz est activé par décharge électronique entre deux électrodes. Les atomes de gaz sont excités par collision avec les électrons libres.
- Dans les lampes à incandescence, un filament (par exemple du tungstène) est porté à haute température par un courant électrique. L'énergie d'excitation est fournie sous forme de chaleur.
- Dans les lampes à tube fluorescent, la décharge électrique dans le gaz fournit l'énergie nécessaire à l'excitation d'un composé fluorescent déposé sur les parois du tube.
- Les lasers sont des sources lumineuses très spéciales. Alors que toutes les sources citées précédemment, émettent dans toutes les directions une lumière non cohérente, l'effet laser, qui est basé sur le phénomène d'émission stimulée, permet de produire un faisceau de lumières cohérent, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie[75].

III -2- Application de la photocatalyse

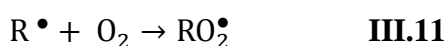
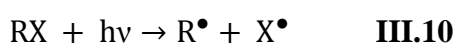
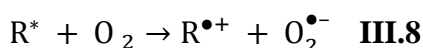
Les applications de la photocatalyse sont nombreuses et l'objet de ce paragraphe n'est pas d'en faire une liste exhaustive mais simplement de donner une idée des nombreuses perspectives qu'offre ce procédé : production d'hydrogène, utilisation du rayonnement solaire, chimie fine, décontamination, traitement de l'air et de l'eau, matériaux autonettoyants, etc. sont autant de pistes actuellement explorées par les chercheurs dans le domaine de la photocatalyse [76].

III -3-Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc a xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et désormais c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants [77].

III -3-1-Photolyse directe

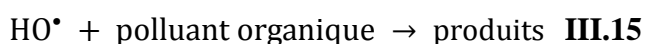
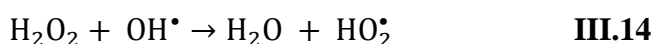
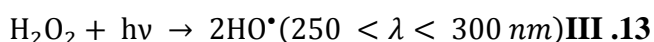
Elle consiste en l'irradiation de la solution à traiter par rayonnement UV de longueur d'onde voisin de 254 nm pour que l'énergie des photons soit absorbée par le milieu. Les réactions photochimiques sont initiées par absorption de la lumière sur la matière organique à dégrader (R). Les principales réactions misent en jeu dans le système sont présentées comme suit :



Dans la plupart des cas, la minéralisation reste partielle, et dans certains cas, des intermédiaires plus toxiques que le polluant de départ se forment. La faible efficacité et le coût de fonctionnement de la photolyse directe ont conduit au développement d'autres procédés photochimiques plus efficaces [35].

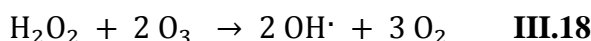
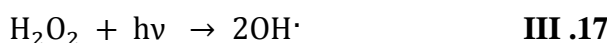
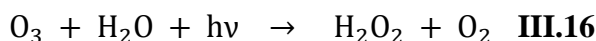
III -3-2-Photolyse de H₂O₂ (UV/ H₂O₂)

La photo décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation $UV \leq 300 \text{ nm}$ (équation III.13). La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe d'autant plus qu'elle n'est pas limitée par l'absorption du H₂O₂ comme dans le cas de l'ozone. Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration) [78].



III -3-3-Photolyse de l'ozone

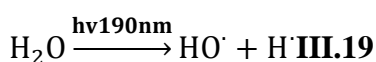
Le procédé O₃/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires. Le coefficient d'absorption molaire ϵ à 254nm est de l'ordre de 3600 M⁻¹cm⁻¹. Le procédé d'oxydation par O₃/UV est plus complexe, parce que les radicaux HO[·] sont produits à travers différents chemins réactionnels :



Le coefficient d'absorption molaire ϵ d'O₃ est 3600 L⁻¹.mol⁻¹.cm⁻¹ est largement supérieur à celui de H₂O₂ (18,6 L⁻¹.mol⁻¹.cm⁻¹) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure [78].

III -3-4-Photolyse d'UV-V de l'eau

H₂O absorbe la lumière à $\lambda < 190$ nm. L'air absorbant les photons en dessous de 200 nm et le vide étant nécessaire dans les spectrophotomètres pour travailler dans cette région du spectre optique, « l'ultraviolet du vide (UV-V) » est le nom que l'on donne à la plage de utilisée pour la photolyse de l'eau (équation III.19) [61].

**III -3-5-Photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse hétérogène est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs (WO₃, TiO₂, ZnO, etc.), avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète, de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur [72].

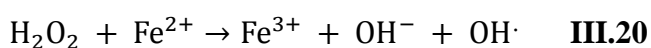
La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (E_c-E_v), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h⁺) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de

vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées [79].

III -3-6-Procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est utilisé pour décontaminer les composés non biodégradables de l'eau polluée. Il s'agit en fait la réaction de Fenton assistée photochimiquement. Il y a plus d'un siècle H.J.H. Fenton (1894) avait découvert que les ions ferreux catalysaient l'oxydation de l'acide malique par l'eau oxygénée.

La réaction qui se produit entre les ions ferreux et l'eau oxygénée, appelée par la suite, « réaction de Fenton » conduit à la formation de radicaux OH[·] :



$$k = 76 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Après une longue période d'oubli, cette réaction a été appliquée au traitement des effluents pollués à partir des années soixante. La photochimie apporte deux améliorations significatives à cette réaction :

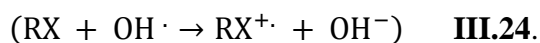
1) Production supplémentaire des radicaux hydroxyles par la photolyse des ions ferriques :



2) Catalyse de la réaction de Fenton par la production in situ des ions ferreux.

Les radicaux OH[·] sont des oxydants forts en solution aqueuse. Les sites susceptibles d'être attaqués par les radicaux OH[·] sont nombreux mais trois types de réactions prédominent, à savoir l'abstraction d'un atome d'hydrogène (RH + OH[·] → R[·] + H₂O) **III.22**

L'addition électrophile sur une liaison non saturée (PhX + OH[·] → Ph(X)OH) **III.23** et le transfert électronique **[80]**

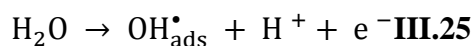


III -4-Procédés électrochimiques

III -4-1-Oxydation anodique

L'oxydation anodique est entre autre utilisée pour traiter les polluants organiques contenus dans les eaux usées. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux

hydroxyles adsorbés (OH^{\bullet}) ads sur la surface d'une anode ayant une surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau élevée (équation III .25).



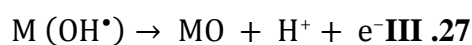
L'oxydation anodique des polluants organiques s'effectue dans le compartiment anodique d'une cellule divisée ou dans une cellule non divisée, à l'aide de différents matériaux d'anode comme Pt, PbO_2 , ou en diamant dopé au bore (BDD). L'utilisation d'une anode classique telle que Pt conduit à une minéralisation partielle des eaux polluées. Par contre, l'électrode BDD, qui possède une surtension beaucoup plus élevée, permet une minéralisation totale des polluants aromatiques grâce à une production plus importante de radicaux hydroxyles [81].

La réaction initiale dans les deux anodes (généralement noté M) correspond à l'oxydation des molécules d'eau produisant l'oxygène actif et les radicaux hydroxyles adsorbés

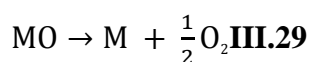
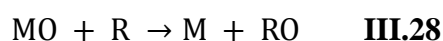
M ($\bullet\text{OH}$):



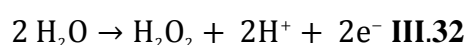
La surface des anodes actives agit fortement avec les radicaux HO^{\bullet} , ayant pour résultat la transformation en un super-oxyde (MO :



Le MO qui a une capacité d'oxydation plus faible que OH^{\bullet} , peut participer dans l'oxydation des polluants organiques (R), et les couples redox MO/M réagissent en tant que médiateur dans l'équation (III .28). Au même temps, il existe une réaction de concurrence, c'est la réaction de l'évolution de l'oxygène par la décomposition chimique du MO dans l'équation(III.28) :



Il est nécessaire de mentionner qu'un oxydant comme l'ozone peut être produit par la décharge de l'eau à l'anode suivant la réaction (III-31), et du peroxyde d'hydrogène peut également être produit par la réaction (III-32). C'est-à-dire, sans compter que le radical HO^{\bullet} est l'oxydant le plus fort, les autres espèces réactives de l'oxygène telle que H_2O_2 (réactions III.30 et III.32), et O_3 (réaction III.31), sont produites dans l'oxydation électrochimique [82].



