

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de

La Recherche Scientifique

Université de Jijel

Mohammed Seddik Ben Yahia



Mémoire de Fin d'Etudes

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

Filière : Science de la matière

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

L'intérêt des matériaux semi-conducteurs dans la photocatalyse pour la dépollution de l'environnement

Présenté par:

Meriai Aimed

Azizi Yasser

Devant le jury composé de :

Présidente : Dr. Remache Wassila

MCB

Université de Jijel

Examineur : Mr. Telmani Khalid

MAA

Université de Jijel

Encadreur : Dr. Lahmar Hicham

MCA

Université de Jijel

Année Universitaire 2019-2020

Remerciements

Nos remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé, le courage et la patience qu'il nous a donnée pour accomplir ce travail.

Il est particulièrement agréable, d'exprimer notre reconnaissance à **Dr.Hicham Lahmar**, Maitre de Conférences à l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel.

Nous pouvons maintenant, lui dire quelle a été notre joie de préparer ce mémoire sous sa directrice. Qu'il soit assuré de notre profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral.

Nous remercions vivement **Dr. Remache Wassila**, MCB à l'Université de Jijel, qui nous fait l'honneur de présider ce jury de ce mémoire.

Nous remercions vivement **Mr. Telmani Khalid**, MAA à l'Université de Jijel, d'avoir accepté de faire partie d'examiner ce travail.

Enfin, un grand merci à nos parents, à tous nos professeurs, à tous nos collègues et amis.

Yasser et Aïmed

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents qui m'ont aidé et m'ont encouragé
pendant toute ma vie d'étude et d'être ma source de bonheur et
de réussite.*

*Ma chère sœur **Sara.A***

*Mes chers amis **Abdelmalek Haloulou, et Khaled
Benacer, et Abdelmalek Chebira, et tous les amis proches.***

Et à tous mes collègues de ma promotion.

Yasser Azizi

Dédicace

*A mes chers **parents**, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*A mes chers **frères** pour leur appui et leur encouragement,*

*A mes chers **sœurs** pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,*

*A mes chers familles **Meriai et Afrid** pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.*

Meriai Aimed

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Chapitre (I): Synthèse bibliographique

Figure I-1: Alliages et acier inoxydable chromiques. _____	6
Figure I-2: Alliage muqueux aux métaux chromiques. _____	6
Figure I-3: Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C. ___	12
Figure I-4: Diagramme de prédominance des espèces chromiques relatif à la concentration. _____	12

Chapitre (II): Théorie des semi-conducteurs

Figure II-1: Conductivité électrique à température ambiante de quelque corps solides. _	19
Figure II-2: Résistivité des différents matériaux. _____	21
Figure II-3: présentation d'un électron et d'un trou libre lors d'une rupture _____	21
Figure II-4: Disposition des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un métal. _____	20
Figure II-5: Fonction de Fermi à T= 0 K et à T> 0 K. _____	22
Figure II-6: Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type n et p. _____	23
Figure II-7: Génération d'électrons et des trous dans un semi-conducteur intrinsèque. ___	24
Figure II-8: (a) Atome de Silicium (b) Cristal de Silicium. _____	25
Figure II-9: La structure de bandes des semi-conducteurs type N et P. _____	26
Figure II-10: Lacune _____	26
Figure II-11: (a) et (b) interstitielle. _____	27
Figure II-12: Structure de bande électronique dans l'image électronique presque libre. _	28
Figure II-13: Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs. _____	31

Chapitre (III): Partie expérimentale

Figure III-1: Schéma du dispositif de compression unie axiale _____	34
Figure III-2: Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC. _____	35
Figure III-3: Spectre DRX de CuCr_2O_4 synthétisé par voie nitrate calciné à 1000 °C. ___	39
Figure III-4: Spectre DRX de CuLa_2O_4 synthétisé par voie nitrate calciné à 950 °C. ___	39
Figure III-5: Spectre infrarouge de CuLa_2O_4 élaboré à 950°C. _____	40
Figure III-6: Variation de la conductivité électrique en fonction de 1000/T. _____	41
Figure III-7: Variation de C-2 en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz) en milieu acide (HCrO_4^- 30 mg L ⁻¹ , pH ~ 3,5), vitesse de balayage 5 mVs ⁻¹ . _____	42

Liste des figures et des tableaux

Figure III-8: Courbe Mott-Shottky (C-2-E) de CuLa_2O_4 dans la solution de travail (pH \sim 4) à une fréquence de 10 kHz. _____	42
Figure III-9: La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante en fonction de λ pour CuCr_2O_4 . _____	43
Figure III-10: Transition optique directe de CuCr_2O_4 (n= 2). _____	44
Figure III-11: La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante. _____	44
Figure III-12: Transition optique directe de CuLa_2O_4 (n= 2). _____	45
Figure III-13: Spectre UV-Vis de la réduction de HCrO_4^- sous lumière solaire en absence d'hétéro-système pendant 3h, (30mg/l, PH \sim 3.5) _____	45
Figure III-14: Cinétique d'adsorption de HCr_2O_4^- (30 mg/ L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ / solution en milieu acide (pH \sim 3.5). _____	47
Figure III-15: Effet de la masse de jonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH \sim 3.5) sur la le % de réduction du chromate. _____	48
Figure III-16: L'influence de la température sur la photo-réduction du HCr_2O_4^- (30 mg/ L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH \sim 3.5). _____	49
Figure III-17: Cinétique de la photo-réduction du HCr_2O_4^- (30 mg /L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH \sim 3.5). _____	50
Figure III-18: Spectre UV-Vis de la réduction de HCrO_4^- sous lumière solaire. _____	51

Liste des tableaux

Chapitre (I): Synthèse bibliographique

Tableau I-1: Valeurs moyennes des chromates dans les différents sites. _____	7
Tableau I-2: Divers propriétés physiques du chrome. _____	11

Chapitre (III): Partie expérimentale

Tableau III-1: Température de frittage des oxydes utilisés. _____	35
--------------------------------------------------------------------------	----

Nomenclature

Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
SC	Semi-conducteur	
BV	Bande de valence	eV
BC	Bande de conduction	eV
E_g	Bande interdite (Gap)	eV
E_a	Energie d'activation	eV
T	Température	K
t^+	Trou	
e^-	Electron	
ATG	Analyse par Thermogravimétrie	
DRX	Diffraction des rayons X	
β	Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (DRX)	Rad
θ	Angle de diffraction du pic le plus intense (DRX)	Rad
IR	Intra rouge	
D	Taille du cristallite	Nm
S_{sp}	Surface spécifique	m ² /g
R	Reflectance	
Λ	Longueur d'onde	Nm
H	Constante de Planck	J.s
C	Vitesse de la lumière	m/s
A	Coefficient d'absorption	cm ⁻¹
Y	Nombre d'onde	cm ⁻¹
ρ_{exp}	Densité expérimentale	g/cm ³
N	Nombre d'Avogadro	

Nomenclature

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

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre (I): Synthèse bibliographique

I-1. Introduction	3
I-2. Etat d'existence du chrome(VI) dans l'écosystème	3
I-3. Domaines d'application du chrome (VI)	4
I-3-1. Usages industriels	5
I-3-2. Usages domestiques	6
I-3-3. Usages dans le domaine médical	6
I-4. Sources d'émissions	7
I-4-1. En Algérie	7
I-4-2. Sources d'émission du Chrome (VI) à l'échelle mondiale	7
I-5. Problèmes posés par le chrome (VI)	8
I-6. Chimie du chrome (VI)	10
I-6-1. Propriétés du chrome (VI)	11
I-6-2. L'acide chromique	11
I-7. Procédés d'élimination du chrome (VI)	13
I-7-1. Procédés membranaires	13
I-7-2. Extraction par solvant	14
I-7-3. Procédés d'échange d'ions	14
I-7-4. Electrocoagulation	15
I-7-5. Précipitation chimique	15
I-7-6. Précipitation électrochimique	16
I-7-7. Photo-catalyse sur le Cr(VI)	16

Chapitre (II): Théorie des semi-conducteurs

II-1. Conductivité électrique	19
-------------------------------------	----

Sommaire

II-1-1. Introduction	19
II-1-2. Semi-conducteurs	20
II-1-3. Conducteurs	21
II-1-4. Isolants	21
II-2. Niveau de Fermi	22
II-3. Mécanisme de conduction	23
II-3-1. Les semi-conducteurs purs ou intrinsèques	23
II-3-2. Semi-conducteur extrinsèque	25
II-4. Les défauts cristallins	26
II-4-1. Lacune	26
II-4-2. Les états de surfaces	27
II-5. Potentiel de la bande plate	29
II-6. Méthode optique de mesure du gap	30
II-6-1. Gap direct	31
II-6-2. Gap indirect	31
Chapitre (III): Partie expérimentale	
III-1. Synthèse des oxydes	33
III-1-1. Produits chimiques	33
III-1-2. Préparation des semi-conducteurs et des jonctions	33
a) Synthèse de CuCr_2O_4 / ZnO	33
b) Synthèse de CuLa_2O_4 / SnO_2	34
III-2. Préparation des pastilles	34
III-3. Préparation des électrodes de travail	35
III-4. Techniques de caractérisations utilisées	36
III-4-1. Analyses radio cristallographiques	36
III-4-2. Analyse par spectroscopie infra rouge	36
III-5. Mesures physiques	36
III-5-1. Détermination de la bande interdite (E_g)	36
III-5-2. Mesures électriques des oxydes	37
III-6. Caractérisations électrochimiques	37
III-6-1. Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques	37
III-6-2. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)	37
III-7. Etude photo-catalytique	38
III-7-1. photo réduction des chromates	38

Sommaire

III-8. Résultats et discussion	38
III-8-1. Analyse par diffraction des rayons x	38
III-8-2. Spectroscopie infrarouge	40
III-8-3. Mesure de la conductivité électrique	40
III-8-4. Mesures de capacitances	41
III-8-5. Propriétés physiques	43
III-8-5-1. Détermination des propriétés optiques	43
III-8-6. Application	45
III-8-7. Réactions redox envisageables	46
III-8-8. Photo-réduction des ions HCrO_4^-	46
a) Etude d'adsorption	46
b) Influence de la masse de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur le rendement de la photo-réduction	48
c) Influence de la température	48
III-8-9. Réduction photo-catalytique	49
III -8-9-1. Etude de la photo réduction sous lumière solaire	50
Conclusion	
Conclusion générale	52
Références Bibliographiques	
Références bibliographiques	53

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'eau recouvre environ 75 % de la terre et 1 % de cette eau est disponible pour l'homme. Elle est la composante essentielle de tous les êtres vivants.

La moitié des réserves d'eau douce du monde est polluée ; cette pollution concerne indifféremment les pays développés et les pays en voies de développement.

La population mondiale a plus que triplé depuis le début du siècle et l'utilisation de l'eau douce a été également augmentée, elle a été multipliée par 6 environ. Dans les années à venir la population continuera à augmenter (environ 40 à 50 %) donc les besoins en eau seront plus importants et les répercussions sur l'environnement se multiplieront.

Les principaux polluants sont les eaux usées, les déchets, les agents contaminants tels que les engrais, les produits chimiques, le pétrole et les divers déchets industriels. Ils proviennent essentiellement des activités humaines (rejet industriel, agricole ou domestique). L'atmosphère contient aussi des polluants contaminants les eaux et le sol. Certains phénomènes tels que les éruptions volcaniques sont liés à la pollution des eaux.

Les rejets de polluants dans l'eau peuvent avoir diverses origines dues aux nombreux usages de l'eau : rejets urbains, rejets agricoles et rejets industriels. Plusieurs techniques d'épurations sont utilisées tel que les résines échangeuses d'ions, charbon actif, alumine activée et osmose inverse. Cependant, ces techniques sont relativement chères et techniquement difficiles à gérer pour des pays n'ayant pas les infrastructures nécessaires à leur mise en place. Dans ce contexte, la désinfection solaire pourrait être une alternative intéressante pour la potabilisation de l'eau dans les pays en voie de développement.

L'objectif principal est l'étude d'un procédé de traitement solaire photocatalytique de l'eau comme une alternative aux procédés existants. Ce travail consiste à développer des méthodes de synthèse de matériaux susceptibles d'être utilisés, dans la dépollution de l'eau par un procédé photo-catalytique.

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

Introduction générale

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

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

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

Le **Chapitre II** est un rappel des notions de base sur la physique du solide (bandes d'énergie). Théorie des semi-conducteurs.

Le **Chapitre III** concerne les différentes méthodes de synthèse des matériaux utilisés dans la dépollution de l'eau chargé par les chromates par processus photo-catalytique proposé théoriquement accomplie par résultats et discussion puis on termine par conclusion générale.

Chapitre (I)

I-1. Introduction

Le chrome (Cr) est un métal existant dans différents états d'oxydation. Le Cr métallique [Cr(0)] ne se trouve pas naturellement dans l'environnement mais il est d'origine humaine. Les composés trivalents [Cr(III)] sont très stables et se trouvent naturellement dans des minerais. Pour le cas du Cr hexa-valent [Cr(VI)], deuxième état le plus stable, il se trouve rarement de façon naturelle dans l'environnement, excepté dans la crocoïte et il résulte la plupart du temps de sources anthropogènes [1]. Le Cr divalent [Cr(II)] est dit instable et s'oxyde rapidement en Cr(III); les états d'oxydation (IV) et (V) sont essentiellement observés comme intermédiaires lors de la conversion entre les états (VI) et (III).

En métallurgie, le secteur des réfractaires et l'industrie chimique sont les principaux utilisateurs du Cr. La cinétique et la toxicité des composés du Cr dépendent principalement de l'état d'oxydation du composé et de sa solubilité dans les milieux biologiques. Schématiquement, le Cr(0) est considéré biologiquement inerte, le Cr(III) est considéré comme l'élément trace essentiel, caractère discuté, et le Cr(VI) considéré comme l'espèce la plus toxique. La plus faible toxicité des composés Cr(III) est généralement attribuée à leur taux d'absorption moins que celle des composés Cr(VI) [2]. Une fois absorbé, le Cr(VI) est réduit en Cr(III), le processus durant lequel des intermédiaires hautement réactionnels ainsi que des espèces réactionnelles de l'oxygène sont formées.

Les composés du Cr(VI) tels que l'acide chromique ou les dichromates sont des oxydants puissants, et l'exposition aiguë peut causer des effets irritants et corrosifs au site de contact. Une exposition cutanée à ces composés du Cr(VI) peut induire une toxicité systémique grave notamment rénale [3]. L'inhalation prolongée de Cr(VI) peut, dans certaines circonstances, mener à l'ulcération et à la perforation du septum nasal, et au cancer de poumon. Le Cr, particulièrement le Cr(VI) et également le Cr(III), est sensible; la dermatite allergique est l'effet le plus commun, l'asthme étant plus rarement rapporté [4].

I-2. Etat d'existence du chrome(VI) dans l'écosystème

Bien qu'on ait identifié plus de 40 minéraux contenant du chrome, et que le chrome est parmi les éléments les plus abondants sur la terre, il ne se rencontre généralement qu'à l'état de traces (à des concentrations inférieures à 1 000 µg/g) dans le sol et les roches de la surface (croûte terrestre) [5].

Presque tout le chrome se trouve dans les roches formants la croûte terrestre est trivalent ; le minéral le plus important renfermant ce métal est la chromite, FeCr_2O_4 [6]. Le chrome est présent sous forme de métal mais aussi sous forme d'Alliages et minerais (ferrochrome; Chromel; Minerai de chromite); de Cations (Cr^{2+} ; Cr^{3+} ; Cr^{6+}), d'Anhydrides de l'acide chromique. Le chrome a d'autres composés tels que ; le chromate de zinc, le chromate de plomb, le sulfochromate de plomb, le rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb... [7].

Aussi, le chrome n'est pas un élément rare, c'est un métal de transition moyennement abondant dans la croûte terrestre. Le clarke est de l'ordre de 100 g à 200 g par tonne dans la croûte terrestre. Il est plutôt abondant dans les roches magmatiques dites ultrabasiqes. En général, le chrome du sol se trouve sous forme minérale insoluble et ne présente aucun danger pour les plantes. En revanche, du chrome mobile et soluble est observé dans l'eau du sol. Les minéraux les plus importants (plus de quarante minéraux ont été identifiés comme contenant du chrome) sont : (la chromite(FeCr_2O_4), chromatite(CaCrO_4), crocoit (PbCrO_4)) [8].

Le chrome est surtout concentré dans les minéraux (silicates de fer et magnésium ou olivines) des basaltes ou serpentines. Ce genre de contexte se rencontre sur le territoire métropolitain dans les régions volcaniques des pays, du cantal ou de l'Aubrac [9].

I-3. Domaines d'application du chrome (VI)

A l'échelle mondiale, 80% du chrome extrait est utilisé dans les applications métallurgiques, parmi lesquelles, une grande partie se retrouve dans la fabrication de l'acier inoxydable. Environ de 15% est employé dans la fabrication des produits chimiques et le reste est utilisé dans des applications réfractaires [10].

Le chrome est l'un des métaux les plus largement utilisés dans l'industrie en raison de ses caractéristiques; la dureté, la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes.

Dans l'industrie chimique, les bichromates sont les plus employés. Les sels hexa-valent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois ainsi que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Le chrome est utilisé dans l'industrie métallurgique pour la production des alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier

rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux [11]. Il est aussi utilisé dans la fabrication des briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores.

Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux (Cr(VI)), le contrôle de la corrosion (Cr(III)), le tannage et la finition du cuir (Cr(III)), le traitement du bois (Cr(VI)) et la production de pigments (Cr(VI) et Cr(III)) [12]. A l'état pur, le chrome n'est utilisé que pour la fabrication des aciers spéciaux et pour le traitement de surface (dépôts anticorrosion dans l'industrie automobile et chromage).

Le chrome à l'état d'oxydation (+VI), Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexa-valent sont: le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome.

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique de chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que les pièces d'automobiles et matériel électrique. On utilise de grandes quantités de chrome alliées au fer et au nickel pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'une autre part [13].

I-3-1. Usages industriels

Durant le XVIII^e siècle, le chrome fut principalement utilisé comme pigment dans la peinture. De nos jours, on l'utilise principalement (à 85%) dans les alliages de métaux. Le chrome est utilisé dans le chromage des métaux (et évite ainsi leur corrosion), le tannage du cuir, la teinture de tissus, les matériaux d'enregistrement audio et vidéo (oxyde de chrome) ou encore la fabrication de pigments (le chromate de plomb est un pigment jaune et l'oxyde de chrome est utilisé dans l'industrie du verre pour donner la couleur verte émeraude) [14].

