

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Chadli Bendjedid El-Tarf

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master Professionnel

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Traitement et Dessalement des Eaux

Thème :

**Etude comparative de l'élimination d'un colorant anionique
(Rouge Congo) et cationique (Cristal Violet) sur deux supports
différents en milieu aqueux**

Présentée par :

- BENSALÉM Douâ

Soutenue le : 19/06/2025 devant le jury

Dr. HERBADJI Abdelamdjid	Président	MCB	Univ. El-Tarf
Dr. KHELLAF Nouredine	Encadrant	MCB	Univ. El-Tarf
Dr. BELAIDI Ouafa	Examinatrice	MCB	Univ. El-Tarf

Année Universitaire : 2024/2025



Dédicace



♥ À mes parents, Nadia et Hocine,

qui m'ont soutenue avec tout leur amour, leurs sacrifices et leurs prières. Votre présence constante dans chaque étape de ma vie m'a permis d'aller de l'avant. Rien de tout cela n'aurait été possible sans vous.

♥ À mes frères, Alla et Khalil, ♥

pour leur soutien discret mais précieux.

♥ À mes sœurs, Salma et Amina, ♥

pour leur tendresse et leur complicité.

À mes petits "saboteurs en herbe" que j'aime de tout cœur :

♥Mayar, Waad, Jassim et Youcef, ♥

qui m'ont offert toute leur énergie et leur innocence pendant mes révisions (même s'ils ont parfois transformé mes journées studieuses en garderie improvisée).

♥ À mon fiancé Abirou ♥

qui a toujours été à mes côtés dans cette aventure universitaire, avec patience et encouragement.

♥ À mes précieuses amies, ♥

celles qui m'ont soutenue, écoutée et motivée dans les moments difficiles.

Et enfin, à mon encadrant, Monsieur Khellaf Noureddine,

pour ses conseils, sa disponibilité et sa confiance. ♥

Remerciements

Louange à Allah Tout-Puissant qui m'a accordé la force, la patience, la persévérance et la santé nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur KHELLAF Nouredine, mon encadrant, pour sa disponibilité, son suivi rigoureux, ses conseils éclairés et sa bienveillance tout au long de ce mémoire.

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury, Mme BELAIDI Wafa et M. HERBADJI Abdelmadjid, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs remarques constructives.

Mes remerciements vont à tous les enseignants de l'Université Chadli Bendjedid – El Tarf, et en particulier au Département de Génie des procédés, pour la qualité de la formation reçue durant mon parcours académique.

Je remercie tout spécialement le Laboratoire d'Énergétique et d'Électrochimie du Solide (LEES) de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour m'avoir accueillie et permis de réaliser l'ensemble de mes analyses expérimentales dans les meilleures conditions.

Je n'oublie pas de remercier de tout cœur Mme Lynda, ainsi que les ingénieures Imène et Meriem, pour leur accueil chaleureux, leur accompagnement technique, leur générosité et leur aide précieuse durant mon séjour à Sétif.

Enfin, Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers mes collègues et camarades pour leur soutien moral et l'ambiance d'entraide partagée tout au long de cette expérience.