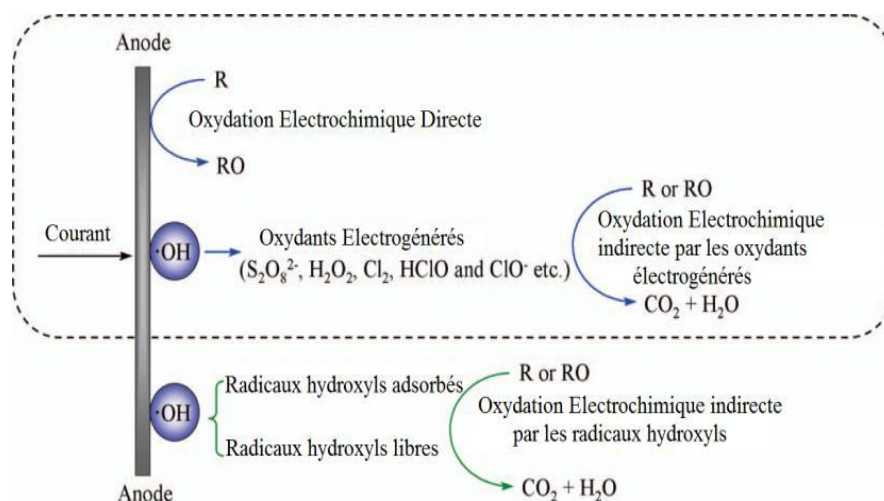
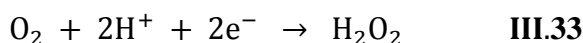


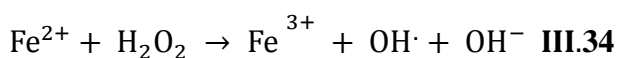
Figure III. 2 : Dégradation électrochimique [82].

III -4-2-Procédé électro-Fenton

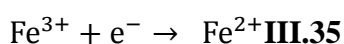
Ce procédé est basé sur l'électro génération continue de H₂O₂ dans une solution acide par réduction à deux électrons de l'oxygène moléculaire.



En milieu acide, le pouvoir oxydant de H₂O₂ est nettement amélioré en ajoutant le Fe²⁺, car le système H₂O₂/Fe²⁺ conduit à la formation des OH· suivant la réaction de Fenton:



Les réactifs de Fenton peuvent être produits électro-chimiquement dans la solution, avec la génération simultanée du peroxyde d'hydrogène par la réduction cathodique de l'oxygène moléculaire dissous et la régénération des ions ferreux consommés par la réaction de Fenton, selon la réaction (III.33) et (III.35).



Afin de pouvoir appliquer le procédé d'électro-fenton, l'optimisation de l'électro-génération du peroxyde d'hydrogène dans un milieu acide est nécessaire. Cependant l'électro génération du H₂O₂ dans un milieu acide a été très peu étudiée et les rares travaux effectués ne font pas l'unanimité, car la génération in situ du peroxyde d'hydrogène est souvent limitée par la réaction de réduction d'oxygène [83].

III -5-Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalyse

III -5-1-Masse du photocatalyseur

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une

certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières [76].

III -5-2-Concentration du polluant

Généralement, les cinétiques suivent le mécanisme Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère catalytique hétérogène du système avec la vitesse r variant proportionnellement avec le taux de recouvrement θ selon l'équation(III.36):

$$r = k\theta = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad \text{III.36}$$

Pour les solutions diluées ($C < 10^{-3} M$), KC devient $\ll 1$ et la réaction présente un ordre apparent de 1. En revanche, pour des concentrations supérieures à $5 \cdot 10^{-3} M$, ($KC \gg 1$), la vitesse de la réaction atteint son maximum[84].

III -5-3-Influence du λ

La vitesse d'une réaction photocatalytique est fonction du spectre d'absorption du semi-conducteur utilisé et donc fonction de la gamme de longueur d'onde d'irradiation. Par exemple TiO_2 , qui a une largeur de bande interdite de 3,2 eV, n'absorbe que les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 400 nm ($E = hc/\lambda$), c'est-à-dire les rayonnements UV. Il est aussi important de préciser que les réactifs ne doivent pas absorber de lumière afin de ne pas provoquer une compétition entre les processus photocatalytiques et photochimiques [85].

III -5-4-Influence de la température

La température entre 20 et 80°C n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. En revanche l'influence sur les étapes d'absorption de la constante d'équilibre est notable. lorsque la température est inférieure a 20 °C, la vitesse de dégradation est faible, du a une augmentation de l'énergie d'activation [86].

III -5-5- Influence de l'intensité lumineuse

La vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à une valeur approximative de 25

mW/cm² à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

L'augmentation de l'intensité d'irradiation augmente également la densité d'électrons e_{cb}^- et de trous h_{vb}^+ et par conséquent leur vitesse de recombinaison. L'efficacité photonique est alors diminuée.

Dans la plupart des photo-réacteurs, la lumière traverse des fluides et des lames de verre. Par conséquent, elle peut être absorbée le long du trajet qui traverse les différents milieux jusqu'au catalyseur. A chaque interface, la perte d'intensité due à l'absorbance, est donnée par la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha l_a \quad \text{III.37}$$

Où I_0 et I est l'intensité d'irradiation en Watt/m² avant et après absorption, A l'absorbance, l_a la longueur du chemin suivi par la lumière à travers le milieu et α est une constante appelée coefficient d'absorption, caractéristique du milieu à la longueur d'onde considérée [87].

III -5-6- Influence du PH

Le pH peut affecter la charge superficielle du catalyseur et les structures des composés organiques à dégrader. Cela crée des interactions électrostatiques entre ces différentes espèces ioniques en solution et par conséquent, influe sur la variation la vitesse de disparition des composés organiques en solution [88].

D'une part il peut modifier la taille des particules dans le milieu aqueux, et d'autre part peut modifier l'adsorption du polluant sur la surface du semi-conducteur [62].

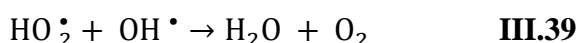
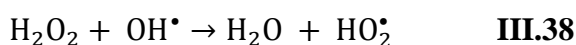
III -5-7-Effets des accepteurs d'électrons

La concentration en oxygène dans un réacteur photocatalytique affecte directement la vitesse de réaction. De plus, l'oxygène est nécessaire pour la minéralisation des polluants, car il diminue la recombinaison trou/électron, et forme les espèces O_2^{\bullet} très réactives, comme expliqué ci-dessus. L'injection de l'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation. En effet, c'est un meilleur

accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3.0 eV tandis que pour le H₂O₂ elle est de 2.2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH[•] par rupture photolytique. Cependant, il a été montré que l'effet de H₂O₂ sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié.

Pour les grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



Il importe de remarquer à partir de ces deux réactions qu'une forte concentration en H₂O₂ présente un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques [84].

III -5-8-Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O₂^{-•}, Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation [89].

III -5-9- Influence de la turbidité

La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive [90].

III -6-Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [89].

Chapitre IV
Partie
expérimentale

IV.1-Synthèse des oxydes**IV.1.1- Produits chimiques**

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

- Bi_2O_3 .
- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- HNO_3 .

IV.1.2- Préparation des semi-conducteurs et des jonctions**IV.1.2.1- Synthèse par voie nitrate****IV.1.2.1.1- Synthèse de Bi_2NiO_4**

- La quantité du spinelle Bi_2NiO_4 désirée est de 6g.
- Les nitrates de nickel sont dissous dans l'eau avec les quantités adéquates (solution I).
- l'oxyde de Bismuth est dissout dans l'acide nitrique avec les quantités adéquates (solution II).
- On mélange les deux solutions précédentes sous l'agitation magnétique et sous une température à 120°C , puis on augmente sa température jusqu'à 350°C pour éliminer la majorité du solvant et les nitrates.
- Le mélange sera séché sous une température de 350°C , dans le but d'obtenir une poudre amorphe.
- A la fin, on fait la calcination (recuit) selon l'étape suivant pour avoir le produit final (poudre cristalline pur) :
 - La température de calcination soit de 450°C pendant 3heures.
 - après avoir broyée la poudre de l'étape précédente une seconde étape pour le frittage de ce produit à une température de 550°C pendant 3 heures.
 - Une dernière étape de calcination soit de 750°C pendant 3heures aussi.