Il est également employé pour faire des alliages comme l'acier inoxydable (70% Fe, 20% Cr, 10% Ni) (Figure I-1), utilisé dans de nombreux domaines, par exemple dans l'agroalimentaire. Ses sels sont des puissants oxydants.



Figure I-1: Alliages et acier inoxydable chromiques.

I-3-2. Usages domestiques

Le chrome est ubiquitaire : constituant de multiples objets de la vie courante en acier inox, il est présent à l'état de trace dans de nombreux produits, On en trouve dans le matériel de bureau tel que : les colles, les encres, les stylos, les timbres de caoutchouc et autoadhésifs [15]. On mentionne aussi la présence du chrome dans les savons, détergents et cosmétiques, les lessives, dans les peintures, les cirages, les cuirs, les sprays, les piles sèches, les produits de nettoyage des métaux, les lames et la crème à raser.

I-3-3. Usages dans le domaine médical

Certains appareils dentaires sont constitués de stellite, alliage à base de cobalt, de chrome et de molybdène. Notons que lorsqu'il existe un alliage muqueux aux métaux, c'est le nickel qui en est responsable. Près de 100 000 prothèses totales de hanches sont implantées chaque année en France [16].



Figure I-2: Alliage muqueux aux métaux chromiques.

L'isotope ^{51}Cr est utilisé en médecine nucléaire pour la mesure de la masse sanguine, du débit de filtration glomérulaire, de la durée de vie d'hématies, de la durée de vie des plaquettes mais aussi pour la détection d'un manque d'albumine dans l'intestin ($^{51}\text{CrCl}_3$), la recherche de sang dans les sels ou encore pour un examen de la rate.

I-4. Sources d'émissions

I-4-1. En Algérie

Le chrome dans l'environnement peut avoir une origine naturelle chromite (FeCr_2O_4) ou provenir de l'activité humaine (métallurgie, tannage, industrie des colorante, incinération...), elle constitue l'apport majoritaire dans notre société industrielle [17]. En Algérie cette industrie est limitée à 9 tanneries dont trois appartiennent au secteur privé.

Des chercheurs ont évalué des rejets des eaux polluées de la rivière de Mouttas (Wilaya de Jijel) Collectés sur une période de 6 mois [12]. Ils ont prélevé des échantillons d'eau, de sédiments et de végétation (*Agropyrum repens*), collectés dans 4 stations localisées en amont du point le contrôle et en aval de tanneries. Les valeurs moyennes des chromates sont portées dans le tableau I-1.

Tableau I-1: Valeurs moyennes des chromates dans les différents sites.

Station D'échantillonnage	[Cr(VI)](mg/L) Rivière de Mouttas (Jijel)	[Cr(VI)](mg/L) Dans les sédiments	[Cr(VI)](mg/L) Dans les plantes Agropyrum
S1	0.0017	46.7	0.008
S2	0.01	46.00	0.17
S3	1.463	4261	4.82
S4	1.17	114.00	0.37

I-4-2. Sources d'émission du Chrome (VI) à l'échelle mondiale

Les sources d'émission du chrome peuvent être divisées en deux grandes classes, directes et indirectes. La première partie traite les sources d'émission directe du chrome. La catégorie directe principalement comprend des sources qui produisent

ou consomment du chrome ou un composé du chrome pour fabriquer un produit. Les différentes sources dans la catégorie directe sont:

- raffinage du minerai de chromite
- production de ferrochrome
- production réfractaire
- production de produits chimiques au chrome
- placage au chrome
- production d'acier et Tannage du cuir

La deuxième partie traite les sources d'émission du chrome indirect. Ces dernières sont généralement celles qui ne produisent pas de composés de chrome et ne se manipulent que par inadvertance et émettent du chrome, car le Cr est présent comme une impureté dans la matière première ou du carburant utilisé pour effectuer leur activité principale. Par exemple, lors de la combustion des combustibles fossiles pour produire de l'énergie, le chrome est libéré dans l'atmosphère car il s'agit d'un constituant des combustibles brûlés [18, 19]. Les différentes sources dans la catégorie inadvertance sont:

- Combustion de charbon et d'huile
- production de ciment
- Incinération des déchets municipaux et des boues d'épuration
- Tours de refroidissement
- fours à coke

I-5. Problèmes posés par le chrome (VI)

La forme hexa-valent du chrome est la plus problématique; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexa-valent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérogènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé [20, 21]. Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques [22].

L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où, la nécessité d'un traitement spécifique des rejets et d'une révision des réglementations

concernant les teneurs du chrome présents dans les eaux. La valeur maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg L⁻¹ selon U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency). La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III).

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [23]. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. L'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que les éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [24, 25].

L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [26]. Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Les tests de toxicité effectués, sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr(VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme [27].

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillantes dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaibli, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [28].

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus en Germanie en 1930 et aux Etats Unis au début des années 1970 à la suite des inhalations prolongées induisant à des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement chez des ouvriers dans les industries de production de dichromate et de fabrication de pigments [29, 31]. En 1978, Adamson et Bowden [32] ont reporté la mort d'une douzaine de personnes

après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexa-valent du chrome.

En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III), puisqu'il est un élément essentiel à leur croissance mais lorsque les concentrations dépassent une certaine limite, des conséquences négatives peuvent toujours se produire.

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées de cet élément, dues aux rejets industriels dans les eaux de surfaces peuvent endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies des défauts à la naissance et une infertilité ou la formation de tumeurs.

I-6. Chimie du chrome (VI)

L'isotope du chrome le plus abondant est le $^{52}_{24}\text{Cr}$. Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences, les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état (VI) (chromates); l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état (VI) est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement [12]. En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits en multiples applications dans l'industrie dont l'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants.

Le chrome à l'état d'oxydation (+6), Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexa-valent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome [33].

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique de chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique [34]. On utilise de grandes quantités de chrome allié au fer et au nickel pour obtenir l'acier

inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'une autre part.

I-6-1. Propriétés du chrome (VI)

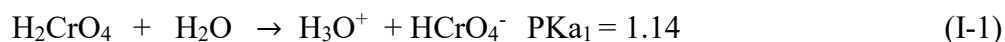
Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur grise, acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [35]. Sa température de fusion est à 1875 °C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau I-2:

Tableau I-2: Divers propriétés physiques du chrome.

Etat ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d5 4s1
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Point de fusion	1 875 °C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol ⁻¹
Volume molaire	7,23×10-6 m3 mol ⁻¹

I-6-2. L'acide chromique

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H₂CrO₄ qui se dissocie sous forme ionique (HCrO₄⁻ et CrO₄²⁻) selon les équations suivantes:



En notant [H₂CrO₄]' la concentration totale du chrome sous toutes ses formes en solution, nous aurons :

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4]_{\text{rest}} + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Or $\text{K}_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HCrO}_4^-] / [\text{H}_2\text{CrO}_4]$ et $\text{K}_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{HCrO}_4^-]$

Donc : $[H_2CrO_4]' = [H_2CrO_4]_{rest} \cdot (1 + (Ka_1 / [H_3O^+]) + (Ka_1 \cdot Ka_2 / [H_3O^+]^2))$

Ou encore : $[H_2CrO_4]' = [H_2CrO_4]_{rest} \cdot (1 + 10^{pH - PKa_1} + 10^{pH - PKa_1 - PKa_2})$

$[H_2CrO_4]' = [H_2CrO_4]_{rest} \cdot \alpha_{H_2CrO_4}$ $[HCrO_4]' = [HCrO_4^-] / 10^{pH - PKa_1} \cdot \alpha_{H_2CrO_4}$

$[H_2CrO_4]' = [CrO_4^{2-}] / 10^{pH - PKa_1 - PKa_2} \cdot \alpha_{H_2CrO_4}$

Percentage: $[H_2CrO_4]_{rest} \cdot \alpha_{H_2CrO_4} = 100\% \Rightarrow \% [H_2CrO_4]_{rest} = 100 / \alpha_{H_2CrO_4}$

$\% [HCrO_4^-] = (100 \cdot 10^{pH - PKa_1} / \alpha_{H_2CrO_4})$

$\% [CrO_4^{2-}] = (100 \cdot 10^{pH - PKa_1 - PKa_2} / \alpha_{H_2CrO_4})$

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25° C, est donné par la figure (I-3) et (I-4) [36].

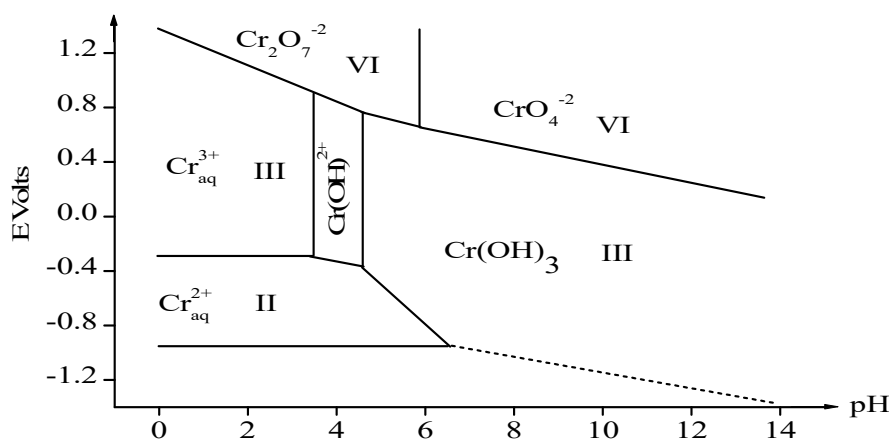


Figure I-3: Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C

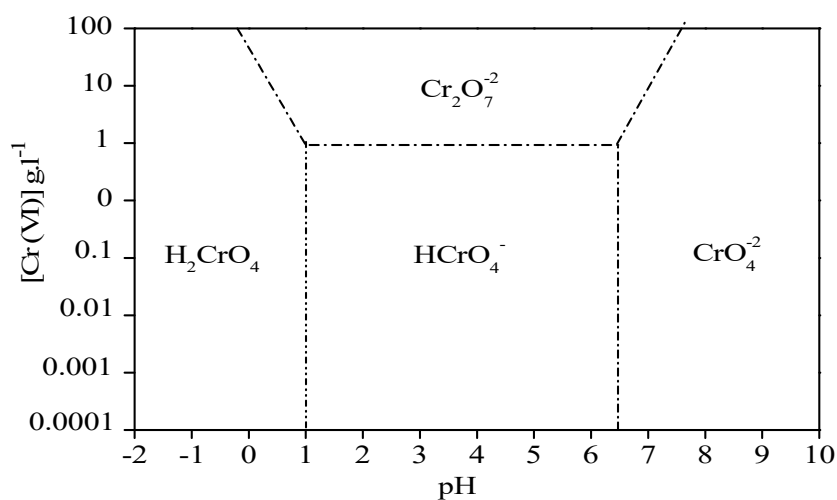


Figure I-4: Diagramme de prédominance des espèces chromiques relatif à la concentration

I-7. Procédés d'élimination du chrome (VI)

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés:

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nano-filtration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexations, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

I-7-1. Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets [37, 38]. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière.

Les procédés Baro-membranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nano-filtration et l'ultrafiltration.

Les procédés électro-membranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse. Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Cette catégorie de procédés n'a jamais été testée pour l'élimination du chrome.

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. En plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme:

- Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.

- La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées (2 à 5 m s⁻¹), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée [39].

I-7-2. Extraction par solvant

L'extraction par solvant est une technique de séparation et de purification efficace. Elle offre une alternative pour la récupération des différents ions métalliques contenus dans les effluents industriels.

En plus des applications industrielles, elle peut être aussi réalisée dans divers domaines tant minérale qu'organique. Dans le domaine de traitement des effluents industriels pour l'extraction des métaux toxiques tels que:

- La récupération du chrome (VI) n partir des solutions acides par le TPP (Triphenylphosphine) et par l'Amine 336 (Tri-(CS-C10) amine) [40].
- L'extraction de Cr(VI), de Mo(V) et de w(VI) contenant dans une solution d'acide sulfurique Par une amine Primaire.
- L'extraction de l'Hg(II) d partir d'une solution d'acide chlorhydrique par l'Aliquat 336 (Tri- octyl méthyle ammonium chloride).
- L'extraction de Zn(II) de Cd(II) et de Cr(III) d partir de solutions d'acide phosphorique par études sur le chromele TBP (Tri-n-butyl phosphate).
- L'extraction du strontium d partir de solutions d'acide nitrique par les éthers Couronnes.

I-7-3. Procédés d'échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse [41].

Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau [42]. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation, déminéralisation. Pour l'élimination du chrome, plusieurs résines spécifiques ont été utilisées dont on peut citer l'Amberlite IRA-96 et Dowex 1×8. Pour l'Amber lite IRA96, l'absorption

diminue quand on augmente le pH alors que pour la Dowex 1×8, l'efficacité de la sorption de Cr(VI) augmente avec le pH du milieu jusqu'à atteindre une valeur optimale [43].

Les résines type Amber lite IR 120 (résine cationique acide fort), Amber lite IRA 420 (résine anionique base forte), Amber lite IR 67RF (résine anionique base faible), ont été utilisées pour éliminer le Cr(VI) à partir d'effluent industriel de platinage. On peut affirmer que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est un combiné, composé de résine cationique «forte» et résine anionique «faible».

Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination voisin de 95% qui reste valable que pour les solutions de faibles teneurs de chrome [44].

I-7-4. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en Aluminium ou en Fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques (Al_3^+ ou Fe_2^+) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyle à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$ favorisent la formation de floes. Ces groupements hydroxyles OH^- permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques ($M(OH)_n$) avec les ions métalliques (Mn^+) contenus dans une solution à traiter. Dans le traitement des surfaces, cette technique peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques [45]. L'un des avantages de cette technique est un coût de fonctionnement plus faible que celui d'un procédé classique nécessitant l'ajout périodique de réactifs.

Dans ce cas du Cr(VI) l'électrocoagulation permet d'atteindre des pourcentages d'élimination de l'ordre de 100 % à un pH = 11 avec une intensité de courant fixée à 7,4 A, la concentration de l'électrolyte NaCl 33,6 mM et un temps de contact de 70 min. Toutefois une quantité importante de boues est générée en utilisant cette méthode. Ces boues ne sont pas dangereuses mais restent gênantes pour l'environnement [46].

I-7-5. Précipitation chimique

La précipitation s'effectue en deux étapes [47]: La première consiste à réduire le Cr (VI) en Cr (III) qui est moins toxique, moins soluble et moins mobile que le Cr (VI). La réduction du Cr (VI) se déroule habituellement dans des conditions acides

(pH 2-3). La deuxième correspond à la précipitation du Cr (III) dans un domaine de pH basique (8-10) pour former l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Généralement les agents réducteurs utilisés sont le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux.

Dans le cas de l'utilisation de ce dernier réactif, on note que le fer (II) joue un rôle important comme réducteur et précipitant du Cr(VI). Les deux étapes se déroulent simultanément et donnent lieu à la formation d'hydroxyde ferrique insoluble qui est Co-précipité avec l'hydroxyde de Cr(III) [48]. Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en chrome.

I-7-6. Précipitation électrochimique

La précipitation électrochimique a été utilisée pour éliminer le chrome dans des eaux usées. Les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99% et la concentration de chrome résiduel est inférieure à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible [49]. Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

I-7-7. Photo catalyse sur le Cr(VI)

Récemment, la réduction photo-catalytique de Cr (VI) à Cr (III) utilisant la technologie de photo-catalyse à semi-conducteurs a reçu une attention considérable [50]. De tous les semi-conducteurs, le TiO_2 est le photo-catalyseur le plus utilisé en raison de son produit chimique favorable, haute stabilité et coût relativement faible [51]. Electron (e^-) et Trou (h^+) sont générés pendant la transformation de la photolyse de TiO_2 .

Ces photoélectrons et trous recombinent ou s'impliquent dans des réactions redox. Les électrons photographiques dans la zone DSC sous l'irradiation de la lumière peuvent arriver rapidement à la zone de catalyse [52], favorisant la réduction de la transmission du Cr (VI). Dégradation de la biologie, les photoélectrons peuvent attaquer O_2 pour produire des espèces actives $\text{O}_2^{\cdot -}$, H_2O_2 Les trous de photo avec une capacité très oxydante peuvent directement participer à la dégradation oxydative de la production d'armes ou de l'eau oxydante pour produire HO^{\cdot} . Ces espèces actives

généérées $O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 et HO^{\cdot} peuvent dégrader complètement les produits biologiques au CO_2 et à l'eau.

Par conséquent, les photoélectrons et les trous peuvent jouer un rôle dans la dégradation des polluants organiques [53]. Pour la réduction photo-catalytique de Cr (VI), des électrons à la bande de conduction (BC) de TiO_2 réduisent Cr (VI) à Cr (III).

Mais les trous de photo ne peuvent pas être utilisés pour réduire le Cr (VI) et même produire OH^{\cdot} de l'oxydation de l'eau, l'élément qui s'oxyde sera Cr (III) à Cr (VI). De plus, les trous de photo ne peuvent pas être utilisés pour réduire de la même manière Cr (VI) et produire HO^{\cdot} de l'oxydation de l'eau, qui s'oxydera Cr (III) à Cr (VI). Pendant ce temps, la grave recombinaison d'électrons provoque sa réduction très lente. Ainsi, des composés organiques [54], tels que le méthanol, l'éthanol et l'acide, sont souvent ajoutés comme étant le tremplin pour supprimer la recombinaison de charge et éviter la formation de HO^{\cdot} , conduisant ainsi à l'amélioration de la photo-réduction.

Alternativement, la réduction photo catalytique de Cr (VI) peut être menée en couple avec l'oxydation des organiques en ajoutant des polluants organiques en solution. Les ions de métaux lourds et polluants inorganiques existent généralement simultanément dans les systèmes de pollution réels. Récemment, La poudre de TiO_2 en suspension s'est avérée être un traitement de photo-catalyseur efficace des eaux usées (Cr (VI)) avec des produits biologiques. Toutefois, sa légère réponse sous irradiation UV de la bande de son gap (3.2 eV), la profondeur de pénétration de la lumière UV, la filtration et la re-suspension de ces poudres limitent son application pratique [55]. En plus, il est évident que TiO_2 ne convient pas seul au traitement des eaux usées chargées aux Cr (VI) [56].