Sommaire

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

Chapitre I: Etude bibliographique

Introduction :	3
----------------------	---

I.1. Généralités sur les colorants:	4
---	---

I.1.1. Définition :	4
---------------------------	---

I.1.2. Nature des colorants :	4
-------------------------------------	---

I.1.3. Classification des colorants :	5
---	---

I.1.4. Utilisation des colorants :	6
--	---

I.1.5. Impacts des colorants :	7
--------------------------------------	---

I.2. Procédés de traitement des eaux polluées par des colorants :	7
---	---

I.2.1. Introduction :	7
-----------------------------	---

I.2.2. Les méthodes de traitement des colorants :	7
---	---

I.2.2.1. Méthodes physiques :	8
-------------------------------------	---

I.2.2.2. Méthodes biologiques :	8
---------------------------------------	---

I.2.2.3. Méthodes chimiques :	8
-------------------------------------	---

I.2.3. Les procédés de D'oxydation avancé :	8
---	---

I.3. La photocatalyse hétérogènes :	9
---	---

I.3.1. Définitions :	9
----------------------------	---

I.3.2. Aspect cinétique de la photocatalyse :	11
---	----

I.3.3. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse :	12
--	----

a) Effet de la température	12
----------------------------------	----

b) Effet de la masse de catalyseur	12
--	----

c) Effet de la concentration initiale des réactifs	13
--	----

d) Effet de l'intensité de flux lumineux	13
--	----

e) Effet du pH de la solution -----	13
I.3.4. Utilisation des semi-conducteurs en photocatalyse :-----	14
I.4. Les semi-conducteurs :.....	14
I.4.1. Définition :-----	14
I.4.2. Semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques : -----	14
I.4.3. Dioxyde de titane TiO_2 :-----	15
I.4.3.1. Propriétés électroniques de TiO_2 : -----	17
I.4.3.2. Propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane : -----	17
I.4.3.3. Comportement de TiO_2 à l'obscurité : -----	17
I.4.3.4. Comportement de TiO_2 sous éclairnement : -----	18
I.4.4. Oxyde de zinc ZnO :-----	18
I.4.4.1. Propriétés cristallines de ZnO : -----	18
I.4.4.2. Propriétés électroniques de ZnO :-----	20
I.4.4.3. Propriétés semi-conductrices de ZnO :-----	20
I.4.4.4. Comportement de ZnO à l'obscurité :-----	20
I.4.4.5. Comportement de ZnO sous éclairnement : -----	20
I.4.5. Comparaison entre le TiO_2 et le ZnO en tant que photocatalyseurs : -----	20
Conclusion :	22

ChapitreII: Méthodologie expérimentale et techniques de caractérisation

Introduction	23
II.1. Réactifs chimiques:.....	23
II.1.1. Tétra (isopropoxy) titanium (TIP):-----	24
II.1.2. Isopropanol:-----	25
II.1.3. Eau distillée: -----	25
II.2. Choix du colorant :.....	25
II.2.1. Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet :-----	26
II.2.2. Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo : -----	27

II.3. Techniques de caractérisations :	27
II.3.1 Caractérisations physicochimiques :	28
II.3.1.1. DRX (Diffraction des rayons X) :	28
II.3.1.2. Spectroscopie UV-Visible :	30
II.3.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	32
II.3.1.4. Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) :	33
II.3.2. Caractérisations électrochimiques :	34
II.3.2.1. Voltamétrie :	34
II.3.2.2. Electrolyse à courant constant :	35
II.4. La procédure expérimentale:	36
II.4.1. Synthèse de TiO_2 :	36
II.4.2. Préparation des solutions :	37
II.4.2.1. La solution mère :	37
II.4.2.2. Les solutions filles :	37
II.4.2.3. Préparation des suspensions de TiO_2 et de ZnO :	38
II.4.3. Préparation de la chambre de photocatalyse :	39
Conclusion :	40

Chapitre III: Résultats et discussions

Introduction	41
III.1. Caractérisation structurale	41
III.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB :	41
III.1.2. Caractérisation élémentaire par spectroscopie EDX :	42
III.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :	43
III.1.4. Caractérisation par spectrométrie UV-Vis de TiO_2 :	43
III.2. Courbes d'étalonnage des colorants :	44
III.2.1. Courbe d'étalonnage du Crystal Violet :	44

III.2.2. Courbe d'étalonnage du Rouge Congo : -----	45
III.3. Étude comparative des méthodes de dégradation des colorants :	46
III.3.1. Dégradation du Crystal Violet :-----	46
III.3.1.1. Photolyse et photocatalyse :-----	46
III.3.1.2. Études électrochimiques de la dégradation du Crystal Violet : -----	49
III.3.2. Dégradation du Rouge Congo : -----	53
III.3.2.1. Photolyse et photocatalyse:-----	53
III.3.2.2. Electrocatalyse du Rouge Congo : -----	56
III.3.2.3. Electrolyse du Rouge Congo : -----	57
Résultats et Conclusions	59
Conclusion Générale	53
Références bibliographiques	53
ANNEXE.....	53