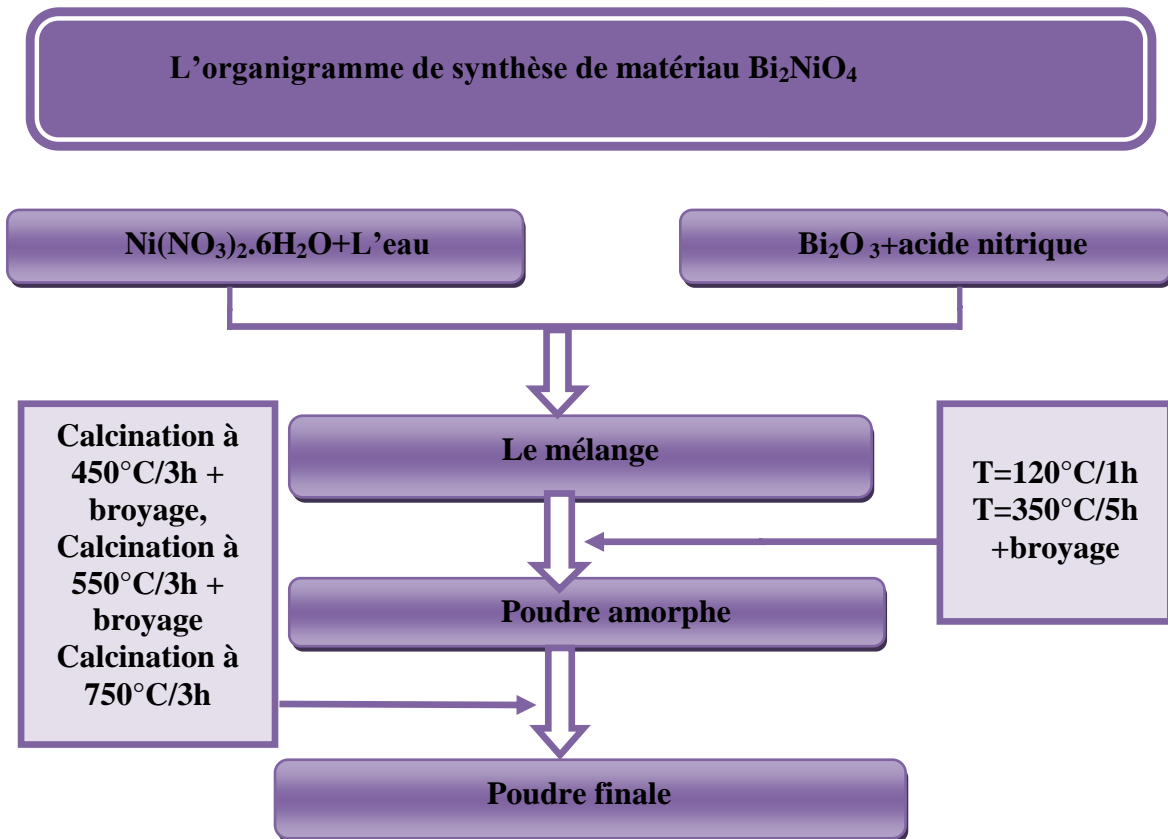
L'organigramme de synthèse de Bi_2NiO_4 

Figure IV.1: Organigramme de synthèse du spinelle Bi_2NiO_4 par voie nitrates.

IV.1.2.1.2- Synthèse de Pr_2NiO_4

- La quantité du spinelle désirée est de 6 g.
- Les nitrates de Praséodyme et de Nickel ont dissous dans l'eau avec les quantités adéquates.
- On laisse le mélange sous une agitation vigoureuse, et à une température de 120°C et 350°C pour éliminer la majorité du solvant et les nitrates.
- la poudre obtenue sera broyée et traitée à hautes températures dans un four électrique de 800°C pendant 4 heures ensuite broyée et mis dans ce four à une même température pendant 4 heures.

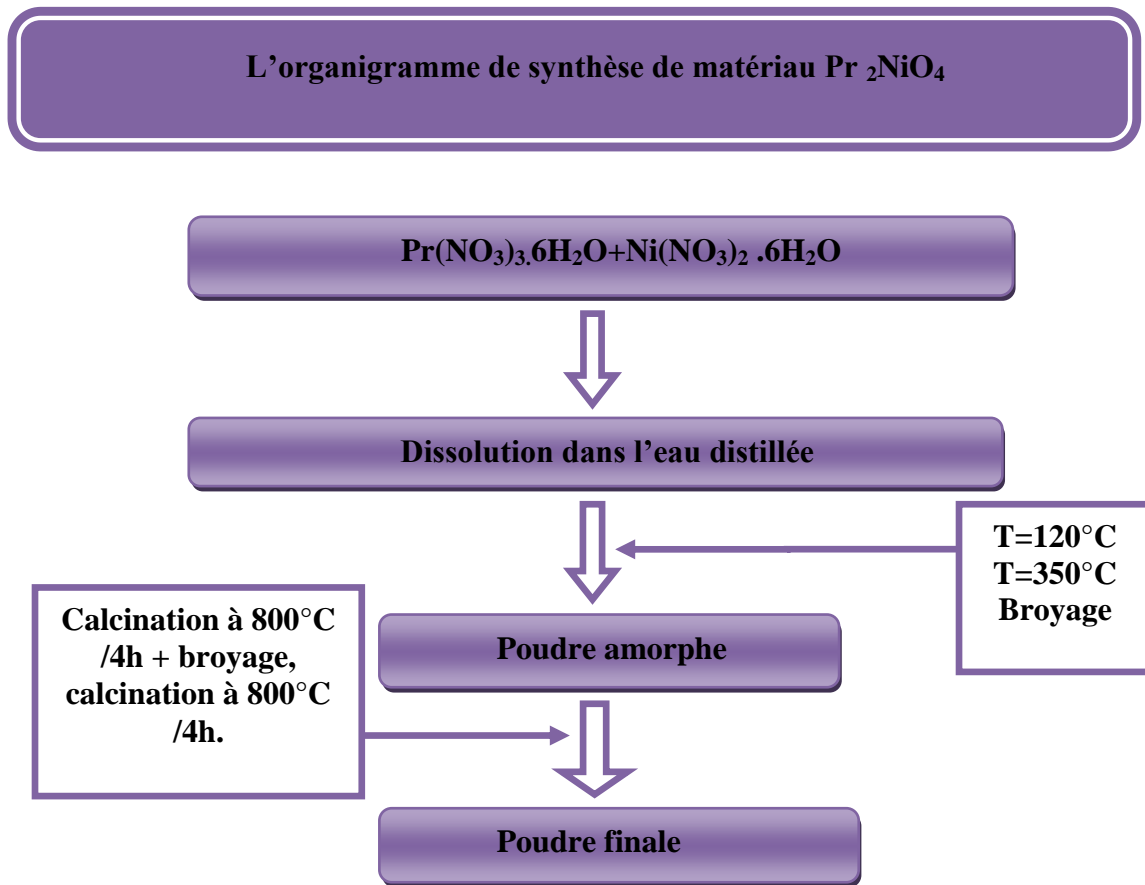
L'organigramme de synthèse de Pr_2NiO_4 

Figure IV.2 : Organigramme de synthèse du spinelle Pr_2NiO_4 par voie nitrate.

IV.2- Préparation des pastilles

L'étude de certaines propriétés physiques des oxydes élaborés exige l'emploi de pastilles dures. Pour cela, l'oxyde broyé (m~600 mg) est comprimé sous une pression de 3 kbar sous forme de pastille ($\varnothing = 12$ mm, épaisseur ~ 1 cm). Dans le but d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75% et d'améliorer les propriétés mécaniques, les pastilles sont frittées à différentes températures qui sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau IV.1: Température de frittage des oxydes utilisés.

Oxyde	Température de frittage (°C)
Bi_2NiO_4	750
Pr_2NiO_4	800

Le rapport de la masse volumique expérimentale / la masse volumique théorique exprime le taux de compacité c en %, qui est une caractéristique importante du frittage, calculé par la relation (IV.1):

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 = \frac{mNV_m}{V_M^{thé}} \times 100 \quad \text{IV.1}$$

Où :

m : masse de l'échantillon (g).

V : volume de la pastille (cm^3).

M : masse molaire du produit.

N : 6.023×10^{23} molécules/mole.

V_m : volume molaire (cm^3).