Par conséquent, développer des systèmes efficaces et durables dans une réponse légère visible pour la réduction de Cr(VI) devient nécessaire la poudre de TiO_2 en suspension s'est révélée être un traitement photo-catalyseur efficace des eaux usées Cr (VI) avec des produits biologiques, un nouveau film TiO_2 est utilisé pour la réduction photo catalytique de Cr (VI) en solution aqueuse sous irradiation de la lumière visible. Le film TiO_2 préparé était un composite de deux zones, zone de colorant-sensibilisée (DS) et zone de catalyse. Dans la zone DS, une structure similaire de cellules solaires sensibilisées (DSC) sensibilisées (DSC) a été fabriquée, composée d'un film TiO_2 sensible à colorant, d'électrolyte et d'un comptoir [57].

L'absorption lumineuse et la séparation de charge sont terminées dans la zone DS. Les électrons injectés de colorants dans (BC) de TiO_2 peuvent diffuser de la zone DS à la zone de catalyse le long du réseau de nanoparticules TiO_2 .

Toute espèce avec un potentiel de réduction plus positif que le (BC) de TiO_2 peut consommer ces électrons dans la zone de catalyse, parmi lesquels la réduction de Cr (VI) à Cr (III) est encline à être réalisée. En outre, l'efficacité de travail élevée à travers le film TiO_2 nous a inspiré pour vérifier la possibilité d'une réduction photo catalytique de Cr (VI) en l'absence de tout organique [58, 59].

Chapitre (II)

II-1. Conductivité électrique

II-1-1. Introduction

La conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et de toute forme d'irradiation et de défauts [60]. Ce sont des variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semi-conducteurs des matériaux importants pour l'électronique et ses applications.

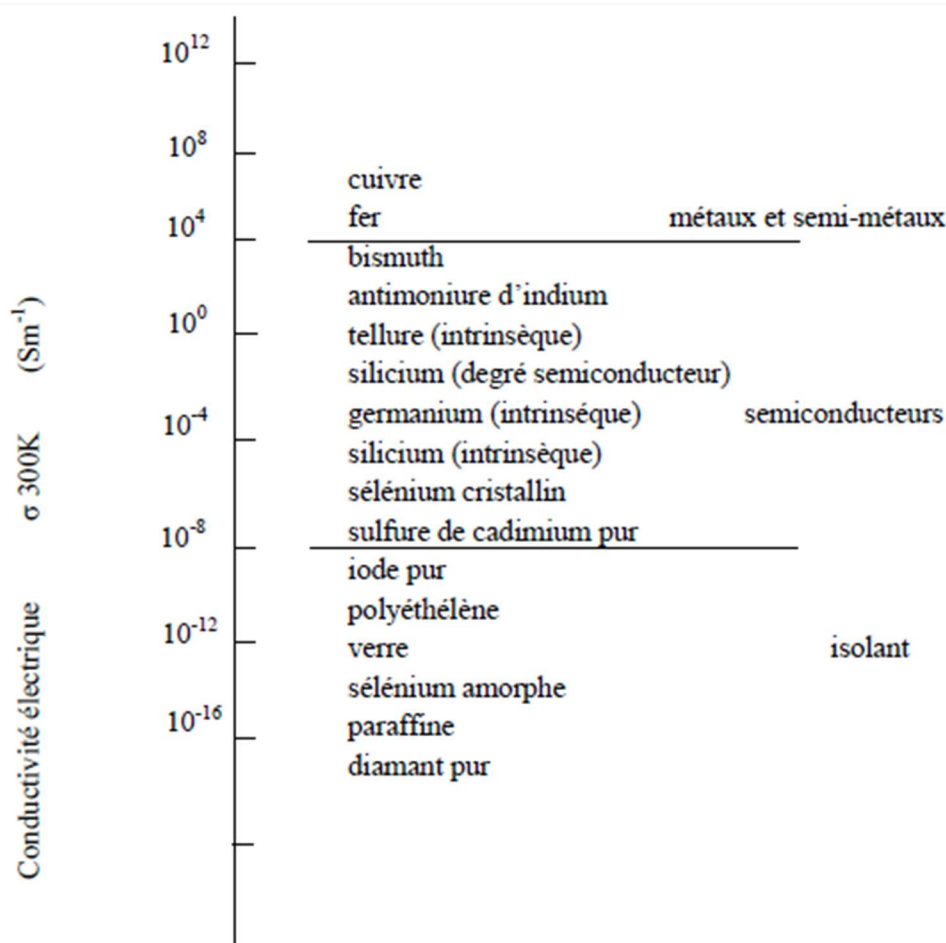


Figure II-1: Conductivité électrique à température ambiante de quelque corps solides.

La science des matériaux consiste de leurs utilisations sur leurs propriétés. L'utilisation des matériaux passe de l'empirique à la technologie de pointe. Les matériaux contiennent en général des défauts tels que les joints de grains, les sites interstitiels et les dislocations [61]. Un matériau de faible résistivité est un métal, celui dont la résistivité excède $10^8 \Omega.cm$ est un isolant.

La résistivité des semi-conducteurs est entre celle de ces deux types de matériaux. La conduction dans les semi-conducteurs est assurée par les électrons et

les trous. Un semi-conducteur pur est appelé intrinsèque, celui qui contient des impuretés est dit extrinsèque. Les liaisons dans les semi-conducteurs binaires II -VI sont proches des liaisons covalentes [62].

Dans les semi-conducteurs binaires II -VI, un atome de l'élément II prend trois atomes voisins de l'élément VI et l'atome de l'élément VI prend trois atomes voisins de l'élément II. Le réseau de cette structure est une variante de la structure diamant (blende de zinc), qui est constituée de deux structures cubiques à faces centrées imbriqués et décalés l'un de l'autre d'un quart de la diagonale principale [63]. Les semi-conducteurs II -VI montrent une large bande interdite, qui est reliée à l'émission ou à l'absorption d'une lumière de longueur d'onde caractéristique du matériau [64].

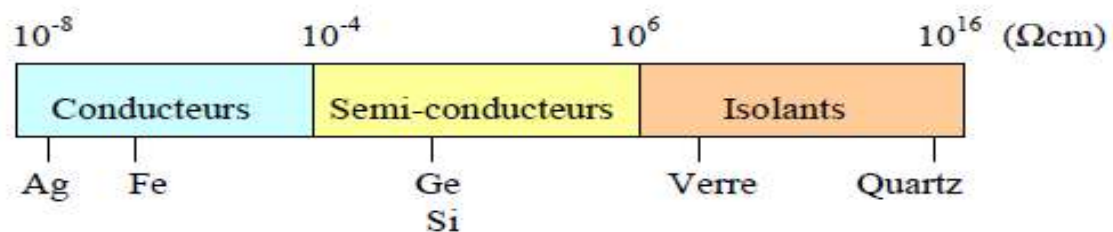


Figure II-2: Résistivité des différents matériaux.

II-1-2. Semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés (dopage, défauts du réseau), et de la lumière [65].

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : $10^{-6} \text{ S/m} < s < 10^5 \text{ S/m}$. Au zéro absolu de température, ils se comportent comme des isolants; leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs [66].

La résistivité des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à $10^{+4} \Omega \cdot \text{cm}$ [67]. Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (Dopé) par des impuretés [68].

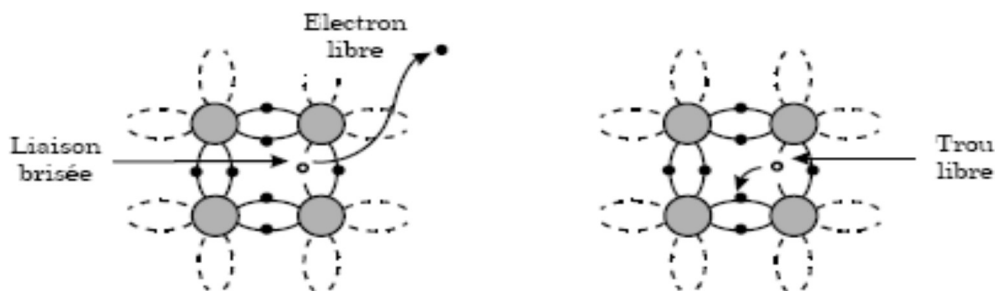


Figure II-3: présentation d'un électron et d'un trou libre lors d'une rupture

II-1-3. Conducteurs

Les matériaux conducteurs ont une faible résistance du courant, leur conductivité est supérieure à 10^5 S/m [69]. 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.

II-1-4. Isolants :

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée: 10^8 à $10^{16} \Omega \cdot m$, car ils contiennent très peu d'électrons libres [70]. Les matériaux dont la résistivité est supérieure à $10^8 \Omega \cdot cm$ sont considérés comme isolants ; c'est le cas pour le verre, la silice (SiO_2), le carbone (diamant) [71]. L'augmentation de la température peut provoquer la libération d'électrons (ainsi que de<trous>) qui peuvent participer de la conduction électrique, ce qui provoque une baisse de la résistivité avec la température [72].

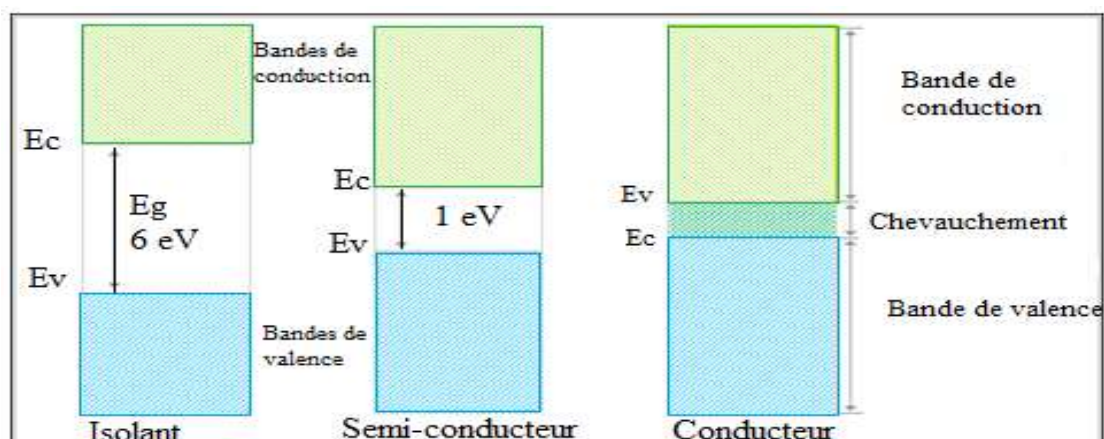


Figure II-4: Disposition des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un métal.

II-2. Niveau de Fermi :

Les électrons dans un solide occupent des niveaux énergétiques bien définis. La répartition de ces électrons est décrite en fonction de la température par le niveau de Fermi. Lorsque la température du solide tend vers zéro °K, le niveau de Fermi correspond au niveau d'énergie le plus élevé occupé par les électrons [73]. Donc, deux bandes énergétiques permises sont observées, l'une remplie d'électrons qui se positionne au-dessous du niveau de Fermi, et l'autre bande est vide, elle se place au-dessus du niveau de Fermi. Aussi, Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique des électrons qui suivent la statistique de Fermi probabilité $F(E)$ pour qu'un niveau d'énergie E soit occupé par un électron, à une température donnée, elle obéit à la statistique de Fermi-Dirac [74]:

$$f_n(E) = \frac{\text{nombre de cases occupées par les électrons (entre } E \text{ et } E+dE)}{\text{nombre de cases disponibles (entre } E \text{ et } E+dE)} = \frac{n(E)dE}{nc(E)dE} \quad (\text{II-1})$$

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II-2})$$

Le niveau de Fermi (E_F) par définition correspond à une probabilité d'occupation égale à 1/2 quelle que soit la température T . La figure (II-5) donne l'évolution de $f_n(E)$ en fonction de la différence $(E-E_F)$ à différentes températures ; sa valeur varie (plus ou moins) rapidement de 1 à 0 en passant toujours par le point 0,5 pour $E-E_F = 0$.

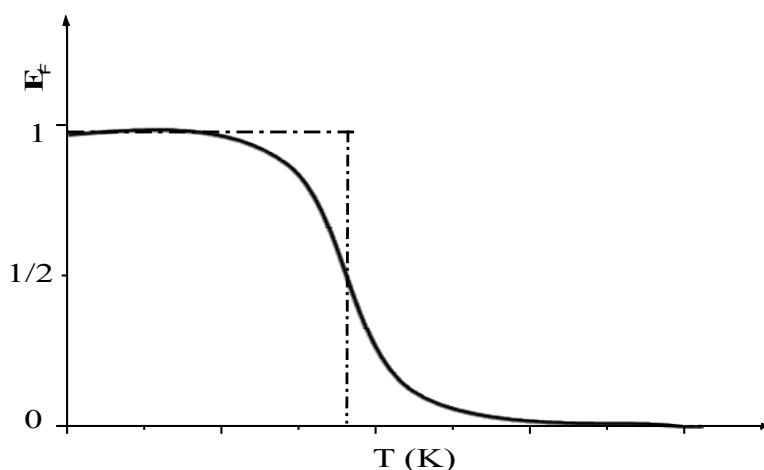


Figure II-5: Fonction de Fermi à $T=0$ K et à $T>0$ K.

- A $T = 0$ K, tous les états d'énergie inférieure à E_F (BV) sont occupés et ceux d'énergie supérieure à E_F (BC) sont libres. Il en résulte que le semi-conducteur se comporte comme un isolant.
- A $T > 0$ K quelques électrons sont libérés des états de BV et occupent des états de BC. Un semi-conducteur non dopé ou intrinsèque peut ainsi conduire le courant, et sa conductivité électrique est due à la fois aux électrons et aux trous.
- Dans le cas d'un semi-conducteur type p , le niveau E_F est proche du niveau BV. Dans le cas d'un semi-conducteur type n , il est proche du niveau BC (Figure II-6).

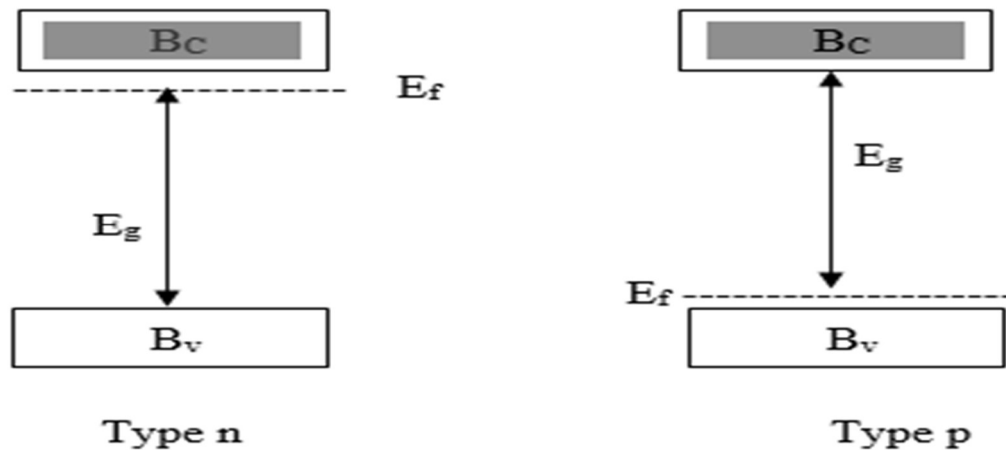


Figure II-6: Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type n et p.

II-3. Mécanisme de conduction

Pour un semi-conducteur, il existe deux types de conduction : la conduction par électron et la conduction par trous. Si dans un cristal certains atomes sont manquants, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de l'atome manquant 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 [75].

II-3-1. Les semi-conducteurs purs ou intrinsèques

Un semi-conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur).

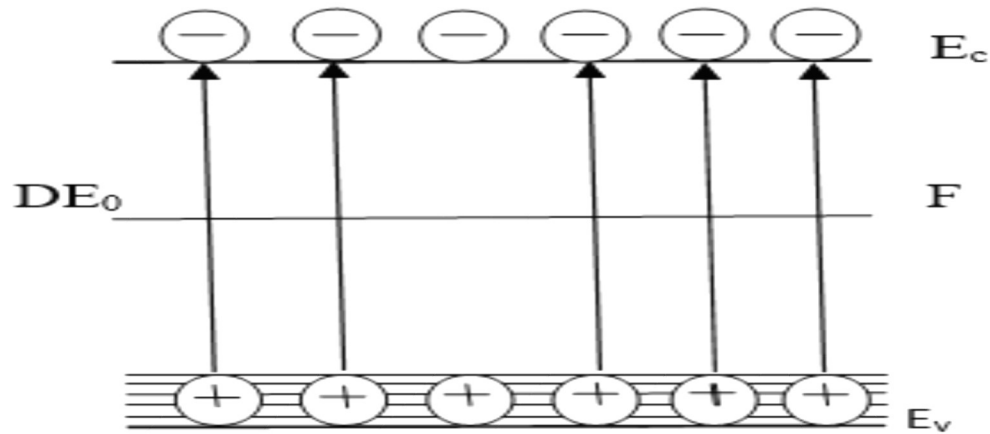


Figure II-7: Génération d'électrons et des trous dans un semi-conducteur intrinsèque.

Un semi-conducteur pur, régulier et sans défauts structuraux 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.

Un semi-conducteur dit intrinsèque est un matériau idéal ne possédant ni un défaut physique ni un défaut chimique. Le monocristal du silicium possède une structure de type tétraédrique c'est à dire que chaque atome est entouré symétriquement de 4 atomes. Lorsque le corps est parfaitement pur, il est qualifié d'intrinsèque.

Exemples: Silicium (Si), Germanium (Ge), Sélénium (Se) [76].

Le Silicium est un atome tétravalent : Il possède 4 électrons de valence qui vont se mettre en commun avec d'autres atomes de Silicium pour avoir la forme cristalline (Figure II-8).