Liste des figures

Figure I. 1: structure chimique du colorant azoïque.....	6
Figure I. 2: Principe de la photocatalyse sur le TiO ₂	10
Figure I. 3: Structures cristallographiques de TiO ₂ , Gris:atome Ti, Rouge:atome O	15
Figure I. 4: Comportement de la jonction semi-conducteur type n/un électrolyte à l'obscurité.....	17
Figure I. 5: Comportement d'un semi-conducteur type n, à l'obscurité et sous éclairage.	18
Figure I. 6: Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.	19
Figure II. 1 Structure de Tétra (isopropoxy) titanium (TIP).....	24
Figure II. 2 Structure de Isopropanol	25
Figure II. 3 Crystal Violet	26
Figure II. 4 Rouge Congo.....	27
Figure II. 5 Appareil de diffraction des rayons X (DRX)	29
Figure II. 6 Principe de DRX (Diffraction des rayons X)	30
Figure II. 7 La spectroscopie UV -Visible	30
Figure II. 8 Principe de La spectroscopie UV-Visible	31
Figure II. 9 Appareil de microscopie électronique à balayage (MEB)	32
Figure II. 10 Le principe de MEB.....	32
Figure II. 11 Appareil de Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX)	33
Figure II. 12 Le principe de EDX	34
Figure II. 13 Cellule électrochimique utilisée pour l'électrocatalyse.....	35
Figure II. 14 Montage expérimental de l'électrolyse à courant constant	36
Figure II. 15 Schéma de synthèse par voie sol -gel de TiO ₂	37
Figure II. 16 Solution fille de R.C.....	38
Figure II. 17 Solution fille de C.V	38
Figure II. 18 Préparation des quantités de catalyseurs utilisées dans les suspensions.....	39
Figure II. 19 Suspensions C.V	39
Figure II. 20 Suspensions R.C.....	39
Figure II. 21 la chambre de photocatalyse	40
Figure III. 1: Cliché MEB de poudre TiO ₂ synthétisé une échelle de 1µm	41
Figure III. 2: Analyse EDX de TiO ₂ (Sol gel) calciné à 450°C/1h.	42
Figure III. 3: Diffractogramme de TiO ₂ synthétisé par la méthode Sol-Gel, obtenu après 1heure de calcination à 450 °C sous air.....	43
Figure III. 4: Spectre d'absorbance UV-Vis du TiO ₂	44
Figure III. 5: Courbe d'étalonnage du Crystal Violet.....	45
Figure III. 6: Courbe d'étalonnage du Rouge Congo.	45

Figure III. 7: Cinétique de dégradation de Crystal Violet par photolyse et par photocatalyse (TiO ₂ , P25 et ZnO)	47
Figure III. 8: Evolution spectrale de la décoloration du Cristal violet (10ppm) TiO ₂ synthétisé (1g/L) à 592 nm.	48
Figure III. 9: Représentation de $\ln(C_0/C) = f(t)$ pour la dégradation du Crystal Violet en présence des trois photocatalyseurs : TiO ₂ synthétisé, P25 et ZnO.	48
Figure III. 10: Montage expérimental utilisé pour l'électrocatalyse.	50
Figure III. 11: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de TiO ₂ synthétisé, P25, ZnO en présence du Crystal Violet (10 ppm) dans une solution de NaCl 1 M.	50
Figure III. 12: Spectres UV-Visible du Crystal Violet (10 ppm) enregistrés après le premier et le dernière cycle voltamétrique en présence de TiO ₂ synthétisé.	51
Figure III. 13: Montage expérimental de l'électrolyse à courant constant montrant la cellule contenant la solution de Crystal Violet (10 ppm, NaCl 1 M)	52
Figure III. 14: Spectres UV-Vis du Crystal Violet d'électrolyse, montrant la disparition progressive du pic à 592 nm.	53
Figure III. 15: Cinétique de dégradation de Rouge Congo par photolyse et par photocatalyse (TiO ₂ , P25 et ZnO)	54
Figure III. 16: Evolution spectrale de la décoloration du Rouge Congo (20ppm) TiO ₂ synthétisé (1g/L) à 592 nm	54
Figure III. 17: Représentation de $\ln(D_0/D) = f(t)$ pour la dégradation du Rouge Congo en présence du TiO ₂ synthétisé, P25 et ZnO.	55
Figure III. 18: Montage expérimental utilisé pour l'électrocatalyse du Rouge Congo avec le TiO ₂ synthétisé.	56
Figure III. 19: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de TiO ₂ synthétisé, P25, et ZnO en présence Rouge Congo (20 ppm) dans une solution de NaCl 1 M.	56
Figure III. 20: Spectres UV-Visible du Rouge Congo (20 ppm) enregistrés après le premier et le dernière cycle voltamétrique en présence de TiO ₂ synthétisé.	57
Figure III. 21: Spectres UV-Vis du Rouge Congo d'électrolyse, montrant la disparition progressive du pic à 592 nm.	58