Le retrait (~15%) est donné par le rapport entre le volume final et le volume initial après le frittage:

$$\frac{V_i - V_f}{V_i} \times 100 \quad \text{IV.2}$$

IV.3- Préparation des électrodes de travail

Les propriétés de transport sont étudiées pour les caractérisations électrochimiques et photo électrochimique, qui nécessite l'emploi de pastilles frittées dans les mêmes conditions de synthèse.

Les pastilles possèdent une compacité de l'ordre de 70-80% montrant une bonne tenue mécanique.

La laque d'argent est utilisée afin de minimiser la résistance de contact.

Le contact électrique sur les pastilles est réalisé à l'aide d'un fil en cuivre soudé au moyen de l'étain sur la surface de la pastille peinte.

Pour la partie électrochimique, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de telle sorte que seule une face d'environ 1 cm^2 soit en contact avec l'électrolyte (Figure IV.3).

Les oxydes tels qu'ils ont été préparés sont de type p comme nous le démontrerons ultérieurement par les mesures du pouvoir thermoélectrique ainsi que le tracé des courbes intensité-potential $I(V)$ et les courbes de capacité.

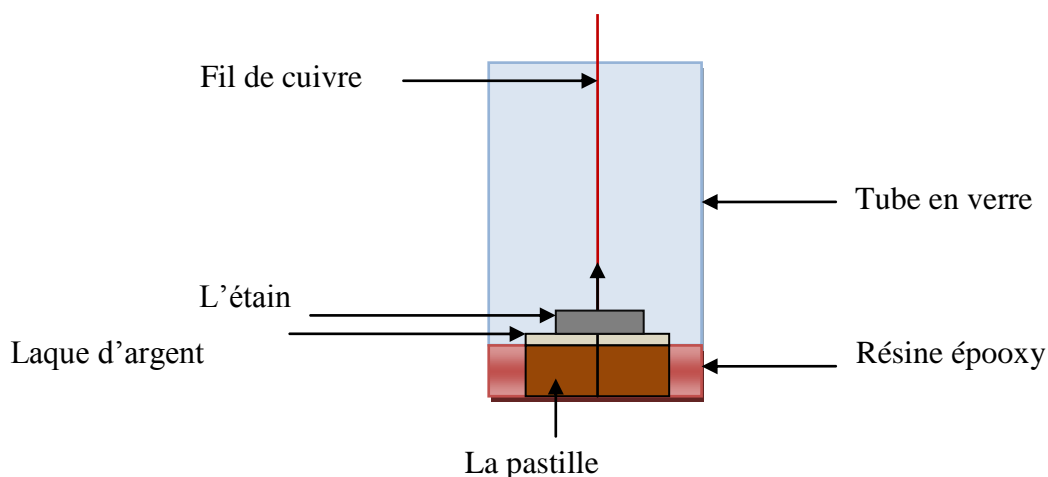


Figure IV.3: Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.

IV.4- Techniques de caractérisations utilisées

IV.4.1- Analyses radio cristallographiques

L'analyse par la diffraction X nous a permis de contrôler la pureté des oxydes synthétisés et de confirmer que les atomes des produits cristallisés sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques, cette analyse a été effectuée par diffractomètre (Philips PW 1710) en utilisant un rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 0.154178 \text{ nm}$). Ceux-ci pour identifier les phases formées, et indexer les pics et de calculer les paramètres de maille en les comparant à ceux des fiches ASTM tirées du logiciel PCDFWIN. La relation empirique de Scherrer (IV.3) estime la taille de la cristallite (D).

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{IV.3}$$

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

$$S = \frac{6}{\rho^{\text{exp}} \times D} \quad \text{IV.4}$$

Où ρ^{exp} est la masse volumique expérimentale.

IV.4.2- Analyse par spectroscopie infra rouge

Le spectre IRTF a été réalisé à l'aide d'un spectromètre (IRShimadzu Fourier Transforme infrared), sur une gamme de 400 à 4500 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 40 scans est réalisée. L'échantillon a été conditionné sous forme de dispersion (1tonne/ cm^2) dans une pastille de KBr (3/100 en poids).

IV.5- Mesures physiques :**IV.5.1- Détermination de la bande interdite (E_g)****IV.5.1.1- Méthode de la réflectance diffuse**

Pour les oxydes Bi_2NiO_4 et Pr_2NiO_4 , nous avons utilisé la réflectance diffuse pour la détermination du gap à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) qui fonctionne dans la gamme (190-1100 nm), il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE qui est utilisé comme référence.

Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine (200-2000 nm) pour les deux matériaux qui sont (noirs).

La bande interdite (E_g) de chaque oxyde ainsi que la nature de la transition optique sont déduites à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$); la valeur de $n=2$ correspond à la transition directe et $n=1/2$ à la transition indirecte.

IV.6- Caractérisations électrochimiques**IV.6.1-Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques**

Les propriétés photo électrochimiques sont nécessaires pour déterminer :

1. le type de conduction dans le semi-conducteur (p ou n).
2. le domaine de stabilité électrochimique.
3. Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) caractéristique du semi-conducteur.
4. Le courant d'échange (I_{ech}).
5. Le potentiel et la vitesse de corrosion.
6. Le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: c à d du potentiel d'hydrogène.

Pour cela, nous avons utilisé un montage (Figure IV.4) constitué d'un potentiostat Solartron 1287, piloté d'un ordinateur en utilisant le logiciel corrware.

L'électrode de travail (ET) composé d'une pastille frittée. Le polissage des électrodes ET (Bi_2NiO_4 , Pr_2NiO_4) est une étape cruciale dans l'étude électrochimique.

L'échantillon préparé est poli à l'aide d'une polisseuse Presimecapol 2B en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine (1200 μm). Le polissage est ensuite affiné sur feutrine et l'électrode est rincée avec de l'eau distillée, les caractéristiques géométriques sont répertoriées dans le tableau donné ci-après:

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

Avant chaque mesure, on suit le potentiel libre du système, jusqu'à stabilisation du potentiel, condition souhaitable pour obtenir des courbes exploitables (Toutes les courbes sont tracées à une vitesse de 3 mV s^{-1}).



Figure IV.4:Dispositif de mesures électrochimiques.

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

Les trois électrodes (Electrode de platine, électrode au calomel saturé ECS et électrode de travail) baignent dans la solution. Le potentiel de l'électrode de travail (Bi_2NiO_4 , Pr_2NiO_4) est contrôlé par un potentiostat Soltaron (Figure IV. 4), une fréquence

fixe est appliquée avec un incrément de 10 mV. Les conditions de travail sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2: Conditions expérimentales en mode Mott-Shottky.

Oxyde	Milieu/ concentration	Fréquence
Bi_2NiO_4	HCrO_4^- (30 mg/L)	10 kHz
Pr_2NiO_4	HCrO_4^- (30 mg/L)	10 kHz
Bi_2NiO_4	MO(30mg/L)	10 KHz
Pr_2NiO_4	MO(30mg/L)	10 kHz

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

- Potentiel de la bande plate V_{bp} à différents pH.
- La densité des porteurs de charge N_A pour (type p).
- La longueur de la région de charge spatiale (W).
- La longueur de diffusion des porteurs de charges (L_D), ce cas nécessite des radiations monochromatiques.

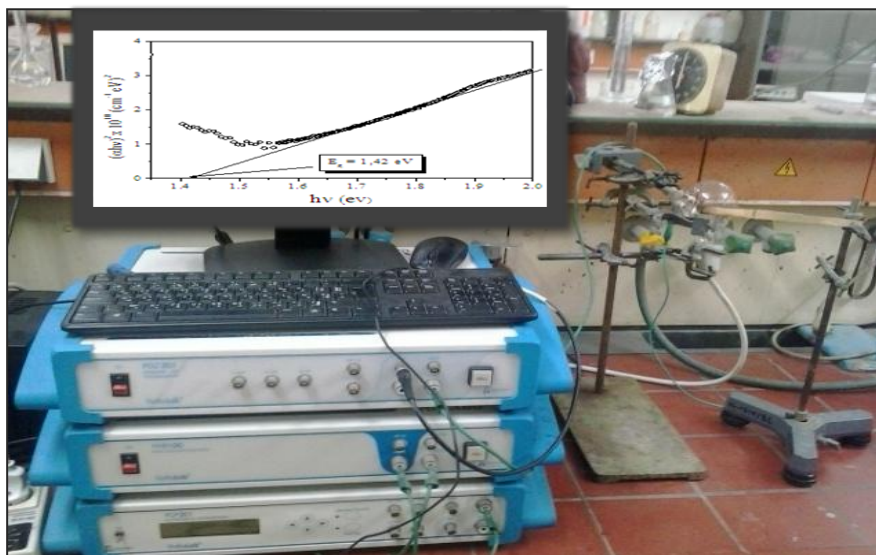


Figure IV.5:Dispositif spectroscopie d'impédance.