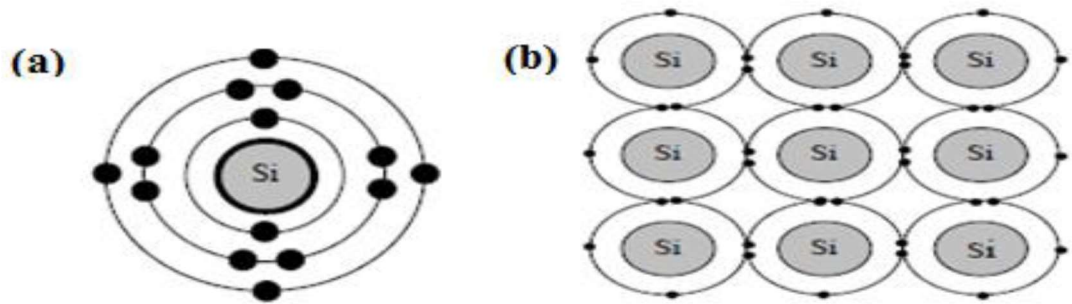


Figure II-8: (a) Atome de Silicium (b) Cristal de Silicium.

II-3-2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage [77].

Il existe deux types des semi-conducteurs : type N ou type P.

- **Semi-conducteur de type N:** Les dopants de type N sont également connus comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou plus, qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec les matériaux intrinsèques dans lequel ils ont été placés[78].

Dans les matériaux de type N les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires.

- **Semi-conducteur de type P:** Les dopants de type P, ou accepteurs sont des éléments ou des composés ayant trois au moins d'électrons de valence et acceptent des électrons [79]. Les matériaux de type P ont des trous comme porteurs majoritaires et des électrons comme porteurs minoritaires. La figure II-9 présente la structure de bandes de deux types N et P.

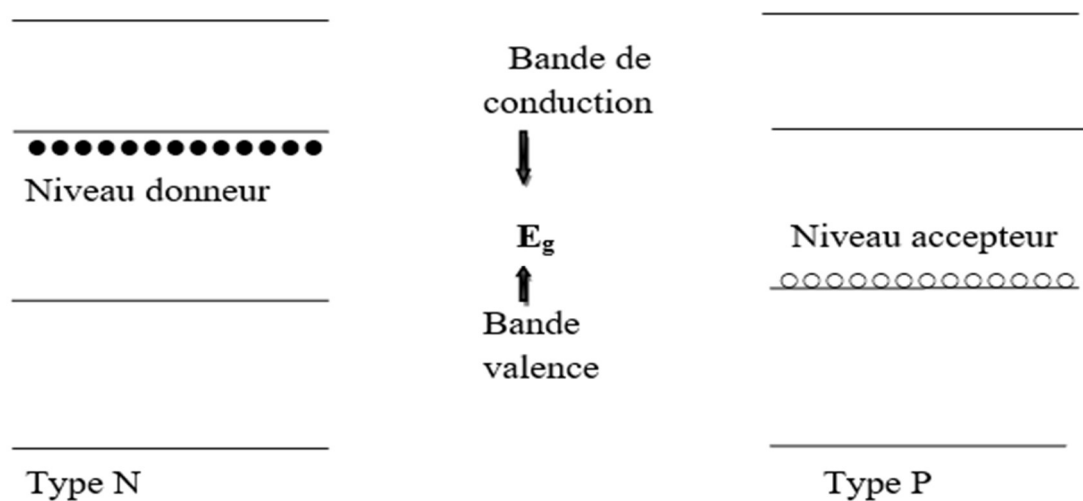


Figure II-9: La structure de bandes des semi-conducteurs type N et P.

II-4. Les défauts cristallins

Un défaut cristallin est une interruption de la périodicité du cristal. La périodicité d'un cristal représente la répétition régulière des positions atomiques dans les trois directions de l'espace [80]. Les motifs réguliers sont interrompus par des défauts cristallographiques. Ils peuvent être ponctuels (dimension 0), linéaires (dimension 1), planaires (dimension 2) ou volumiques (dimension 3).

II-4-1. Lacune

Une lacune est le défaut cristallin le plus simple. C'est un site du réseau ne contenant aucun motif, aucun atome.

Il résulte de l'absence d'une unité cristalline (un atome) dans la maille du réseau. L'existence des lacunes a été prédite en 1926 par Frenkel [81]. Il existe deux mécanismes de formation de lacunes lorsque l'atome quitte un nœud du réseau.

Dans le premier cas : l'atome se déplace vers la surface/l'extérieur du matériau, ce type de défauts est nommé "défauts de Schottky" [82].

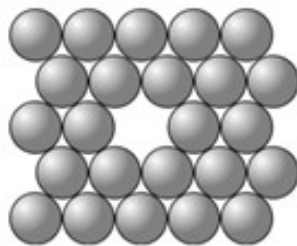


Figure II-10: Lacune

➤ Le deuxième cas: **Interstitiels**

Les défauts interstitiels sont des atomes positionnés dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est de même nature que les atomes constituant les réseaux, on parle alors de défaut auto-interstitiel.

- l'association d'une espèce cristalline interstitielle et de la lacune associée est un défaut de Frenkel [83], Ce dernier apparait dans les solides ioniques (par exemple : ZnS, AgBr, AgCl), l'ion qui a le plus petit diamètre va occuper une position interstitielle, et c'est souvent le cation qui se déplace vu qu'il a un rayon plus petit. Le défaut de Frenkel ne contribue a aucun changement dans la densité du cristal ni dans son poids, il implique juste une migration des ions dans le cristal [84].

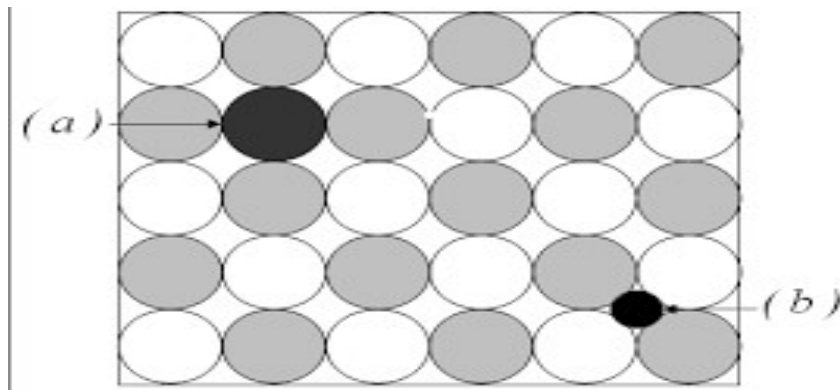


Figure II-11: (a) et (b) interstitielle

II-4-2. Les états de surfaces

Les états de surface sont des états électroniques trouvés à la surface des matériaux. Ils sont formés en raison de la transition nette de matériau solide qui se termine par une surface et ne se trouve que sur les couches d'atomes les plus proches de la surface [85]. La résiliation d'un matériau avec une surface conduit à un changement de la structure de bande électronique du matériau en vrac au vide. Dans le potentiel affaibli à la surface, de nouveaux états électroniques peuvent être formés, ainsi appelés états de surface.

Dans les semi-conducteurs, l'existence « d'états de surface », c'est-à-dire de niveaux d'énergie possibles pour les électrons en surface dans un domaine de valeur correspondant à la bande interdite en volume a été prévue théoriquement depuis longtemps [86].

➤ États de Tamm en semi-conducteurs

Le premier, Tamm [87], a montré, en 1932, que de nouveaux niveaux d'énergie pouvaient apparaître à la brusque discontinuité du potentiel périodique du réseau à la surface du semi-conducteur.

Les états de surface calculés dans le cadre d'un modèle de liaison étroite sont souvent appelés États TAMM. Dans l'approche de liaison étroite, les fonctions d'onde électronique sont généralement exprimées en combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [88-89], si une orbitale particulière est responsable de la liaison chimique, par exemple. L'hybride SP^3 en Si ou Ge, il est fortement affecté par la présence de la surface, les liaisons sont cassées et les lobes restants de l'orbital sortent de la surface [90]. Ils s'appellent des obligations pendantes. Les niveaux d'énergie de ces états devraient se passer de manière significative des valeurs en vrac [91].

➤ États de Shockley en semi-conducteurs

L'approximation d'électrons presque libre peut être utilisée pour dériver les propriétés de base des états de surface pour les semi-conducteurs d'écart étroits (Shockley [92] a précisé les conditions de leur apparition).

Le modèle de chaîne linéaire semi-infini est également utile dans ce cas [93].

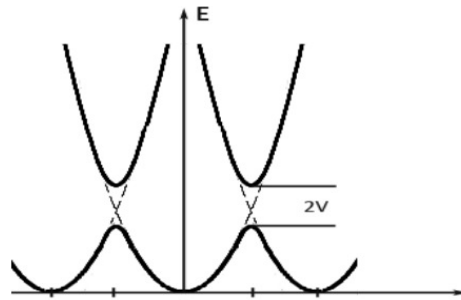


Figure II-12: Structure de bande électronique dans l'image électronique presque libre.

Loin de la limite de la zone de Brillouin, la fonction d'onde électronique a le caractère d'onde plane et la relation de dispersion est parabolique [94]. À la limite de la zone de Brillouin, la fonction d'onde est une onde debout composée d'une onde entrante et réfléchi. Cela conduit en fin de compte à la création d'un écart de bande [95].

- A partir de ces considérations théoriques de nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence le rôle des états de surface dans diverses propriétés des semi-conducteurs : conductivité superficielle induite par champ

électrique [96], vitesse de recombinaison superficielle [97], instabilités dans le temps [98].

Dans les 5 dernières années, ces études ont connu un regain d'intérêt et ont pénétré le domaine de la recherche appliquée en raison du rôle important joué par les « états de surface » dans les propriétés électroniques des dispositifs en semi-conducteurs (diodes, transistors, MOS) [99].

Ces études ont bénéficié d'un environnement nouveau caractérisé par : Une meilleure connaissance théorique des propriétés électriques de la surface du semi-conducteur, notamment grâce aux travaux de Garrett et Brattain [100].

II-5. Potentiel de la bande plate

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis bien définis, le comportement de ces électrons dans un réseau cristallin périodique est différent.

Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, comme dans le cas du réseau cristallin du silicium, la présence des atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux permis de chaque atome [101]. Cela entraîne une multitude quasi continue d'états autour de chaque niveau permis de l'atome individuel. Cet ensemble d'états, très proches entre eux, est plutôt considéré alors comme une bande d'énergie permise, avec une densité d'états associée.

Il y aura un équilibre entre le niveau de Fermi (état physique) dans le matériau semi-conducteur (SC) et le couple redox $E_{\text{ox/red}}$ (état électrochimique), lorsqu'un SC est immergé dans un électrolyte redox de potentiel $E_{\text{ox/red}}$ [102], ces deux états sont liés par la relation :

$$E_F \text{ (eV)} = - (E_{\text{ox/red}} + 4,75) \quad (\text{II-3})$$

La relation (II-3) constitue la base de la photo-électrochimie. La valeur - 4,75 eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturée (ECS) par rapport au vide absolu. Le potentiel de la bande plate (flat band potentiel V_{fb}) est déterminé à partir de la variation de la capacité différentielle de la couche de charge spatiale (C_{cs}) en fonction du potentiel appliqué (V). La relation (II-4) (de Mott-Schottky) exprime la capacité appliquée dans le domaine de potentiel qui correspond à une situation de déplétion des porteurs majoritaires.

$$\frac{1}{C_{cs}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N(V - V_{bp} - \frac{KT}{V})} \quad (\text{II-4})$$

Avec : C_{dc} étant la capacité de la double couche, ϵ la permittivité du matériau, ϵ_0 la permittivité du vide, N la concentration effective des porteurs de charge, e la charge de l'électron, V_{bp} le potentiel de la bande plate. La différence $(V - V_{fb} = B)$ représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte [103-104].

II-6. Méthode optique de mesure du gap :

La largeur de la bande interdite (E_g) est déterminée à partir de l'abscisse du point d'inflexion (λ_0) de la courbe de réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde. E_g est déduit en utilisant la relation suivante:

$$E_g = \frac{h\nu}{\lambda_0} = \frac{1240}{\lambda_0} \quad (\text{Où } \lambda_0 \text{ est en nm}) \quad (\text{II-5})$$

Lorsqu'un photon traverse un semi-conducteur, il peut induire le saut d'un électron depuis un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction. Cette transition est régit par les lois de conservation de l'énergie et la quantité de mouvement, donc du vecteur d'onde. Dans le domaine optique, le vecteur d'onde d'un photon, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, est de l'ordre de 10^{-3}Å^{-1} [105]. Pour les électrons, k varie de 0 à $\frac{2}{ka} = \pi a$, a étant le paramètre de maille du réseau cristallin ; k est donc de l'ordre de 1Å^{-1} . Le vecteur d'onde du photon est ainsi négligeable devant celui de l'électron, excepté aux valeurs de la température proches de 0 K [106].

L'interaction photon/électron, entraine la transition de l'électron de la bande de valence vers la bande conduction sans changement du vecteur d'onde. Les transitions radiatives sont verticales dans l'espace de $k.n$

Les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes, la bande de valence et la bande de conduction, sont séparées par une bande dépourvue de niveaux permis, nommée bande interdite (figure II-13). La particularité de ces bandes permises tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi générer des courants de conduction électrique (s'agissant d'électrons partagés par les atomes du réseau cristallin) [107].

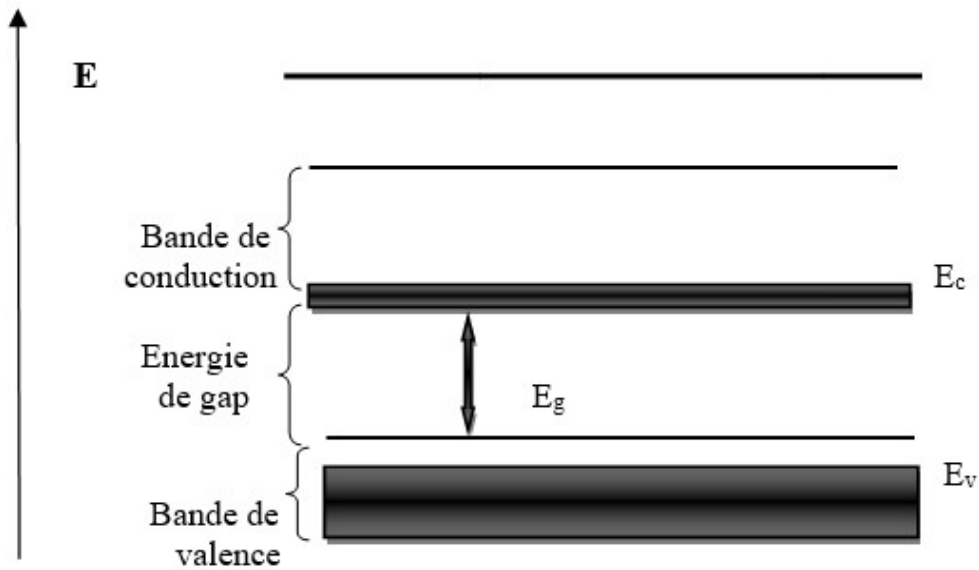


Figure II-13: Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs.

A des températures très basses, la bande de conduction se trouve vide d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, car l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures normales, un bon nombre des atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative [105].

La bande de valence, même quasiment pleine, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction d'électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement [108-109] [82].

II-6-1. Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k [110].

II-6-2. Gap indirect

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante

notamment dans les processus radiatifs [111]. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect.

Chapitre (III)

III-1. Synthèse des oxydes

Dans le travail que nous avons discuté, l'expérimentateur a synthétisé deux oxydes semi-conducteurs qui sont:

- CuCr_2O_4 : cristallisant dans la structure spinelle [112].
- CuLa_2O_4 : cristallisant dans la structure K_2NiF_4 [113].

Ce choix est lié au faible coût et une préparation relativement facile

III-1-1. Produits chimiques

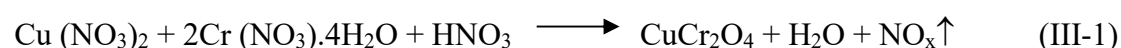
Les produits utilisés pour la synthèse des différents semi-conducteurs sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitements préalables. Il s'agit de:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, 99%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99%), HNO_3 (9 N) (Prolabo 68%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5 %), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, 99.5%), H_2SO_4 (Prolabo 98%), La_2O_3 (Aldrich 97%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), SnO_2 (Ventron 99,9%), Azote gaz (Air liquide, 99%), Acide oxalique d'hydraté (Fluka > 99%).

III-1-2. Préparation des semi-conducteurs et des jonctions

a) Synthèse de CuCr_2O_4 / ZnO

Le spinelle CuCr_2O_4 a été synthétisée par voie nitrate selon le chemin réactionnel suivant:



Des quantités stœchiométriques de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, 99%) et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99 %) sont dissoutes dans l'eau distillée et l'excès de nitrate est décomposé à 300 °C sur une plaque chauffante. A ce niveau, environ 20 mg sont utilisés pour l'analyse thermique gravimétrique (TGA) La poudre amorphe est homogénéisée dans un mortier en agate pendant 30 min et puis calciné à 1000 °C [114].

La poudre est comprimée, les pastilles obtenues sont frittées à 1000 °C pendant 8 heures à l'air. Ensuite la poudre a été broyée et recuite pendant 12 heures afin d'obtenir une bonne cristallinité.

ZnO est préparée par dissolution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5 %) dans l'eau, la solution est déshydratée et dénitrifiée à 250°C. La poudre est traitée thermiquement à 450 °C, l'oxyde obtenu a une couleur légèrement jaunâtre [115].

b) Synthèse de $\text{CuLa}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$

CuLa_2O_4 a été synthétisé également par voie nitrates selon la réaction suivante:



La_2O_3 (Aldrich 97 %) est fortement hygroscopique ; il est préchauffé à 850 °C juste avant l'emploi, refroidi dans un dessiccateur et immédiatement pesé. Il est ensuite mélangé avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck , 99%) dans des proportions stœchiométriques. Les nitrates sont pesés avec précision et dissous dans HNO_3 (~ 6 N); la solution est évaporée et chauffée sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'il n'y a pas de vapeurs nitreuses de NO_x . La poudre est ensuite comprimée en pastilles puis calcinée à 800 °C pendant 12 h dans un creuset en alumine.

Le produit final présente une couleur noire sombre qui est homogénéisée par broyage puis réchauffée à l'air à 950 °C pendant 8 heures. Ce processus opératoire est nécessaire pour l'obtention d'un diffractogramme X comportant les raies d'une phase unique. Le SnO_2 utilisé est d'origine commerciale de marque (Ventron 99,9%).