Liste des tableaux

Tableau I. 1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [4]	4
Tableau I. 2 Classification des colorants [6].	5
Tableau I. 3: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [18].....	9
Tableau I. 4: Principales caractéristiques des trois formes cristallines de TiO ₂ [44].	16
Tableau I. 5: Propriétés physiques et cristallographiques principales de ZnO	19
Tableau I. 6: Comparaison des propriétés principales de TiO ₂ et ZnO[46] [54]	21
Tableau II. 1 Propriétés physico-chimiques du produits utilisés	23
Tableau II. 2 Propriétés physico-chimiques du Tétrakis(isopropoxy)titanium (TTIP)	24
Tableau II. 3 Propriétés physico-chimiques de l'isopropanol	25
Tableau II. 4 Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet.....	26
Tableau II. 5 Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo	27
Tableau II. 6 Conditions opératoires de la synthèse du TiO ₂ (Sol-Gel)	37
Tableau III. 1 Constantes de vitesse apparentes et coefficients de corrélation pour la dégradation du Crystal Violet	49
Tableau III. 2 Constantes de vitesse apparentes et coefficients de corrélation pour la dégradation du Rouge Congo	55

Introduction générale

Introduction générale :

La contamination des ressources hydriques par les colorants synthétiques constitue une problématique environnementale majeure, en particulier dans les pays en développement où les rejets industriels sont souvent insuffisamment traités. Les colorants, notamment ceux utilisés dans les secteurs textile, cosmétique ou pharmaceutique, présentent une forte stabilité chimique et une résistance à la dégradation naturelle, ce qui les rend persistants dans le milieu aquatique. Leur présence même à faible concentration peut altérer la qualité de l'eau, bloquer la pénétration de la lumière, perturber les écosystèmes aquatiques et entraîner des effets toxiques sur la faune et la flore, sans oublier les risques pour la santé humaine.

Face à cette situation, plusieurs technologies ont été explorées pour éliminer ces polluants, allant des procédés classiques de traitement physico-chimiques aux technologies avancées d'oxydation. Parmi celles-ci, la photocatalyse hétérogène, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur sous irradiation lumineuse, s'est imposée comme une méthode prometteuse, efficace, économique et respectueuse de l'environnement.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans cette optique. Il a été structuré autour de trois volets principaux. Le premier chapitre est dédié à un état de l'art sur les colorants et leur impact, les différentes méthodes de traitement des eaux colorées, et plus particulièrement la photocatalyse hétérogène. Une attention particulière y est portée aux semi-conducteurs utilisés en tant que photocatalyseurs, notamment le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO), ainsi qu'aux mécanismes réactionnels et paramètres influençant la photocatalyse.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale. Il détaille les matériaux, les colorants et les réactifs utilisés, ainsi que les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre pour évaluer les propriétés physico-chimiques des photocatalyseurs synthétisés. Les procédés expérimentaux, incluant la synthèse du TiO_2 par méthode Sol-Gel, la préparation des solutions, et la mise en place des dispositifs pour la photocatalyse et les études électrochimiques, sont également présentés.