IV.7- Résultats et discussion

L'analyse XRD présentée sur la figure IV.6 de la poudre telle que préparée révèle la présence de pics caractéristiques de la phase monophasée sans impureté. La structure à RT est un spinelle cubique (groupe spatial F-43m) avec : $a = 8,0399 \text{ \AA}$ en accord avec la littérature. La taille de cristallite a été évaluée par la formule de Scherrer. La taille a été indiquée avec les paramètres de réseau calculés. Le nickel de bismuth a une symétrie cubique, comme elle se situe dans les axes, les paramètres de réseau ont donc été calculés à l'aide de la formule indiquée dans l'équation (IV.5).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad \text{IV.5}$$

Où a , b et c sont les constantes du réseau qui sont égaux dans ce système cubique, d est l'espacement interatomique. Pour le calcul du paramètre de réseau, le pic indexé avec la valeur hkl [311] et 2θ de $37,49^\circ$ a été utilisé pour l'échantillon de $\text{NiBi}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$ montre une bonne cristallinité (Figure IV.6) et tous les pics index sur la base d'une structure hexagonal suivant la carte JCPDS n° 36-1451.

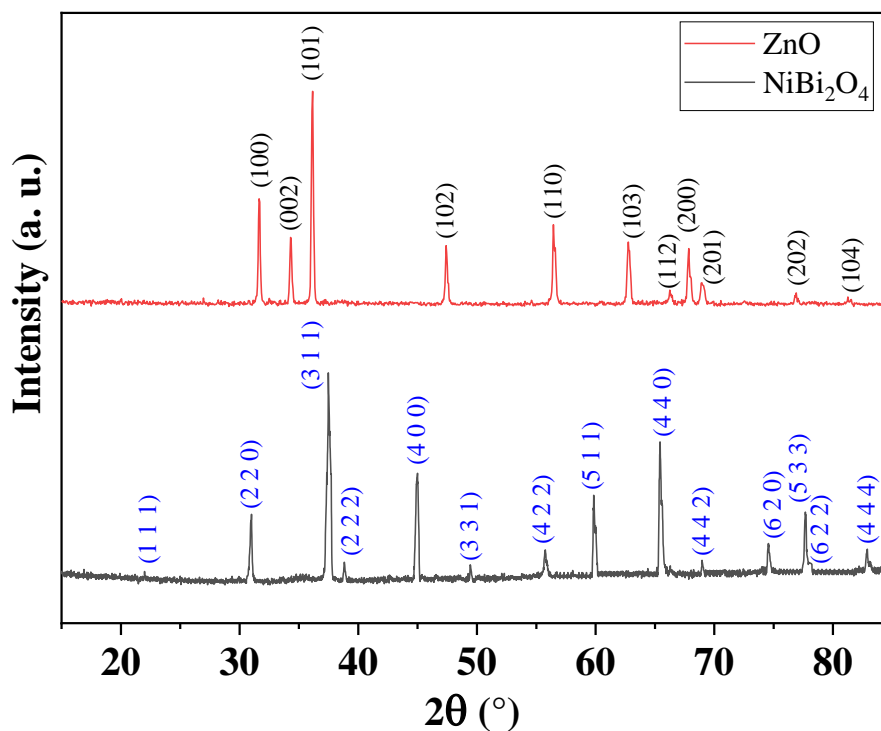


Figure IV.6: Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon NiBi_2O_4 et ZnO .

La figure (IV.7) montre l'image obtenue par microscopie électronique à balayage de NiBi_2O_4 , élaboré par la méthode citrate, les particules formées sont de grains homogènes et uniformes. La taille moyenne de ces grains est de l'ordre de 2 – 3 μm . On remarque que la taille de la cristallite obtenue par l'analyse (MEB) est plus grande que celle obtenue par la relation de Scherrer. L'analyse (MEB) est plus précise, car nous avons supposé dans la relation de Scherrer que le grain est sphérique, ce qui est une approximation grossière.

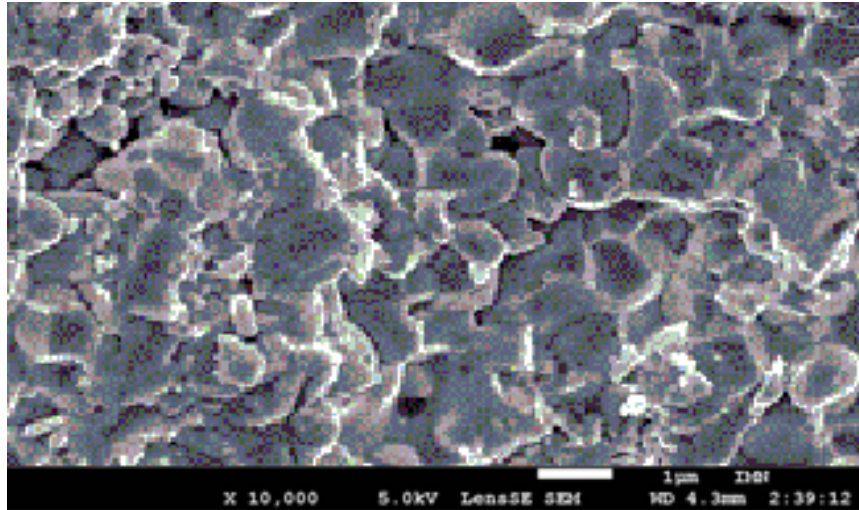


Figure IV. 7: Microscopie électronique à balayage du spinelle NiBi_2O_4 .

Le spectre de réflectance diffuse de NiBi_2O_4 est donné sur la figure IV.8; la valeur λ_0 précise (701 nm) a été obtenue à partir de la courbe dérivée. Pour savoir la nature de la transition sur l'utilisation de La fonction de Munk-Kubelka:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad \text{IV.6}$$

à partir du spectre d'absorption UV-visible on fait convertir la réflectance diffuse $R_\infty = (I/I_0)_{\text{dif}}$ (figure IV.9) pour obtenir l'énergie du gap ($E_g=1.76$ eV) qu'elle a été déterminé par extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ à $h\nu=0$ (figure IV.9) et la transition est directement permis.

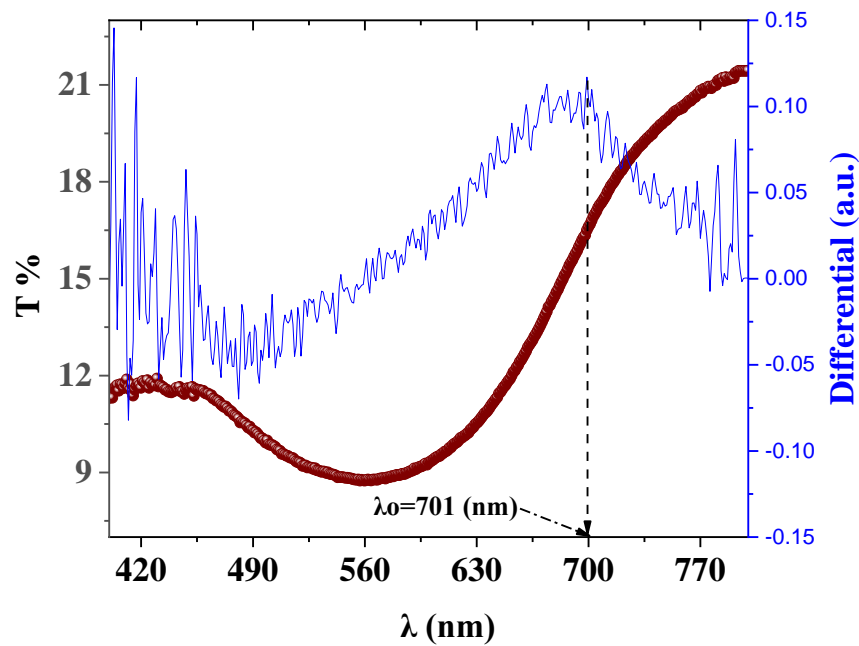


Figure IV.8: Spectre de réflectance diffuse de NiBi_2O_4 .