III-2. Préparation des pastilles

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

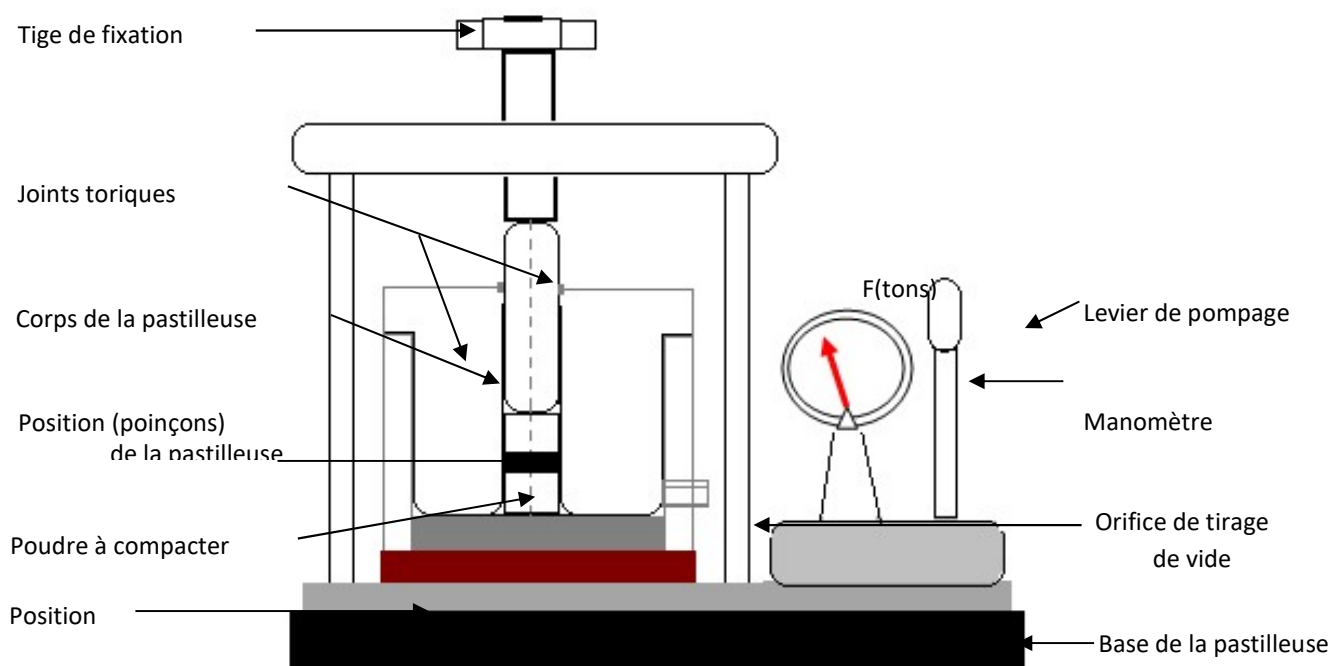


Figure III-1: Schéma du dispositif de compression unie axiale

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

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

Oxyde	Température de frittage °C
CuCr_2O_4	1000
CuLa_2O_4	950
ZnO	450

III-3. Préparation des électrodes de travail

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

Le contact électrique sur les pastilles est réalisé à l'aide d'un fil en cuivre soudé au moyen de l'étain sur la surface de la pastille peinte. Pour la partie électrochimique, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de telle sorte que seule une face (1 cm^2) soit en contact avec l'électrolyte aqueux (Figure III-2). 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-potentiel $I(V)$ et les courbes de capacité [116].

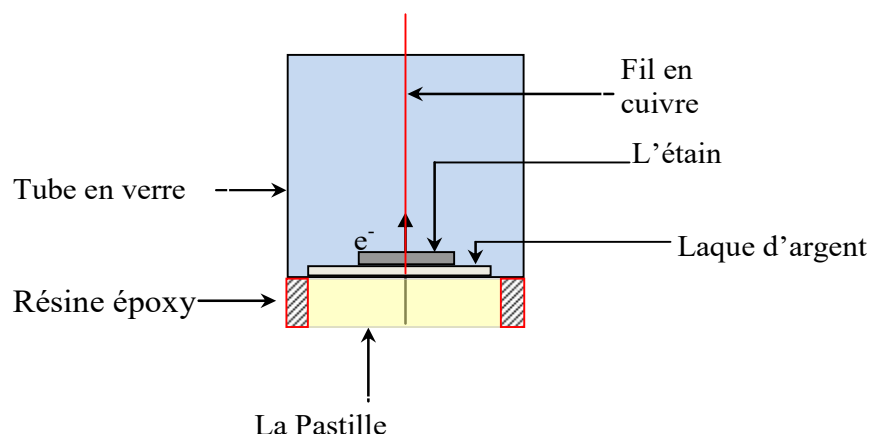


Figure III-2: Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.

III-4. Techniques de caractérisations utilisées

III-4-1. Analyses radio cristallographiques

L'analyse par diffraction X permet d'identifier les phases formées, d'indexer les plans réticulaires en les comparant aux fiches ASTM tirées du logiciel PCDDWIN et de calculer les paramètres de maille. Nous avons permis de contrôler la pureté des oxydes synthétisés, cette analyse a été effectuée sur un diffractomètre (Philips PW 1710) en utilisant un rayonnement monochromatique K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 0.154178$ nm). La relation empirique de Scherrer (III-5) permet d'estimer la taille de la cristallite (D) [117].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III-3})$$

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:

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{exp}} \times D} \quad (\text{III-4})$$

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

III-4-2. Analyse par spectroscopie infra rouge

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

III-5. Mesures physiques

III-5 -1. Détermination de la bande interdite (E_g)

La détermination de la bande interdite (E_g) a été effectuée par la Méthode de la réflectance diffuse. Pour les oxydes CuCr_2O_4 et CuLa_2O_4 , nous avons utilisé la réflectance diffuse pour la détermination du gap optique à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) qui fonctionne dans la gamme ($190-1100 \text{ nm}$) ; il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE est utilisé comme standard. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les deux spinelles qui sont de couleur noire. Le gap E_g ainsi que la nature de la transition optique sont déduits à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en

fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$); la valeur de $n=2$ correspond à une transition directe et $n = 1/2$ à une transition indirecte [118].

III-5-2. Mesures électriques des oxydes

Pour la mesure de la conductivité un montage utilisé conçu dans le laboratoire (Figure 2) pour la mesure de la conductivité électrique. L'oxyde CuCr_2O_4 sous forme de pastille est placé entre deux cylindres en cuivre chauffés dans une gamme de température (90-250°C).

III-6. Caractérisations électrochimiques

III-6-1. Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques

Les propriétés photo électrochimiques sont nécessaires pour déterminer:

1. le domaine de stabilité électrochimique
2. Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) qui caractéristique du semi-conducteur
 - L'électrode de travail (ET) composé d'une pastille frittée. Le polissage des électrodes ET (CuCr_2O_4 , CuLa_2O_4) est une étape cruciale dans l'étude électrochimique. L'échantillon préparé est poli à l'aide d'une polisseuse Presimecapol 2B en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine (1200 μm). Le polissage est ensuite affiné sur feutrine et l'électrode est rincée avec de l'eau distillée.
 - Une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.) dont le potentiel est de 0,246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la suite du travail, tous les potentiels sont donnés par rapport à ECS.
 - Une électrode auxiliaire polarisable ou contre électrode (CE) en platine de surface 1 cm^2 , nettoyée dans l'acide nitrique puis rincée à l'eau distillée.

III-6-2. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky):

Les trois électrodes platine, calomel saturé ECS et électrode de travail baignent dans la même solution. Le potentiel de l'électrode de travail (CuCr_2O_4 , CuLa_2O_4) est contrôlé par le potentiostat (figure III-2), une fréquence fixe est appliquée avec un incrément de 10 mV.

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

- Potentiel de la bande plate V_{bp} à différents PH

- La densité des porteurs de charge N_A pour $(CuCr_2O_4, CuLa_2O_4)$ (type p).
- La longueur de la région de charge spatiale (W).

III-7. Etude photo catalytique

III-7-1. photo réduction des chromates

Dans la seconde étape, nous évaluons les tests photo-catalytiques pour la solution du chromate. A cet effet, un réacteur thermostaté à doubles parois en borosilicate est utilisé. La source d'irradiation est une lampe tungstène (200 W) positionnée cette fois verticalement par rapport à la solution contient l'hétéro-système $CuCr_2O_4/ZnO$ à une distance fixe par un support. Le réacteur contient 50 mL de solution à une concentration de $(HCrO_4^-)$, 30 mg L^{-1}) On utilise l'acide oxalique a faible concentration comme capteur de trous. Le milieu de travail est acidifié à $pH \sim 3,5$ soumis à une agitation magnétique constante, cela est nécessaire pour assurer la dispersion du catalyseur dans la solution [119].

III-8. Résultats et discussion

III-8-1. Analyse par diffraction des rayons x

Les spectres de diffraction X (DRX) (Figure 3 et 4) montrent que les échantillons synthétisés sont monophasés exempts d'oxydes de départ ou de phases secondaires. Le spinelle $CuCr_2O_4$ cristallise dans une symétrie quadratique avec les paramètres de maille : $a = 6,0247 \text{ \AA}$ et $c = 7,4619 \text{ \AA}$ en accord avec la fiche JCPDS N ° 34-0424 (Annexe). L'oxyde ZnO présente une bonne cristallinité (Figure 3, Insert) où tous les pics sont indexés dans structure hexagonale wurtzite (fiche JCPDS N ° 36-1451). $CuLa_2O_4$ obtenu après calcination à $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ((préparé par voie nitrate) révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche JCPDS N ° 38-0709. Tous les pics sont indexés dans une symétrie orthorhombique (Groupe spatiale : $Fmmm$) avec les paramètres de maille $a = 5,3339 \text{ \AA}$ et $b = 5,4049 \text{ \AA}$ et $c = 1,31109 \text{ \AA}$. L'oxyde cristallise dans la structure K_2NiF_4 .

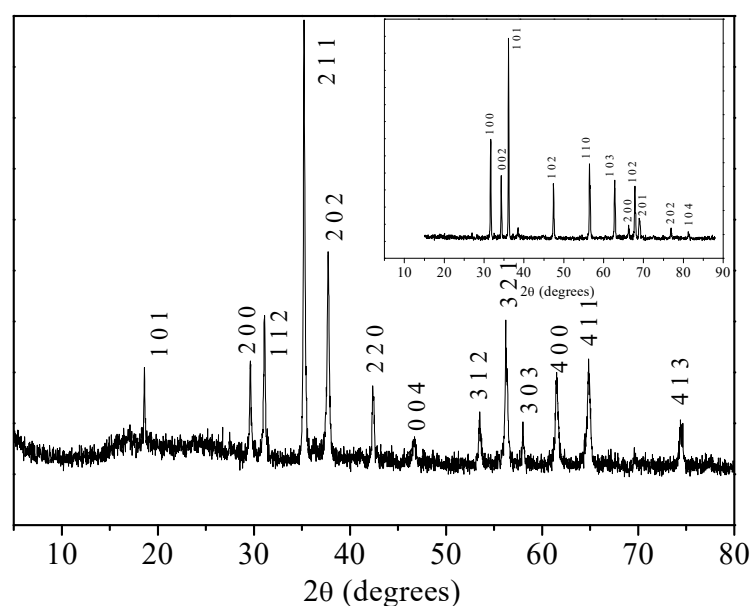


Figure III-3: Spectre DRX de CuCr_2O_4 synthétisé par voie nitrate calciné à 1000 °C.

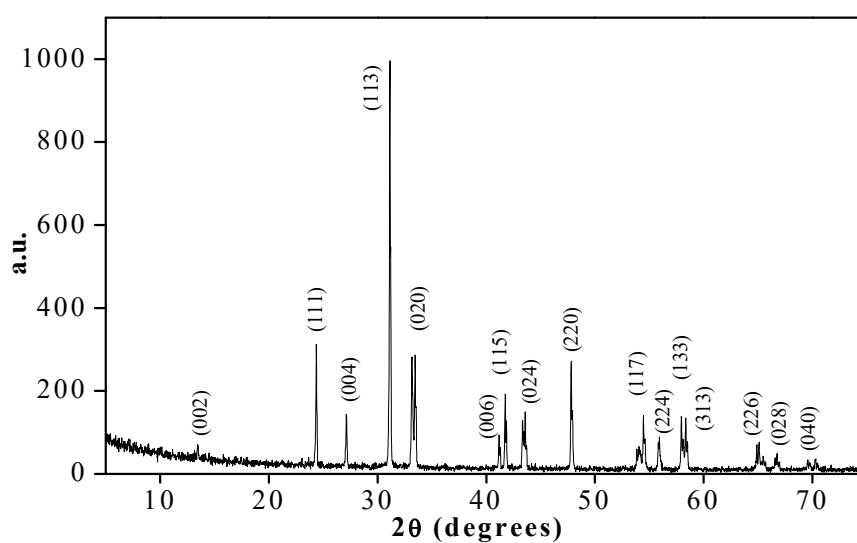


Figure III-4: Spectre DRX de CuLa_2O_4 synthétisé par voie nitrate calciné à 950 °C.

Les tailles de cristallite ($D = 50$ nm et $D = 40,5$ nm) respectivement pour CuCr_2O_4 , CuLa_2O_4 élaborés à (1000 et 950 °C) sont estimées à partir de la largeur du pic (β) le plus intense [(211) $_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}$, (113) $_{\text{CuLa}_2\text{O}_4}$] du spectre DRX $\{D = 0,94 \lambda / (\beta \cos \theta)\}$. En supposant des particules sphériques et non poreuses, la surface spécifique ($S_{\text{SpCuCr}_2\text{O}_4} = 23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{SpCuLa}_2\text{O}_4} = 20,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) est définie par la relation:

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{exp}} \times D} \quad (\text{III-5})$$

ρ est la masse volumique expérimentale ($\rho_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} = 5,217 \text{ gcm}^3$, $\rho_{\text{CuLa}_2\text{O}_4} = 7,08 \text{ gcm}^3$).

III-8-2. Spectroscopie infrarouge :

Dans le but de confirmer la phase CuLa_2O_4 , nous avons effectué l'analyse infra rouge. Les pics centrés à 1100 et 1640 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibrations Cu-O et La-O respectivement en accord avec la littérature. La bande d'absorption localisée à 3500 cm^{-1} correspond à la fonction OH, attribuée aux molécules d'eau adsorbées.

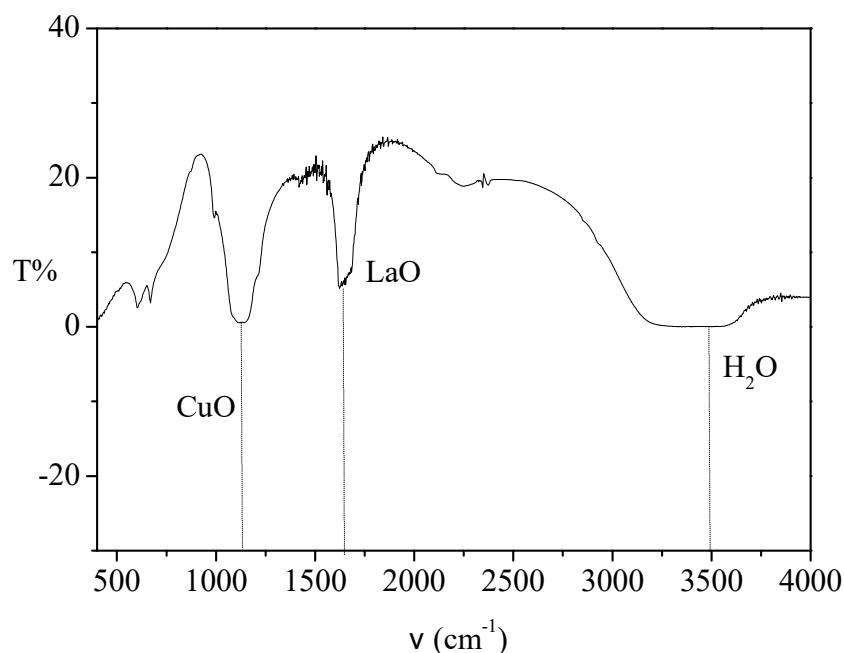


Figure III-5: Spectre infrarouge de CuLa_2O_4 élaboré à 950°C.

III-8-3. Mesure de la conductivité électrique

Les conductivités σ ont été mesurées au moyen du dispositif décrit précédemment (Figure III-6) en utilisant la formule suivante:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / RT) \quad (\text{III-6})$$

La variation thermique de σ révèle un comportement semi-conducteur pour CuCr_2O_4 . L'évolution de la conductivité thermique obéit à une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation $E_a = 0,11 \text{ eV}$ E_a nécessaire pour le saut

d'électrons par polarons entre sites octaédriques à arrêtes communes. Nous avons caractérisé la spinelle photo-électro-chimiquement, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le diagramme de bande d'énergie.

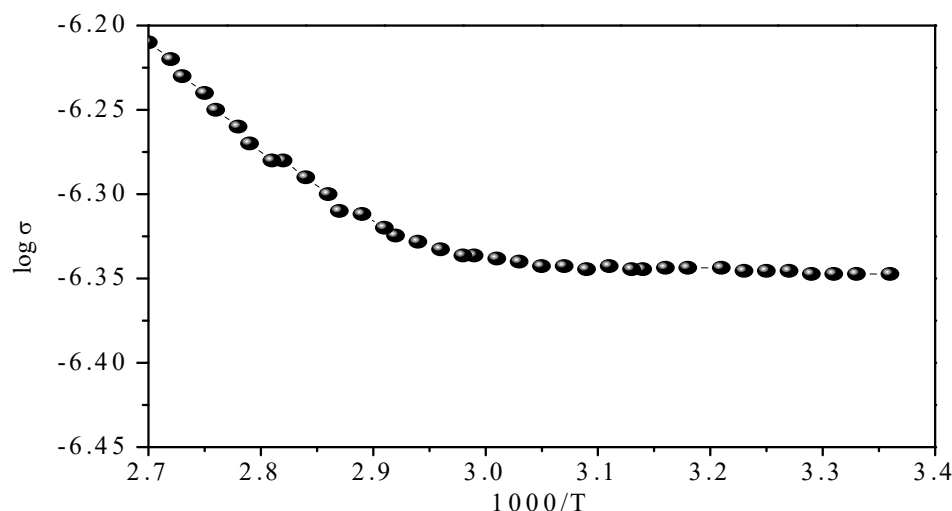


Figure III-6: Variation de la conductivité électrique en fonction de 1000/T.