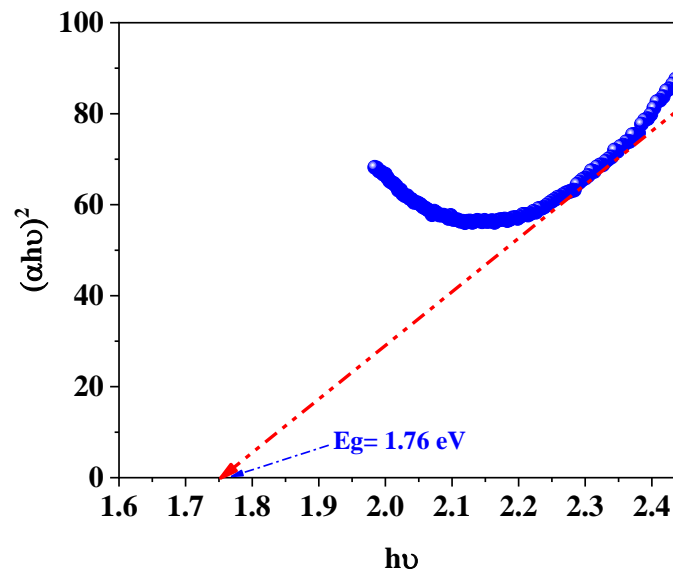


Figure IV.9: Bande interdite directe de NiBi_2O_4 .

La variation du logarithme décimal de la conductivité (σ) en fonction de $(1000 / T)$ du NiBi_2O_4 est illustré par la figure IV.10. L'augmentation de σ en fonction de la température indique un caractère semi-conducteur de ce matériau. L'évolution de la conductivité thermique obéit à une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation (E_a) de 0,21 eV.

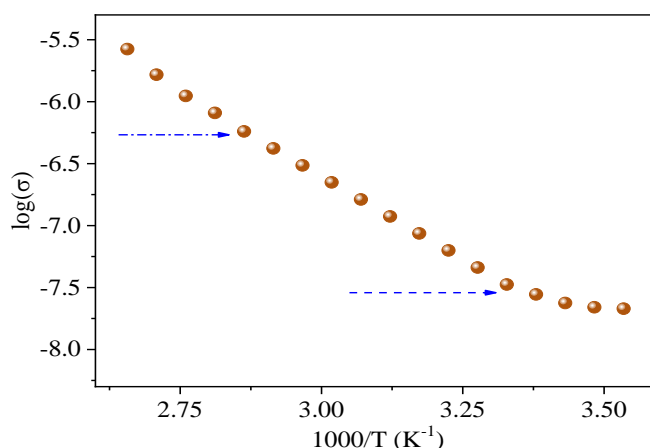


Figure IV.10:La variation thermique de la conductivité électrique du NiBi₂O₄.

Le potentiel V_{fb} est déterminé à partir de la capacité interfaciale en utilisant la relation Mott – Schottky :

$$C^{-2} = 2/\epsilon\epsilon_0 N_A \{V - V_{fb} - kT/e\} \quad \text{IV.7}$$

Où C : capacitance (F / m²).

ϵ : permittivité relative ou la constante diélectrique.

ϵ_0 : permittivité de l'espace libre.

N_A : densité d'accepteur (site / m⁻³) est fournie à partir de l'intersection de potentiel à $C^{-2} = 0$ et de la pente de la droite respectivement.

k la constante de Boltzmann.

T : température absolue (K).

La courbe (C^{-2} V) présente une bonne linéarité la figure IV.11, le potentiel V_{fb} (-0,25 V) est obtenu en extrapolant le tracé à $C^{-2} = 0$.

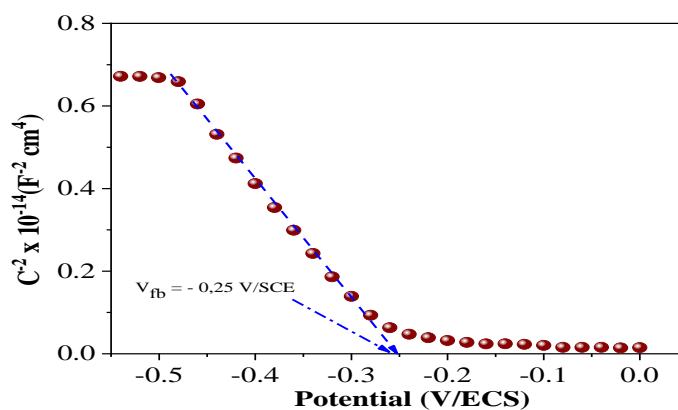


Figure IV.11:La caractéristique Mott Schottky de NiBi₂O₄ tracée dans le travail Solution (pH ~ 12) à une fréquence de 100 kHz.

La dégradation photocatalytique du colorant (BM) a été réalisée dans un réacteur photochimique double parois en pyrex de capacité 250 ml avec une circulation d'eau permettant le refroidissement pour être proche du milieu naturelle (Figure IV.12). La source d'irradiation est la lumière solaire. Le photoréacteur est ensuite chargé de la solution de concentration déterminée en polluant.

L'utilisation de l'hétéro-système améliore la photo activité par positionnement adéquate des bandes de conduction des deux SC comme montre le diagramme d'énergie (Figure IV.12) qui donne un aperçu du processus d'injection. NiB₂O₄-CB se trouve en dessus de ZnO-CB qui est plus cathodique que de potentiel (E_{red}) de (BM) alors la dégradation est thermodynamiquement réalisable et le renforcement de la performance est expliquée par la séparation des charges due au transfert d'électrons.

La position de la bande de valence de NiBi₂O₄ peut être prédite en utilisant l'équation connue [14]:

$$E_{VB} = 4,75 + eV_{fb} + 0.059 (\text{pH} - \text{pH}_{\text{pzzp}}) + E_a \quad \text{IV.8}$$

pH_{pzzp} = 6,77) est le pH au point zêta potentiel (pzzp) il est déterminé à partir du pH d'équilibre d'une solution contenant un excès de poudre de NiBi₂O₄.

Les jonctions p-n composées de semi-conducteurs de type p et de type n est efficace pour séparer les électrons et les trous photogénérés en raison de la formation d'un potentiel électrique intégré dans les interfaces causé par l'équilibrage des niveaux de Fermi.

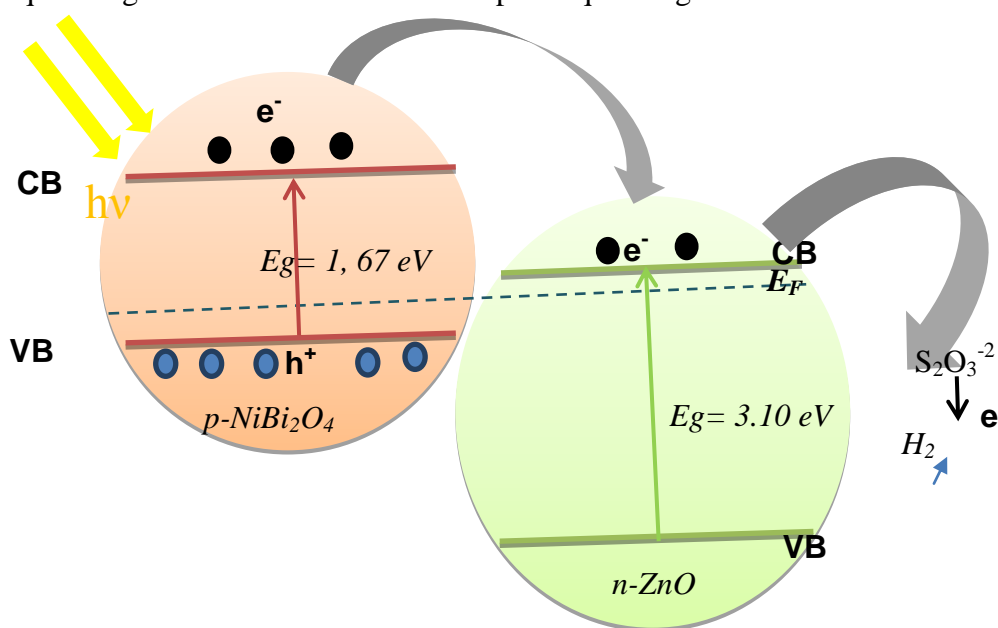
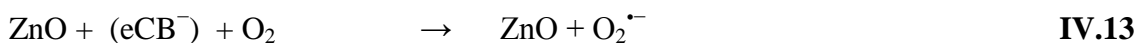
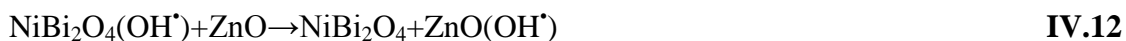
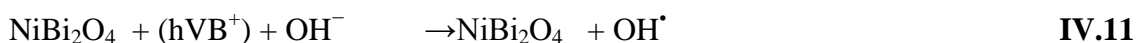
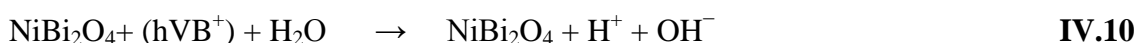


Figure IV.12: Le diagramme de bande d'énergie de l'hétéro-système NiBi₂O₄ / ZnO / Dye électrolyte.