Par conséquent l'augmentation de σ avec la température ne peut être attribuée qu'à l'augmentation de la mobilité des électrons qui sont thermiquement activés. La mobilité (μ) se calcule aisément à partir de la concentration électronique (N_A) et la conductivité électrique à l'ambiante ($\sigma = 4.47 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$):

III-8-4. Mesures de capacitances :

La détermination du potentiel de la bande plate (E_{bp}) est obtenue à partir de la relation de Mott-Shottky [116]. L'utilisation de cette technique consiste à tracer l'inverse de la capacité (C^{-2}) en fonction du potentiel appliqué (E). Généralement, la courbe obtenue est une droite et le potentiel de la bande plate (E_{bp} flat band potentiel) pourra être estimé pour $C^{-2} = 0$.

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \tag{III-7}$$

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

ϵ : Constante diélectrique du semi-conducteur

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

e : La charge de l'électron

Les densités des trous (N_A) sont égales à $4.48 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (CuCr_2O_4) et $1.45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (CuLa_2O_4).

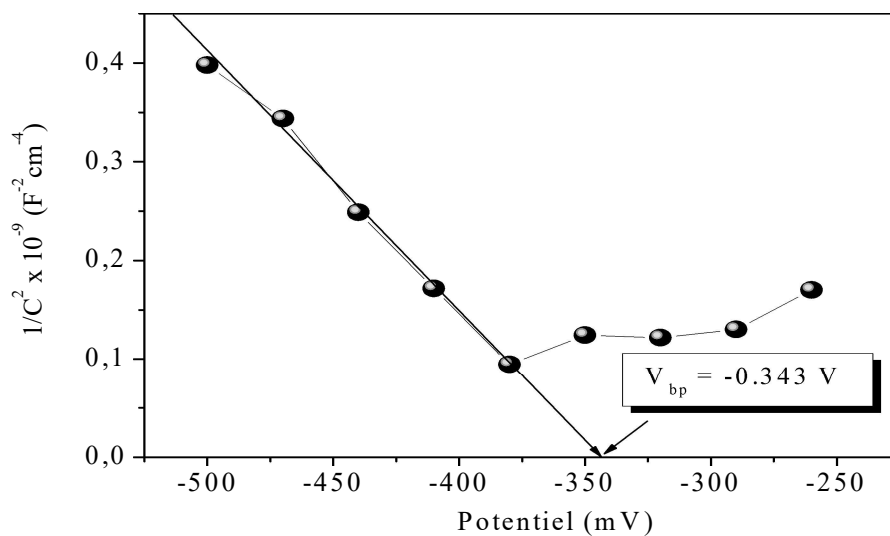


Figure III-7: Variation de C^{-2} en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz) en milieu acide (HCrO_4^- 30 mg L⁻¹, pH ~ 3,5), vitesse de balayage 5 mVs⁻¹.

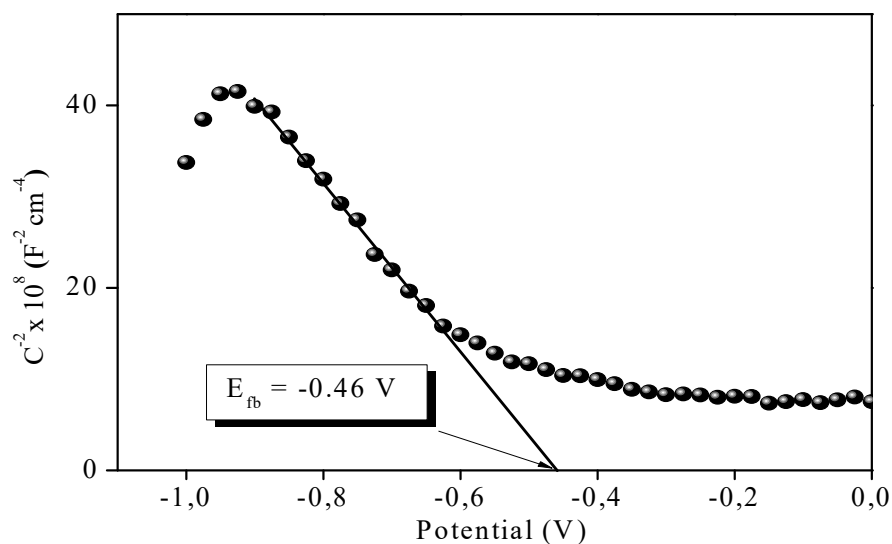


Figure III-8: Courbe Mott-Shottky (C^2 -E) de CuLa_2O_4 dans la solution de travail (pH ~ 4) à une fréquence de 10 kHz.

III-8-5. Propriétés physiques

III-8-5-1. Détermination des propriétés optiques

Les spectres de réflectance diffuse (Figure III-9-10) pour les composés CuCr_2O_4 et CuLa_2O_4 sont enregistrés dans le domaine (300-1200 nm). Les courbes dérivées permettent de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) qui correspond au point d'inflexion (λ_o).

$$E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda_o \text{ (nm)} \quad \text{(III-8)}$$

Cependant pour connaître le type de transition, on utilise la relation de Pankov [120]. La variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) s'exprime par la relation:

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad \text{(III-9)}$$

A est une constante et $n = 2$ ou $1/2$ respectivement pour une transition directe ou indirecte. Le gap est déterminé par l'intersection de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ avec l'axe $h\nu$ (Figures III-9 et III-10). Le gap E_g (1.40 eV) est déterminée en extrapolant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ à $h\nu=0$. En raison de la couleur noire de l'oxyde CuCr_2O_4 , cette valeur peut raisonnablement être considérée comme l'écart E_g , on peu dire que nous avons une transition directe grâce a cette valeur de E_g qu'elle est plus proche de celle estimée a partir du spectre de la réflectance (Figure III-10) calculer par la relation (III-9). De même pour CuLa_2O_4 et pour $n= 2$ (Figure III-12) nous avons trouvé un gap E_g (1.27 eV) qui confirme celle trouvé par réflectance diffuse pour ce produit E_g (1,25 eV) (Figure III-11).

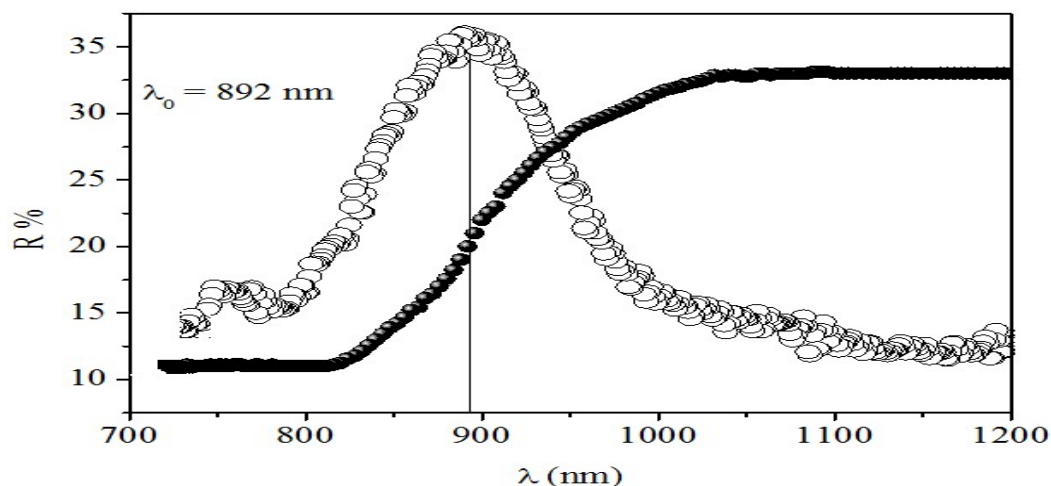


Figure III-9: La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante en fonction de λ pour CuCr_2O_4 .

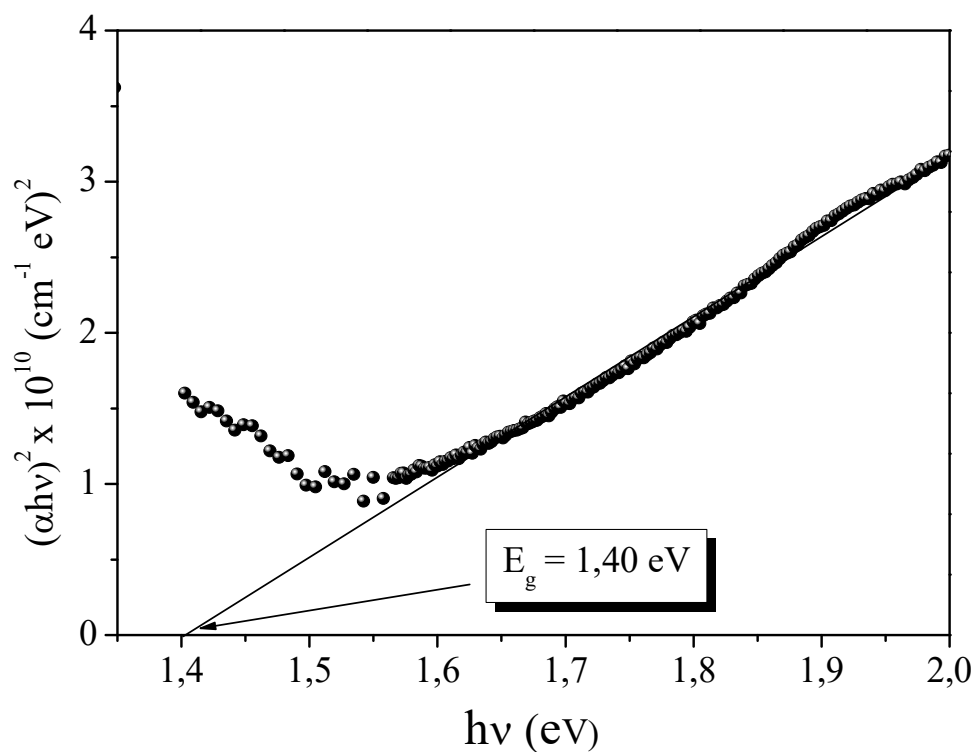


Figure III-10: Transition optique directe de CuCr_2O_4 ($n= 2$).

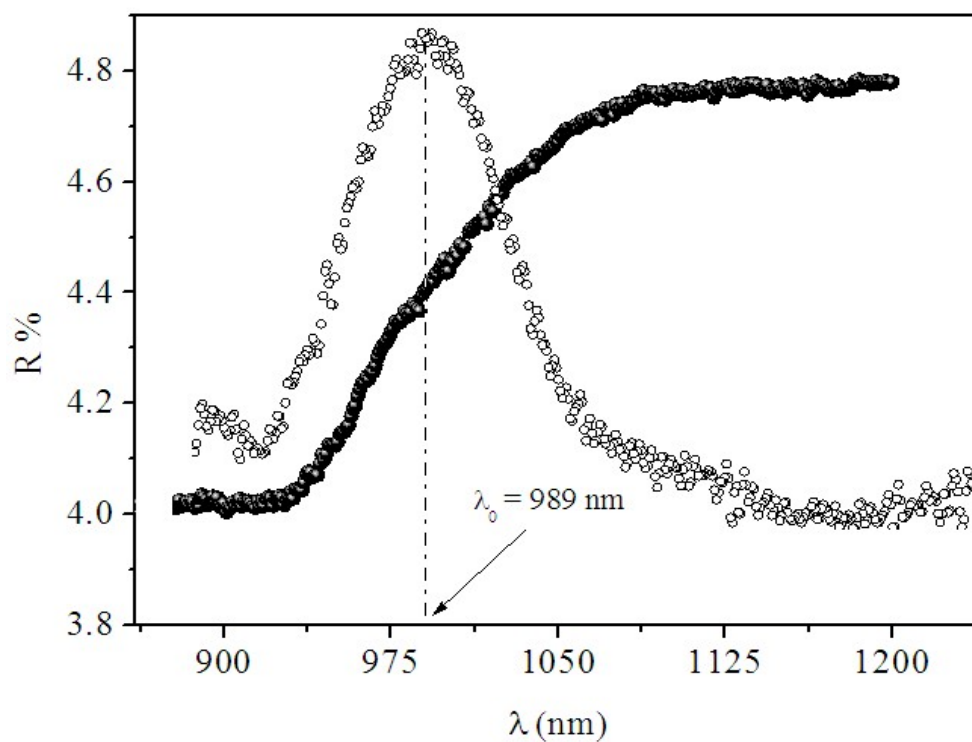


Figure III-11: La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante.

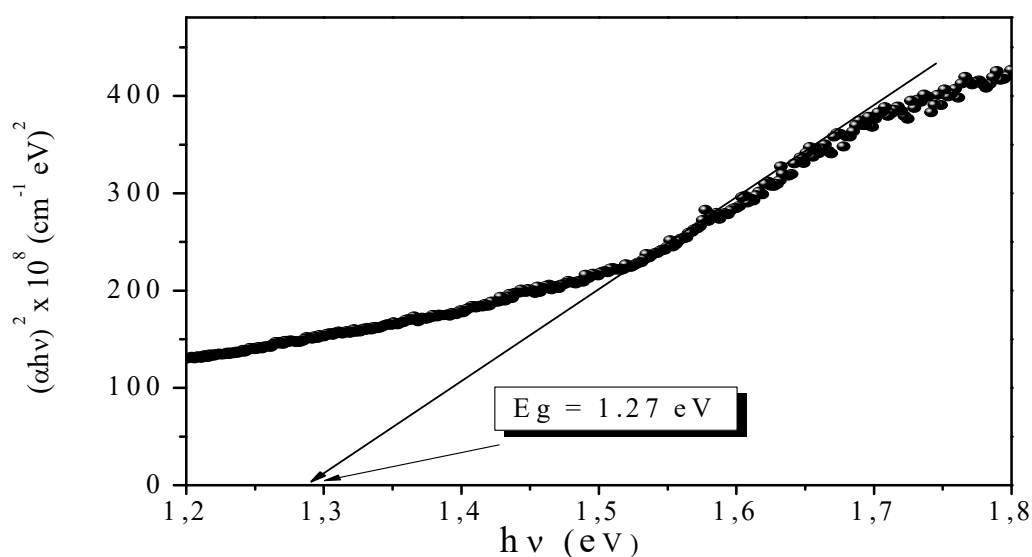
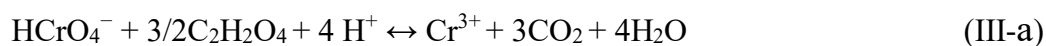


Figure III-12: Transition optique directe de CuLa_2O_4 ($n= 2$).

III-8-6. Application

Nous suivons l'application photo-catalytique de la première partie qui traite la photo réduction des ions HCrO_4^- en milieu acide sur l'hétérojonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.



Cependant pour les faibles concentrations, la réaction n'a pas eu lieu comme l'atteste les spectres UV Visible en l'absence de l'hetero-système (Figure III-13)

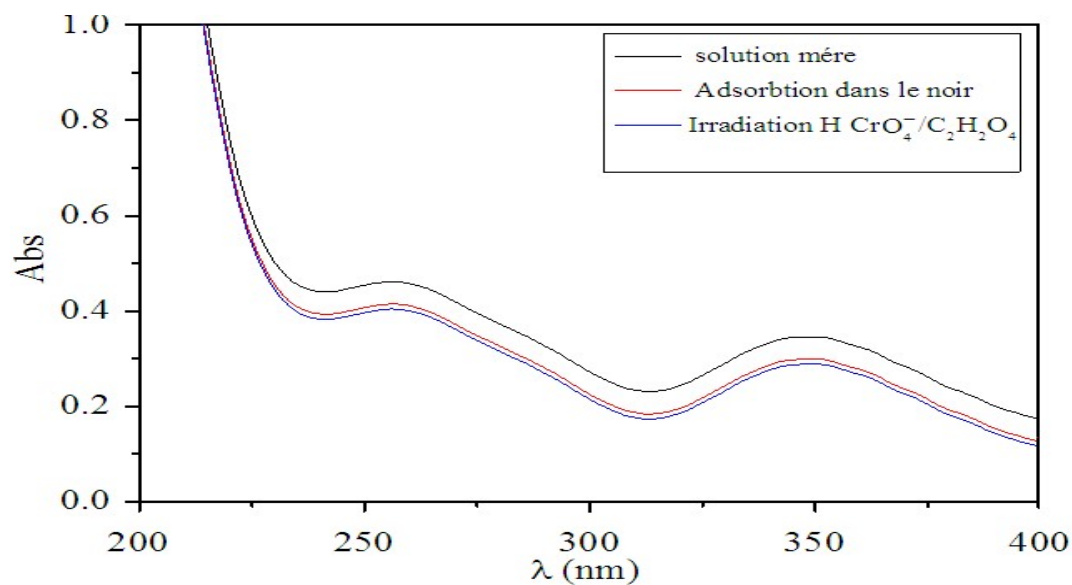
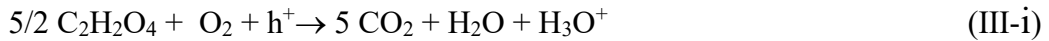
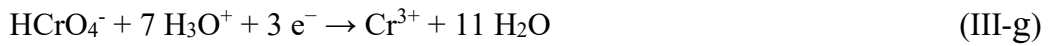
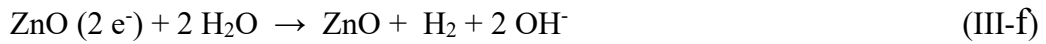
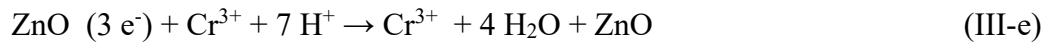
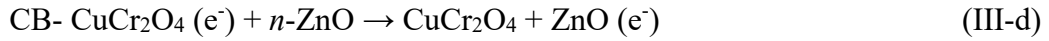


Figure III-13: Spectre UV-Vis de la réduction de HCrO_4^- sous lumière solaire en absence d'hétéro-système pendant 3h. (30mg/l, PH~3.5)

III-8-7. Réactions redox envisageables

La bande BC localisée à -0,95 V est plus cathodique que le potentiel du couple $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ et devrait conduire à une réduction spontanée de HCrO_4^- en Cr^{3+} sous illumination:



Lors de la photo-réduction, il est important d'utiliser un capteur de trous pour inhiber les pertes des porteurs de charge et empêcher la corrosion des semi-conducteurs par les trous. En effet, pour favoriser la séparation des charges et améliorer ainsi la photo activité, des trous photo générés dans la bande BV oxydent l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, réaction III-l).

III-8-8. Photo réduction des ions HCrO_4^-

D'après nos estimations sur les concentrations en chrome total dans les effluents industriels qui peuvent atteindre 230 mg / L. Par conséquent, Il serait intéressant d'étudier la réduction de cet ion en fonction de la concentration initiale (C_0) dans le domaine (25-230 mg/ L).

a) Etude d'adsorption

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

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{III-10})$$

Où Q_{ads} : quantité adsorbée au temps t ($mg\ g^{-1}$).
 C_0 : concentration initiale du substrat (mg / L).
 C_t : concentration du substrat (mg / L) à l'instant t .
 V : volume de la solution (L).
 m : masse d'adsorbant (g).

Le rendement d'adsorption est calculé par la relation :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (III.11)$$

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

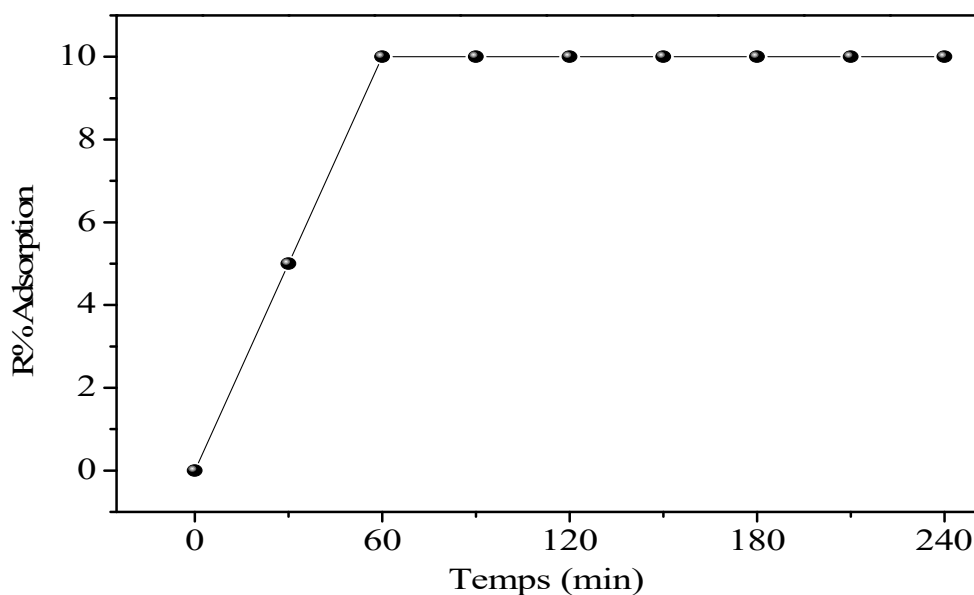


Figure III-14: Cinétique d'adsorption de $HCr_2O_4^-$ ($30\ mg/L$) en présence de $CuCr_2O_4/ZnO$ / solution en milieu acide ($pH \sim 3.5$).

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

b) Influence de la masse de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur le rendement de la photo-réduction

La vitesse initiale de la photo-réduction des chromates est directement proportionnelle à la masse du catalyseur. La réaction correspond au rapport de la quantité maximale de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ pour laquelle toutes les particules, c.à.d. la plus grande surface exposée, est totalement illuminée. Pour des quantités plus importantes de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, un effet d'écrantage des particules survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. Cette étude nous permet de déterminer le meilleur rapport en masse (dose C_m) de ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$); cette valeur optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à:

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

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

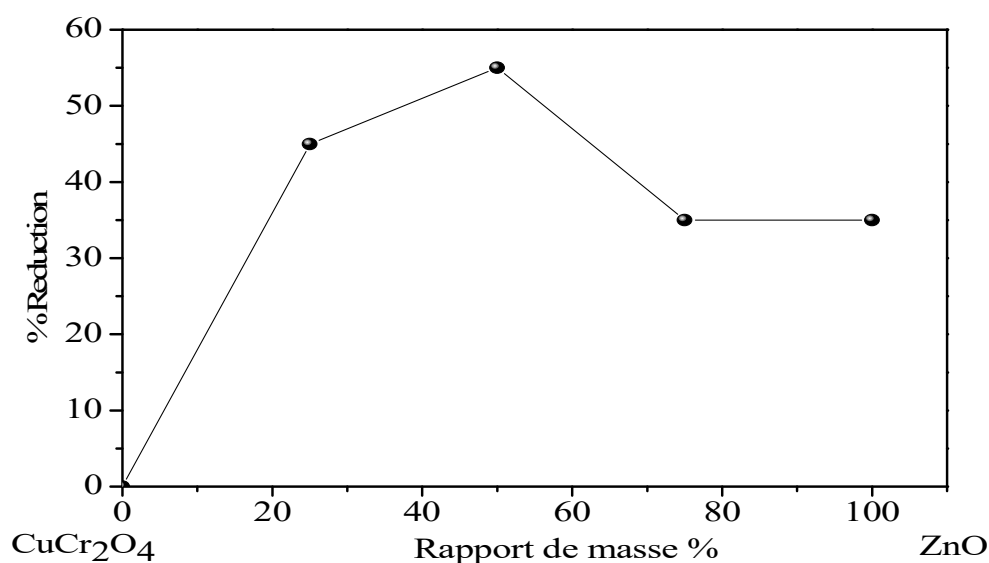


Figure III-15: Effet de la masse de jonction $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH ~ 3.5) sur la le % de réduction du chromate.

c) Influence de la température

Généralement la température varie au cours de la saison et il serait intéressant d'étudier la variation thermique de la photo-activité la figure (III-16) montre que le meilleur pourcentage de réduction correspond à la température ambiante.

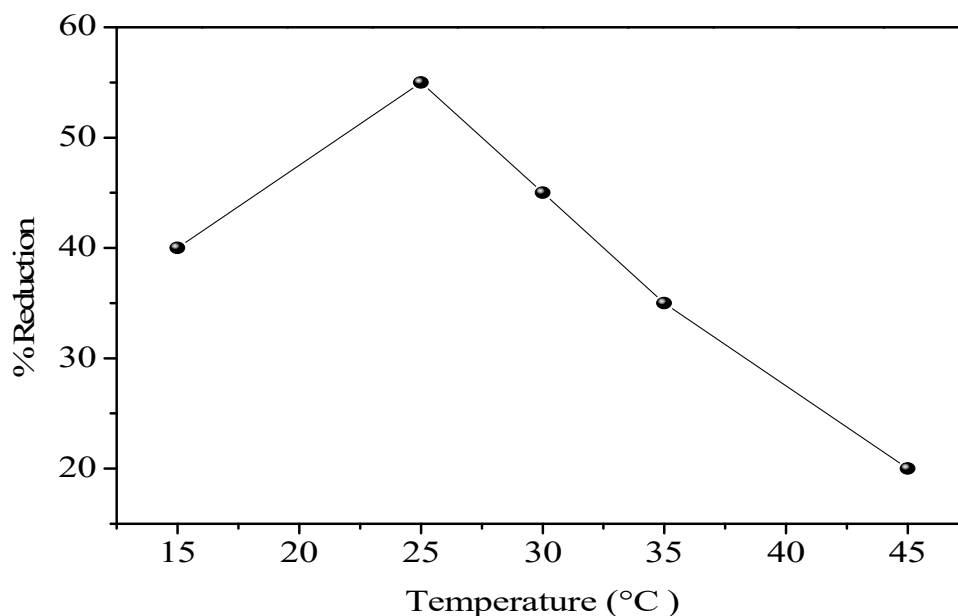


Figure III-16: L'influence de la température sur la photo-réduction du HCr_2O_4^- (30mg/L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH ~ 3.5).

La Figure (III-16) indique l'évolution dû au flux lumineux, le dernier point peut être attribué à une évaporation de la solution qui peut engendrer une concentration de la solution et compense ainsi le taux de réduction. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et par conséquent, une accélération du processus de photo-réduction du chromate.

III-8-9. Réduction photo-catalytique de chromate

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 60 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quel que soit le couple adsorbant/adsorbat. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 90 minutes.

Après 90 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, on déclenche l'illumination pour la cinétique de la réduction photo-catalytique, Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (III-17).

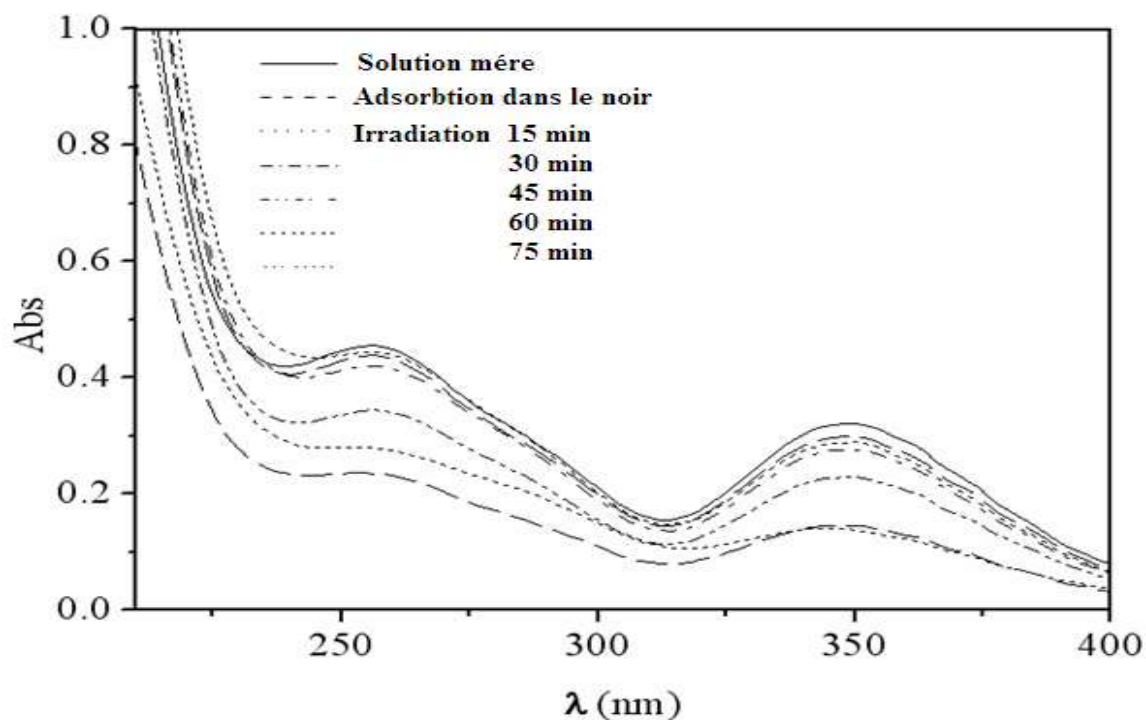


Figure III-17: Cinétique de la photo-réduction du HCr_2O_4^- (30 mg/L) en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /solution en milieu acide (pH ~ 3.5).

III-8-9-1. Etude de la photo réduction sous lumière solaire

Il est intéressant à ce niveau de tester la réduction des chromates sous lumière solaire. L'expérience a été effectuée dans des conditions réelles à l'extérieur et où aucune correction sur le flux incident n'a été faite. Après 2 heures d'adsorption dans le noir, le réacteur est ensuite exposé au soleil. Le chrome hexa valent est réduit en Cr^{3+} (voir réactions plus haut). La température de la solution a atteint 33 °C à la fin du test.

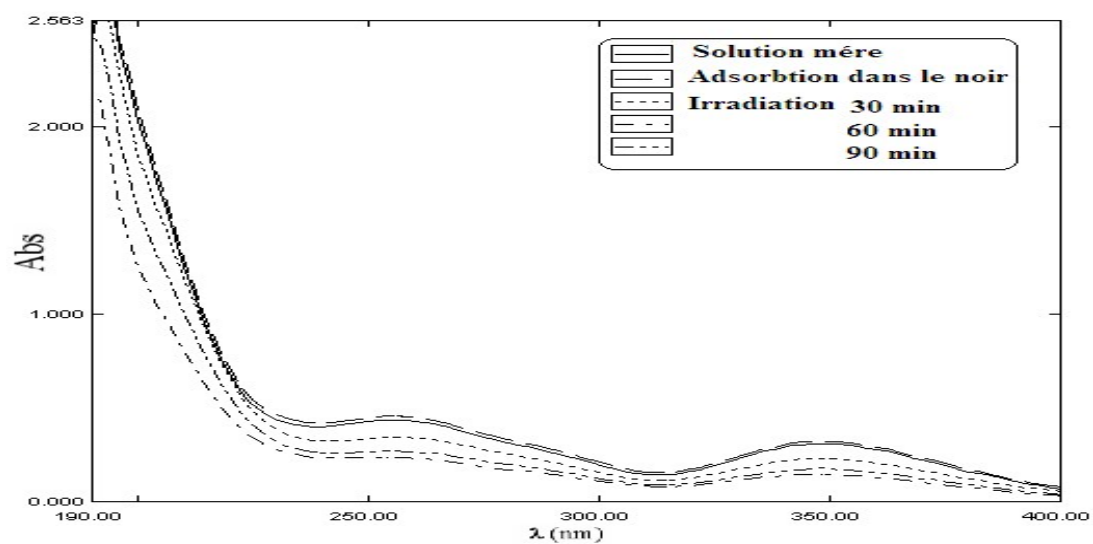


Figure III-18: Spectre UV-Vis de la réduction de HCrO₄⁻ sous lumière solaire.

On observe la diminution du pic d'absorption (350 nm) caractéristique du HCrO₄⁻. Cette constatation est argumentée par le calcul de la solubilité de Cr³⁺.

Conclusion

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a été entrepris dans le cadre de la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique, en l'occurrence la photo réduction du chrome hexa-valent.

La réduction d'une solution du chromate 30 à 120 mg L⁻¹ par photolyse directe est très lente et nécessite un temps de traitement long et une énergie importante, surtout à l'échelle industrielle.

La vitesse de réduction du chrome hexa-valent a été nettement améliorée en utilisant un procédé photo-catalytique, Plusieurs semi-conducteurs CuCr_2O_4 , permettant la dépollution environnementale dans le milieu aquatique.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diverses méthodes :

Diffraction de rayon X.

Caractéristiques électriques

Caractéristiques photo-électrochimiques

Les propriétés électrochimiques montrent que les oxydes sont stables en milieu aqueux et sous illumination.

Ces caractérisations on permet d'établir des diagrammes énergétiques et de prédire la réaction de réduction de chrome hexa-valent.

La phto-réduction est plus importante comme méthode de traitement des polluants de Cr(VI).

Références Bibliographique

Référence bibliographiques

Référence bibliographiques

1. Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuCr₂O₄/ZnO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79.
2. Gherbi, R., Nasrallah, N., Amrane, A., Maachi, R., & Trari, M. (2011). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuAl₂O₄/TiO₂. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1124-1130.
3. Zhitkovich, A. (2005). Importance of chromium– DNA adducts in mutagenicity and toxicity of chromium (VI). *Chemical research in toxicology*, 18(1), 3-11.
4. Costa, M. (1997). Toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) in animal models and humans. *Critical reviews in toxicology*, 27(5), 431-442.
5. N'guessan, Y. M. (2008). Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne (Doctoral dissertation, INPT).
6. Ganier, J. (2008). Sources et dynamique du chrome dans les sols ultramafiques de Niquelandia, Brésil (Doctoral dissertation).
7. LIU, J., LI, Y., & WANG, H. (2013). Interactions Between Chromium Cations with Different Oxidation State and Glutathione Studied by Density Function Theory. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 30(08), 963-970.
8. Saha, R., Nandi, R., & Saha, B. (2011). Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10), 1782-1806.
9. Barbier, J. (2005). Altitude et géochimie des eaux de source, Nord-Ouest du Massif central, France. *Comptes Rendus Geoscience*, 337(8), 763-768.
10. Barnhart, J. (1997). Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 26(1), S3-S7.
11. Aziri, S. (2018). Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
12. Lahmar, H. (2017). Elaboration de nouveaux matériaux semi-conducteurs en vue de leurs applications pour la protection environnementale (Doctoral dissertation).

Référence bibliographiques

13. Marzouk Trifi, I. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation, Paris Est).
14. Trifi, I. M. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation).
15. DECKER, M., & DOSSO, O. Evaluation et gestion du risque sanitaire lié au dépassement de la limite de qualité du chrome dans l'eau de distribution.
16. Delaunay, C., Petit, I., Learmonth, I. D., Oger, P., & Vendittoli, P. A. (2010). Couple de frottement métal-métal des prothèses totales de hanches: surveillance du relargage des ions métalliques cobalt et chrome. *Revue de chirurgie orthopédique et traumatologique*, 96(8), 990-1001.
17. Lahmar, H., Benamira, M., Akika, F. Z., & Trari, M. (2017). Reduction of chromium (VI) on the hetero-system CuBi₂O₄/TiO₂ under solar light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110, 254-259.
18. Belboom, S. (2008). Influence de l'utilisation des combustibles de substitution sur le cycle de vie du ciment (Doctoral dissertation, Université de Liège, Liège, Belgium).
19. Agouram, S. (2003). Caractérisation de Couches Minces d'Oxynitrides de Chrome Produites par Pulvérisation Cathodique Réactive en Présence d'Air: Influence de Pression de Vapeur d'Eau Contenue dans le Plasma (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat, Univ., Notre-Dame de la paix, Namur).
20. Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Armendariz, V., Bess-Oberto, L., Chianelli, R. R., Rios, J., ... & Gamez, G. (2000). Characterization of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by the agricultural byproducts of Avenamonida (Oat) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 175-188.
21. Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasiliensis sawdust activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 124(1-3), 192-199.
22. Gao, L., Zhuang, J., Nie, L., Zhang, J., Zhang, Y., Gu, N., ... & Yan, X. (2007). Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nature nanotechnology*, 2(9), 577-583.