En effet, les électrons générés par irradiation dans NiBi₂O₄-CB (-1,52 V) sont injectés dans ZnO-CB (-0,35 V) agissant comme un pont d'électrons et ensuite transféré sur les molécules de (BM) absorbé. Les colorants réagissent avec des électrons accepteurs tels qu'O₂ adsorbé sur la surface du catalyseur ou dissous dans l'eau en le réduisant en un radical superoxyde O₂⁻ anion. Les trous photogénérés peuvent oxyder la molécule organique pour former R⁺ ou réagir avec OH ou H₂O et former des radicaux ·OH qui seraient responsables de la photodécomposition de bleu de méthylène. Les réactions pertinentes à la surface d'éthérosystème provoquant la dégradation peuvent être exprimées comme suit :



Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type Shimadzu1800UV/Visible. La longueur d'onde maximale d'absorption de bleu de méthylène (λ_{max}) est 660 nm. Une dégradation complète du (BM) préparé à pH = 9 et T = 25 °C comme confirmé par les spectres UV-Visibles obtenus ainsi que la couleur de la solution après 90 minutes (Figure IV.13).

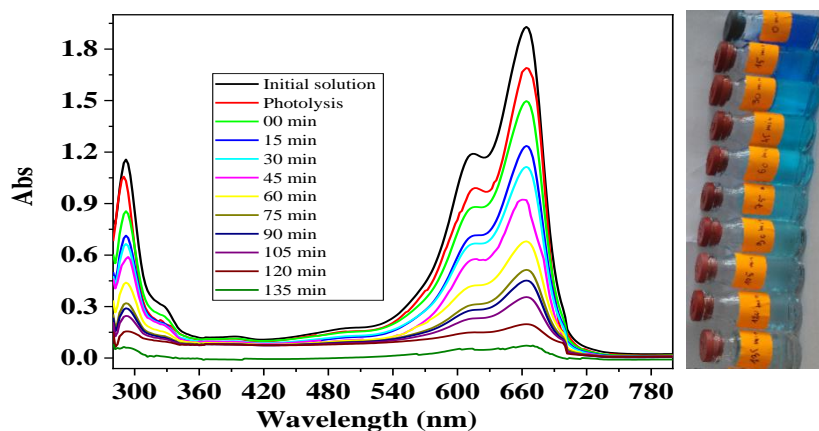


Figure IV.13: Spectres UV-visible du méthyl Bleu (30 mg / L) à différents moments sur NiBi₂O₄ / ZnO.

*Conclusion
générale*

Conclusion

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène, sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants textiles. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, d'un colorant textile de la famille des azoïques, en l'occurrence le rouge Congo et l'éosine. Nous nous sommes intéressés à la synthèse de trois semi-conducteurs : Bi_2NiO_4 par voie nitrate. Pour élaborer notre matériau à partir de précurseurs à base d'oxyde et desnitrates, puis nous avons procédé à leur caractérisation par plusieurs techniques à savoir : la diffraction par rayons X (DRX), analyse par infrarouge (FTIR), photo-électrochimie.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des molécules étudiées et des procédés utilisés. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant deux grandes parties.

Ce travail montre que la lumière solaire peut être utilisée comme une source d'activation des photocatalyseurs tels que SnO_2 . La photocatalyse solaire est un processus basée sur l'énergie solaire (abondante et renouvelable), qui a aussi un aspect économique et environnemental. Une application de ce réacteur à été faite pour le traitement photocatalytique d'un colorant sous une irradiation solaire. Les résultats ont montré une dégradation totale après un temps du traitement égal à 2 heures pour MB.

En conclusion, la photocatalyse constitue, d'un point de vue écologique et économique, un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux. L'application de ces procédés, a démontré une efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, pouvant atteindre des taux de minéralisation très importants.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] Metahri, M. S. (2012). Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de TiziOuzou Thèse de Doctorat .Université Mouloud Mammeri.
- [2] Amel, D. (2008). Biodégradation des crésols par le microbiote des eaux usées de la ville de Constantine. Mémoire de magister Université Mentouri-Constantine.
- [3] Ala, A. (2009). Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire de magister .Université Mentouri-Constantine.
- [4] Sedira, N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de Doctorat .Université de Souk Ahras.
- [5] Khalfaoui, A. (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.
- [6] Gueu, S. (2019). Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse.Doctoral dissertation. Université de Lorraine.
- [7] Carre, G. (2013). Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes: application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.
- [8] Bouafia, S. (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Université de Paris-Est, France.
- [9] Capon, M., Courilleu, V., &Valtte, C. (1999). Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN, 2-9502444.
- [10] Kacha, S., Ouali, M., & Elmaleh, S. (1997). Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 10(2), 233-248.
- [11] Akila, B. (2011). Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif .Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.
- [12] Aliouche, S. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire de magister. Université Mentouri Constantine.
- [13] Tiar, A., Askarne, L., Addi, E. A., Assabbane, A., & Boubaker, H. Etude de la biodégradation des polluants industriels–cas des colorants azoïques. *SMETox Journal*, 1(1), 63-68.

Références bibliographiques

- [14] Tafer, R. (2007). Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque). Mémoire de magister .Université Mentouri Constantine.
- [15] Bentaiba, F. (2008). Optimisation des paramètres opératoires dans l'oxydation photocatalytique de certains colorants synthétiques dans l'eau. Mémoire de Magister .Université Saad Dahlab de Blida.
- [16] Chetoui, S. (2010). Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Mémoire de magister .Université Mentouri Constantine.
- [17] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
- [18] Bousnoubra, I. (2010). Etude comparative de la photodégradation du vert de Methyl par divers procédés photochimiques en milieu aqueux. Mémoire de magister .Université Mentouri-Constantine.
- [19] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels .Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée.
- [20] Boucherit, N. (2016). Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.
- [21] Naidja, L. (2010). Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine.
- [22] De Reguardati, S., & Barthe, W. (2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie: aspects physico-chimiques. Muséum national d'histoire naturelle.
- [23] Chenini, H. (2013). Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique «orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de Doctorat. Université de Mentouri-Constantine.
- [24] Moumenine, S. (2011). Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Mémoire d'ingénieur d'état. Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen.
- [25] Zakaria, R. S. (2010). Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène .Thèse de magister. Université de Mentouri-constantine.

Références bibliographiques

- [26] Elbariji, S., Elamine, M., Eljazouli, H., Kabli, H., Lacherai, A., &Albourine, A. (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *Comptes Rendus Chimie*, 9(10), 1314-1321.
- [27] Sbai, G., Oukili, K., & Loukili, M. (2016). Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène [Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue]. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 16(2), 272.
- [28] Alaounia, N. (2009). Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Mémoire de magister. Université d'Annaba.
- [29] Belattar, S., &Debbache, N. (2018). Contribution à l'étude de la dégradation photochimique de polluants organiques par les oxyhydroxydes de Fe (III) en solution aqueuse en phase hétérogène. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.
- [30] Tarkwa, J. B. (2019). Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton: optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants. Thèse de Doctorat. Université Paris-Est et l'Université de Yaoundé I.
- [31] Bouanimba, N. (2014). Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 .Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.
- [32] Tatchemo, B., & William, F. (2018). Synthèse par plasma d'arc glissant des dioxydes de manganèse (MnO_2). Application à la dégradation catalytique de la Tartrazine Jaune dans les eaux usées. Thèse de Doctorat. Université Catholique de Louvain.
- [33] Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne-La-Vallée.
- [34] Badaoui, M. (2018). Etude de l'Activité Photocatalytique des Catalyseurs Bi_2O_3 et WO_3 Synthétisés vis-à-vis la Dégradation de l'Orange II et du Phénol .Thèse de Doctorat. Université DjillaliLiabes de Sidi Bel Abbas.
- [35] Balaska, A. (2015). Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar d'Annaba.