Référence bibliographiques

23. Branzini, A., González, R. S., & Zubillaga, M. (2012). Absorption and translocation of copper, zinc and chromium by *Sesbaniavirgata*. *Journal of Environmental Management*, 102, 50-54.
24. Casey, B. J., Castellanos, F. X., Giedd, J. N., Marsh, W. L., Hamburger, S. D., Schubert, A. B., ... & Rapoport, J. L. (1997). Implication of right frontostriatal circuitry in response inhibition and attention-deficit/hyperactivity disorder. *Journal of the American Academy of Child & Adolescent Psychiatry*, 36(3), 374-383.
25. Doufar, N., Benamira, M., Lahmar, H., Trari, M., Avramova, I., & Caldes, M. T. (2020). Structural and photochemical properties of Fe-doped ZrO₂ and their application as photocatalysts with TiO₂ for chromate reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 386, 112105.
26. Douafer, S., Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Mazouzi, D., & Trari, M. (2019). Chromate reduction on the novel hetero-system LiMn₂O₄/SnO₂ catalyst under solar light irradiation. *Surfaces and Interfaces*, 17, 100372.
27. Keck, G., & Vernus, E. (2000). Déchets et risques pour la santé. *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement G*, 2450, 17.
28. Berger, R. (1980). Psychosis: The Circularity of Experience. *Leonardo*, 13(3), 264-264.
29. Ishikawa, Y., Nakagawa, K., Satoh, Y., Kitagawa, T., Sugano, H., Hirano, T., & Tsuchiya, E. (1994). Characteristics of chromate workers' cancers, chromium lung deposition and precancerous bronchial lesions: an autopsy study. *British journal of cancer*, 70(1), 160-166.
30. Norseth, T. (1986). The carcinogenicity of chromium and its salts. *British journal of industrial medicine*, 43(10), 649.
31. Norseth, T., Alexander, J., Aaseth, J., & Langård, S. (1982). Biliary excretion of chromium in the rat: a role of glutathione. *Acta pharmacologica et toxicologica*, 51(5), 450-455.
32. Adamson, A. W., Vogler, A., Kunkely, H., & Wachter, R. (1978). Photocalorimetry. Enthalpies of photolysis of trans-azobenzene, ferrioxalate and cobaltioxalate ions, chromium hexacarbonyl, and dirheniumdecarbonyl. *Journal of the American Chemical Society*, 100(4), 1298-1300.

Référence bibliographiques

33. Hamani, L., Sidi, H., & Senhadji, O. (2016). Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées (Doctoral dissertation, Université de Bejaia).
34. Marzouk Trifi, I. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation, Paris Est).
35. Rachid, M. D. (2016). Élimination du Cr (VI) en solution aqueuse par le kaolin de Tamazert et son dosage sous forme de complexe (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar Annaba).
36. Spinu, O. (2014). Distribution of soluble and insoluble chemical species of chromium (III) AND (VI) in aqueous solutions. *Chemistry Journal of Moldova*, 9(2), 19-25.
37. Trifi, I. M. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation).
38. Harrelkas, F. (2008). Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
39. Ayed, B., Hassen, A., Jedidi, N., Salai, N., Bouzaiane, O., & Murano, F. (2005). Caractérisation des paramètres physico-chimiques et microbiologiques au cours d'un cycle de compostage d'ordures ménagères. *Déchets, Sciences et Techniques*, (4), 4-11.
40. Iddou, A., & Ouali, M. S. (2005). Étude de l'élimination de Cr (VI) par une boue biologique après épandage. *Water Quality Research Journal*, 40(2), 184-190.
41. Lu, W. (2010). Étude de l'échange d'ions modulé électriquement: application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
42. FAUVARQUE, J. (2012). Étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation, Université Paris-Est Créteil).
43. Edebali, S., & Pehlivan, E. (2010). Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1× 8 ion-exchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 161-166.

Référence bibliographiques

44. Tenorio, J. A. S., & Espinosa, D. C. R. (2001). Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste management*, 21(7), 637-642.
45. Mohri, S., & Oubachir, K. (2017). Traitement d'un effluent de l'eniem par coagulation-floculation (Doctoral dissertation, UMMTO).
46. Ölmez, T. (2009). The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1371-1378.
47. San Roman, M. F., Bringas, E., Ibanez, R., & Ortiz, I. (2010). Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(1), 2-10.
48. Montiel, A. (2004). Traitement de potabilisation des eaux: garantie de teneurs minimales en micropolluants minéraux. *Revue Française des Laboratoires*, 2004(364), 45-49.
49. Eary, L. E., & Davis, A. (2007). Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume. *Applied Geochemistry*, 22(2), 357-369.
50. Lahmar, H., Rekhila, G., Trari, M., & Bessekhoud, Y. (2015). reduction on the novel heterosystem $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ under solar light. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(3), 744-750.
51. Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79.
52. Douafer, S., Lahmar, H., Benamira, M., Rekhila, G., & Trari, M. (2018). Physical and photoelectrochemical properties of the spinel LiMn_2O_4 and its application in photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 118, 62-67.
53. Lahmar, H., Benamira, M., Douafer, S., Messaadia, L., Boudjerda, A., & Trari, M. (2020). Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel hetero-system $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{ZnO}$ under solar light. *Chemical Physics Letters*, 742, 137132
54. Telmani, K., Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., & Trari, M. (2019). Synthesis, optical and photo-electrochemical properties of NiBi_2O_4 and its photocatalytic activity under solar light irradiation. *Optik*, 163762.

Référence bibliographiques

55. Gherbi, R., Nasrallah, N., Amrane, A., Maachi, R., & Trari, M. (2011). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuAl₂O₄/TiO₂. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1124-1130.
56. Benamira, M., Lahmar, H., Messaadia, L., Rekhila, G., Akika, F. Z., Himrane, M., & Trari, M. (2020). Hydrogen production on the new hetero-system Pr₂NiO₄/SnO₂ under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1719-1728.
57. Zhu, Q., Chen, J., Xu, M., Tian, S., Pan, H., Qian, J., & Zhou, X. (2011). Microsphere assembly of rutile TiO₂ hierarchically hyperbranched nanorods: CdS sensitization and photovoltaic properties. *Solid-state sciences*, 13(6), 1299-1303.
58. Gherbi, R., Trari, M., & Nasrallah, N. (2013). Influence of light flux and hydrodynamic flow regime on the photoreduction of Cr (VI) on the CuAl₂O₄/TiO₂ hetero-junction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1275-1282.
59. Bensaadi, Z., Yeddou-Mezenner, N., Trari, M., & Medjene, F. (2014). Kinetic studies of β -blocker photodegradation on TiO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1371-1377.
60. Vermeil, C., Matheson, M., Leach, S., & Muller, F. (1964). Photo-conductivité électrique et photo-ionisation dans les diélectriques liquides. *Journal de Chimie Physique*, 61, 596-606.
61. Biscondi, M. (1982). Structure et propriétés mécaniques des joints de grains. *Le Journal de Physique Colloques*, 43(C6), C6-293.
62. Chovet, A., & Masson, P. (2004). *Physique des semi-conducteurs*. Ecole Polytechnique–université de Marseille.
63. Neamen, D. A. (2012). *Semiconductor physics and devices: basic principles*. New York, NY: McGraw-Hill,.
64. Seeger, K. (2013). *Semiconductor physics*. Springer Science & Business Media.
65. BenMoussa, A., Soltani, A., Schühle, U., Haenen, K., Chong, Y. M., Zhang, W. J., ... & Benmoussa, B. (2009). Recent developments of wide-bandgap

Référence bibliographiques

- semiconductor based UV sensors. *Diamond and related materials*, 18(5-8), 860-864.
66. Fowler, J. F. (1956). X-ray induced conductivity in insulating materials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 236(1207), 464-480.
67. Chen, F., Mohideen, U., Klimchitskaya, G. L., &Mostepanenko, V. M. (2006). Experimental test for the conductivity properties from the Casimir force between metal and semiconductor. *Physical Review A*, 74(2), 022103.
68. COCHRANE, C., KONCAR, V., LEWANDOWSKI, M., BELLONCLE, J., & DUFOUR, C. (2006). Influence des conditions climatiques sur les capteurs textiles à base de matériau conducteur nano composite.
69. Khandelwal, M., &Mench, M. M. (2006). Direct measurement of through-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials. *Journal of Power Sources*, 161(2), 1106-1115.
70. Menguy, C. (1997). *Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides*. Ed. Techniques Ingénieur.
71. ANTON, A. (2003). *Matériaux isolants solides*. Ed. Techniques Ingénieur.
72. Keyrouz, M. B. (2011). *Etude des matériaux isolants d'encapsulation pour la montée en température des modules de puissance haute tension (Doctoral dissertation)*.
73. Ismail, A., Palau, J. M., &Lassabatère, L. (1984). Sur l'analyse de l'ancrage du niveau de Fermi à la surface des composés III-V. *Journal de Physique*, 45(10), 1717-1723.
74. Lindmayer, J., & Wrigley, C. Y. (1965). *Fundamentals of semiconductor devices*.
75. Nguyen, N., Studer, F., &Raveau, B. (1983). Oxydes ternaires de cuivre à valence mixte de type K_2NiF_4 déficitaires en oxygène: Evolution progressive d'un état semi-conducteur vers un état semi-métallique des oxydes $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x/2+\delta}$. *Journal of physics and chemistry of solids*, 44(5), 389-400.
76. Chovet, A., & Masson, P. (2004). *Physique des semi-conducteurs*. Ecole Polytechnique–université de Marseille.

Référence bibliographiques

77. Chovet, A., & Masson, P. (2007). Cours de physique des semi-conducteurs. École Polytechnique Universitaire de Marseille, IMT, Technopole de Château-Gombert, 13451.
78. Freymann, M., & Freymann, R. (1952). Nouvelle méthode d'étude, par spectroscopie hertzienne, des défauts de réseau du semi conducteur ZnO. *Journal de Physique et le Radium*, 13(11), 589-590.
79. Nguyen, N., Studer, F., & Raveau, B. (1983). Oxydes ternaires de cuivre a valence mixte de type K_2NiF_4 deficitaires en oxygene: Evolution progressive d'un etat semi-conducteur vers un etat semi-metallique des oxydes $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x/2+\delta}$. *Journal of physics and chemistry of solids*, 44(5), 389-400.
80. Garandet, J. P. (2003). Croissance cristalline en phase liquide: éléments théoriques. In *Collection de la Société Française d'Optique* (Vol. 8, pp. 23-55). EDP Sciences.
81. Frenkel, J. (1926). Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. *Zeitschrift für Physik*, 35(8-9), 652-669.
82. Ismail, A., Palau, J. M., & Lassabatère, L. (1984). Formation de l'interface métal/InP et de diodes Schottky sur InP. *Revue de physique appliquée*, 19(3), 205-214.
83. Philibert, J. (1963). Autodiffusion et défauts ponctuels. *Journal de Physique*, 24(7), 430-437.
84. Damill, M., Frenkel, R., & Rapetti, M. (2010). History, Default, and Restructuring. *Overcoming Developing Country Debt Crises*, 179.
85. Bonnand, C. (2006). Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique (Doctoral dissertation).
86. Barret, C., Lu, G. N., & Neffati, T. (1987). Caractérisation électrique des interfaces métal-semiconducteur. *Revue de physique appliquée*, 22(11), 1485-1493.
87. THEMLIN, J. M. (2012). Propriétés électroniques des surfaces solides-États électroniques de surface des métaux et semi-conducteurs.
88. Didiot, C. (2007). Etude des propriétés électroniques des états de Shockley dans les surfaces nanostructurées auto-organisées (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy 1).

Référence bibliographiques

89. Thiophene, I., & Thioacetone, S. O. (1970). Recherches sur la structure électronique de composés soufrés (méthode LCAO améliorée). *Theoretica Chimica Acta*, 49.
90. Hiberty, P., & Anh, N. T. (2008). Introduction à la chimie quantique. Editions Ecole Polytechnique.
91. Bounour-Bouzamouche, W. (2016). Matériaux hybrides nanotubes de carbone/ferromagnétiques: élaboration et propriétés magnétiques statiques (Doctoral dissertation).
92. Shockley, W. T. R. W., & Read Jr, W. T. (1952). Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical review*, 87(5), 835.
93. Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3), 510-519.
94. Gautier, F. (1963). Structure électronique des impuretés dans le nickel: Application à la diffusion magnétique des neutrons par des alliages désordonnés à base de nickel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(3), 387-403.
95. Alloul, H. (2007). Physique des électrons dans les solides (Vol. 1). Editions Ecole Polytechnique.
96. Grosvalet, J. (1968). PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT EN SURFACE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS. *Le Journal de Physique Colloques*, 29(C2), C2-59.
97. Dmitriev, S. G. (1985). Vitesse de recombinaison superficielle dans les semiconducteurs. *Fizika i tehnikapoluprovodnikov*, 19(9), 1685-1689.
98. Barraud, A. (1968). Study of current instabilities in high resistivity gallium arsenide (No. CEA-R--3533). CEA Saclay.
99. Grillot, F. Physique et propriétés des dispositifs électroniques à semi-conducteurs.
100. ZOHRA, F. F. Formation Electrochimique d'un Dépôt de Cuivre sur InP (n) et InP (p) & Caractérisation de la Jonction InP/Cu Par Voie Electrochimique et Optique.
101. BOUFELGHA, F. (2008). Elaboration et caractérisation des dépôts Aluminium sur Silicium (Al/Si (400)) (Doctoral dissertation, Université Abdelhak Benhamouda de Jijel).

Référence bibliographiques

102. Lahmar, H. (2017). Elaboration de nouveaux matériaux semi-conducteurs en vue de leurs applications pour la protection environnementale (Doctoral dissertation).
103. Lahmar, H., Benamira, M., Akika, F. Z., & Trari, M. (2017). Reduction of chromium (VI) on the hetero-system $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ under solar light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110, 254-259.
104. Lahmar, H., Rekhila, G., Trari, M., & Bessekhoud, Y. (2015). reduction on the novel heterosystem $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ under solar light. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(3), 744-750.
105. Ambrosio, S. D. (2013). Les interactions d'échange dans le semi-conducteur magnétique dilué $\text{ZnO} \cdot \text{Co}$ (Doctoral dissertation, Aix-Marseille).
106. Legrand, A. (2012). Assemblages nanoporeux de type semi-conducteur/zéolithe/chromophore: étude de la (photo) réactivité (Doctoral dissertation).
107. Moussaoui, N. (2013). Effet de la lumière sur les caractéristiques électrique des dispositifs à semi conducteurs (Doctoral dissertation).
108. Lévy, F. (1995). Physique et technologie des semiconducteurs (Vol. 18). PPUR presses polytechniques.
109. Ighit, S., Soufit, K., & Mahtout, S. (2014). Etude ab initio des propriétés des nanomatériaux semi-conducteurs (Doctoral dissertation, Université de bejaia).
110. Duboz, J. Y. (1999). Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V à base de GaN. Ed. Techniques Ingénieur.
111. Haelterman, M. (1998). Physique des semi-conducteurs II. Université Libre de Bruxelles.
112. Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79.
113. Lahmar, H., Rekhila, G., Trari, M., & Bessekhoud, Y. (2015). HCrO_4^- reduction on the novel heterosystem $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ under solar light. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(3), 744-750.
114. Curie, D. (1952). Libres parcours des électrons dans les cristaux, effets d'électroluminescence et phénomènes de rupture diélectrique. *J. phys. radium*, 13(6), 317-325.

Référence bibliographiques

115. Lamy, C., & Léger, J. M. (1994). Les piles à combustible: application au véhicule électrique. *Le Journal de Physique IV*, 4(C1), C1-253.
116. De Gryse, R., Gomes, W. P., Cardon, F., & Vennik, J. (1975). On the Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor/Electrolyte Systems. *Journal of the Electrochemical Society*, 122(5), 711-712.
117. Kim, S., Fleig, J., & Maier, J. (2003). Space charge conduction: Simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(11), 2268-2273.
118. Schwake, A., Ross, B., & Cammann, K. (1998). Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 46(3), 242-248.
119. Zhang, G. Q., Zhao, Y. Q., Tao, F., & Li, H. L. (2006). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of nano-cobalt silicate hydroxide for supercapacitor. *Journal of power sources*, 161(1), 723-729.
120. Pankove, J. I. (1971). *Optical processes in semiconductors* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

ملخص

يمثل التحفيز الضوئي في الوقت الحاضر حلاً ناشئاً لمشاكل تلوث طبقات المياه الجوفية ، حيث يمكنه تعمدن المواد العضوية وتقليل المعادن الثقيلة. يعتمد المبدأ على امتصاص أشباه الموصلات للإشعاع الضوئي بطاقة أكبر من النطاق الممنوع. يوحد امتصاص الطاقة هذا إثارة إلكترونين يهاجر من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل ، وبالتالي يخلق عجزاً إلكترونياً أو "ثقباً" في نطاق التكافؤ ، مما يعطي خصائص الأكسدة الصلبة - في الملوثات الممتصة. أزواج الإلكترون / الثقب هي أصل هجوم مباشر من الملوثات وتكوين جذور الهيدروكسيل ، مما يسمح ببدء تدهور محفز ضوئي بواسطة الثقب أو تقليل بواسطة الإلكترونات المثارة بالصورة. هذه عملية ذات مجموعة واسعة من التطبيقات ، تؤدي في معظم الحالات إلى تعمدن الملوثات ، وبالتالي إلى اختفاء تام للسمية

Résumé

La photo-catalyse représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant minéraliser la matière organique et réduire les métaux lourds. Le principe repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite. Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron qui migre de la bande de valence vers la bande de conduction et crée ainsi un déficit électronique ou " trou " dans la bande de valence, conférant au solide des propriétés oxydo-réductrices vis-à-vis des polluants adsorbés. Les paires électron/trou sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photo-catalytique par les trous ou une réduction par les électrons photo-excités. Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à une minéralisation du polluant, par conséquent à une disparition totale de la toxicité.

Abstract

Photo-catalysis nowadays represents an emerging solution to the problems of pollution of aquifers, since it can mineralize organic matter and reduce heavy metals. The principle is based on the absorption, by a semiconductor, of light radiation with energy greater than the forbidden band. This energy absorption generates the excitation of an electron which migrates from the valence band to the conduction band and thus creates an electronic deficit or "hole" in the valence band, giving the solid redox properties vis -at the adsorbed pollutants. The electron / hole pairs are at the origin of a direct attack of pollutants and the formation of hydroxyl radicals, allowing to initiate a photo-catalytic degradation by the holes or a reduction by the photo-excited electrons. This is a process with a broad spectrum of applications, leading in most cases to mineralization of the pollutant, consequently to a complete disappearance of toxicity.