Références bibliographiques

- [36] Tomkouani, K. O. D. O. M. (2011). Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux. Thèse de Doctorat. Université de Lome.
- [37] Lakhal, R. (2016). Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche: Caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme réactionnel. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse.
- [38] Atyaoui, A. (2013). Elaboration de TiO_2 sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. Université Pierre et Marie Curie.
- [39] Vincent, G. (2008). Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique: application aux COVs. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [40] Le Pleux, L. (2010). Conception de cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs de type p sensibilisés par un colorant. Thèse de Doctorat. Université de Nantes.
- [41] Lahmar, H. (2017). Elaboration de nouveaux matériaux semi-conducteurs en vue de leurs applications pour la protection environnementale. Thèse de Doctorat. Université Houari Boumediene.
- [42] Marouf, Y. (2019). Etude et simulation des cellules solaires multi-jonctions à base de matériaux semi-conducteurs III-V. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [43] Bouras, S. (2018). Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 , (A= K, Rb, Cs), NaXIrH_6 (X= Ca, Sr, Ba) et $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SyTezSe}_{1-yz}$ par ab initio. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas-Setif 1.
- [44] Nasri, F. (2012). Élaboration et caractérisation de films minces de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur CdTe. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine.
- [45] Salame, B. (2015). Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode élasto-électrique. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie.
- [46] Labidi, M. (2011). Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar.
- [47] Belakroum, K. Magnétisme et structure dans le système spinelle $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ($1.00 < y < 1.30$): Frustration et comportement verre de spin. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.

Références bibliographiques

- [48] Imene, K. A. (2015). Synthèse par voie «Sol-Gel» et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore $(\text{Bi},\text{X})_{1.5}\text{Sb}_{1.5}(\text{Cu},\text{Y})\text{O}_{7\pm\delta}$ avec X,Y :Cation mono-bi-tri-tétravalent . Mémoire de magister. Université Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [49] Tarte, A. P. (1963). Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates—III: Structures du type spinelle. *Spectrochimica Acta*, 19(1), 49-71.
- [50] Rekhila, G. (2010). Synthèse d'oxyde semi-conducteur pour le traitement photo catalytique de l'eau .Mémoire de magister .Université Houari Boumediene.
- [51] Le Trong, H. (2009). Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle: élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale. Thèse de Doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [52] Salek, G. (2013). Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O Thèse de Doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [53] Allal, H. (2010). Elaboration, identification et caractérisation de la solution solide PZT. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine.
- [54] Koussi-Daoud, S. (2016). Préparation électrochimique et caractérisation de couches nanostructurées de semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie.
- [55] Mahroug, A. (2015). Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.
- [56] Bensouyad, H. (2011). Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO_2) dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le ZnO , obtenues par voie sol-gel. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.
- [57] Lalanne, C. (2005). Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules. Thèse de Doctorat. Université Bordeaux 1.
- [58] Benamraoui, F. (2018). Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture .Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas Setif-1.
- [59] Babaa, M. R. (2004). Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. Thèse de Doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1.

Références bibliographiques

- [60] Hamandi, M. (2017). *Élaboration et caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée: application à la Photodégradation de Polluants Organiques*. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1.
- [61] Haddou, M. (2010). *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*. Thèse de Doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [62] Romero, A. M. J. (2013). *Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse*. Thèse de Doctorat. Université Paris Sud-Paris XI).
- [63] Djoudi, L. (2016). *Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de lanthane, aluminium et nickel*. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [64] Bacha, R. (2015). *La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol_ gel, en utilisant le précurseur CuCl₂ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques*. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine.
- [65] Benelmadjat, H. (2007). *Elaboration et caractérisation des composés dopés par des agrégats nanométriques de semiconducteurs*. Thèse de Magister. Université Mentouri-Constantine.
- [66] Tibermacine, W. (2019). *Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle Ni_{1-x} F ex Al₂O₄*. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra.
- [67] Chebira, N. A. S. *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales*. Thèse de Doctorat. Université Frères Mentouri.
- [68] Benalioua, B. (2015). *Contribution a l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse*. Thèse de Doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
- [69] Truffault, L. (2010). *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires*. Thèse de Doctorat. Université d'Orléans.
- [70] Sarantopoulos, C. (2007). *photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux*. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [71] Baghriche, O. (2005). *Contribution de méthodes destructives (Photolyse et POA's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse*. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine.

Références bibliographiques

- [72] Atheba, G. P. (2009). Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Thèse de Doctorat. Université Paul Verlaine, METZ.
- [73] Bennemla, M. (2017). Etude de la photodégradation catalytique et oxydative des produits pharmaceutiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat. Université Houari Boumediene.
- [74] Fassi, S. (2014). Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.
- [75] Belhadj, H. (2011). Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine.
- [76] Cazoir, D. A. (2011). Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales. Thèse de Doctorat. Université de Lyon.
- [77] Edelahi, M. C. (2004). Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse de Doctorat. Université de Marne la Vallée.
- [78] Djakaou, I. S. (2012). Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique: comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [79] Lacombe, S., Tran-Thi, T., Guillard, C., Herrmann, J., Keller-Spitzer, V., Keller, N., ...& Rincon, A. G. (2007). La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *Actualité chimique*, 308, 79.
- [80] Fdil, F., Aaron, J., Oturan, N., Chaouch, A., & Oturan, M. (2003). Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 16(1), 123-142.
- [81] Mansour, D. (2015). Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné électro-Fenton: traitement biologique: application à la dépollution des effluents industriels. Thèse de Doctorat. Université Rennes 1.

Références bibliographiques

- [82] Saidi, F. Z. (2013). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister. Université Abou BakrBelkaid - Tlemcen
- [83] Azri, M., & Zerouali, D. (2013). Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène. *Revue des Energies Renouvelables*, 16(1), 11-22.
- [84] Bouna, L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse.
- [85] Lofficial, D. (2015). Photosynthèse artificielle: élaboration de matériaux composites pour la valorisation de CO_2 par photocatalyse. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1.
- [86] Fedailaine, M. (2016). Conception et modélisation d'un photoréacteur" application à la photoréduction des métaux des eaux usées par électrochimie". Thèse de Doctorat. Université Houari Boumediene.
- [87] Becheikh, N. (2012). Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle dans un microréacteur. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine.
- [88] N'guettia, R. K., Gombert, B., Soro, B. D., Traore, S. K., & Karpel, N. V. L. (2017). Dégradation photocatalytique du 5-fluorouracile par un système UV-A/ TiO_2 : effet de la concentration du catalyseur et du polluant, du pH et des matrices de dilution. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 11(3), 1373-1385.
- [89] Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1.
- [90] Simon, J. C., Dauby, B., & Nonet, S. (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue scientifique des ISILF*, 22, 18-20.

Résumé

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les colorants constituent un facteur majeur de cette pollution qui engendre sa dégradation et la disparition de la vie des faunes et flore.

Ce travail a pour objectif de vérifier l'efficacité de la lumière solaire sur la dégradation photocatalytique des colorants en solution aqueuse.

La photocatalyse est une technique d'épuration basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par des rayonnements.

Les photocatalyseurs (semi-conducteurs) sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou de gap (E_g) séparant les bandes de valence BV et de conduction BC.

Abstract

Environmental pollution is one of the major challenges facing humanity today. The dyes constitute a major factor of this pollution which causes its degradation and the disappearance of the life of the fauna and flora.

The aim of this work is to verify the effectiveness of sunlight on the photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution.

Photocatalysis is a purification technique based on the excitation of a semiconductor by radiation.

Photocatalysts (semiconductors) are materials characterized by the existence of a forbidden band or gap (E_g) separating the bands of BV valence and BC conduction.

ملخص

يعد التلوث البيئي أحد التحديات الرئيسية التي تواجه البشرية اليوم. وتشكل الأصباغ عاملاً رئيسياً في هذا التلوث الذي يتسبب في تدهورها واختفاء حياة الحيوانات والنباتات.

الهدف من هذا العمل هو التحقق من فعالية ضوء الشمس على التحلل الضوئي للأصباغ في محلول مائي.

التحفيز الضوئي هو تقنية تنقية تعتمد على إثارة أشباه الموصلات بالإشعاع.

المحفزات الضوئية (أشباه الموصلات هي مواد تتميز بوجود شريط أو فجوة ممنوعة (على سبيل المثال) تفصل بين نطاقات تكافؤ BV وتوصيلات BC.