Enfin, le troisième chapitre expose les résultats obtenus. Il présente l'analyse structurale et morphologique du TiO_2 synthétisé, suivie d'une évaluation comparative de ses performances photocatalytiques dans la dégradation du Crystal Violet et du Rouge Congo, en

comparaison avec le TiO_2 commercial (P25) et le ZnO . Des tests d'électrolyse et d'électrocatalyse ont également été réalisés pour approfondir la compréhension de l'activité du catalyseur hors irradiation UV. Ces expériences permettent d'évaluer la polyvalence du matériau, et d'envisager son potentiel dans des procédés de traitement intégrés.

À travers cette étude, nous visons à démontrer l'intérêt de matériaux catalytiques synthétisés localement, tout en mettant en lumière l'importance de leur caractérisation rigoureuse et de leur optimisation en fonction des applications visées

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction :

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. De par son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables en conditions aérobie en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (AOP) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les AOP sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que des radicaux hydroxyles. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à une minéralisation totale ou partielle des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

En effet, l'élaboration des nanomatériaux constitue un enjeu économique très important pour l'exploitation et le développement des énergies renouvelables. Parmi ces matériaux, il y a le dioxyde de titane TiO_2 et le ZnO qui est bien étudiés et utilisés comme matériaux pour plusieurs applications photocatalytiques [1] et photoélectrochimiques [2], notamment dans la dépollution aqueuse et atmosphérique (Eau et Air) vu son accessibilité, son moindre coût et sa stabilité chimique.

I.1. Généralités sur les colorants:

I.1.1. Définition :

Un colorant est une substance qui possède une couleur propre et peut adhérer à un support. L'intensité variable de la couleur des différentes matières est liée à leur composition chimique [3]. Les substances colorantes se définissent par leur capacité à capter la lumière dans le domaine visible, c'est-à-dire entre 380 et 750 nm. La conversion de la lumière blanche en couleurs, via la réflexion, la transmission ou la diffusion, est due à l'absorption sélective d'énergie par des groupes d'atomes spécifiques, connus sous le nom de chromophores. La molécule colorante est appelée chromogène, représentant l'agencement complet des atomes qui engendre la couleur perçue. Plus un groupe chromophore est apte à céder un électron, plus la couleur sera vive, comme indiqué dans le Tableau I. 1. D'autres groupes d'atomes présents dans le chromogène peuvent soit renforcer, soit modifier la couleur produite par le chromophore ; ces groupes sont appelés auxochromes.

Tableau I. 1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [4]

Groupes chromophores	Groupe sauxochromes
Azo (-N=N-)	Amine Primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine Secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alcoxyle (-OR)
Sulphure(>C=S)	Donneur d'électron (-Cl)

I.1.2. Nature des colorants :

Il existe deux grandes catégories de colorants : les naturels et les synthétiques. En règle générale, ces substances organiques ont la capacité de teinter durablement les matériaux sur lesquels elles sont appliquées, sous certaines conditions. Bien qu'il n'y ait qu'une dizaine de colorants naturels, l'industrie a produit plusieurs milliers de colorants synthétiques. Les

colorants naturels proviennent de diverses sources telles que les plantes, les fruits, les arbres, les lichens, les insectes ou les mollusques, et sont obtenus par des méthodes simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus courant, tandis que l'indigo et le pourpre sont également présents en grande quantité. D'autre part, les colorants synthétiques sont fabriqués à partir de composés de base comme le benzène, qui est dérivé de la distillation du charbon. Grâce à une série de réactions chimiques impliquant généralement le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans le composé initial par des éléments ou des groupes spécifiques, des intermédiaires sont créés. Ces intermédiaires sont ensuite utilisés pour produire le colorant final. [5]

I.1.3. Classification des colorants :

Les principes de classification rencontrés pour les colorants sont essentiellement basés sur leur structures chimiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, plastiques, etc...). Le tableau I.2 résume la classification des colorants (chimique et tinctoriale) :

Tableau I. 2 Classification des colorants [6].

Classification	Classification chimique	Classification tinctoriale
Colorants	Les colorants azoïques	Les colorants acides (anioniques)
	Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques (cationiques)
	Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
	Les colorants xanthènes	Les colorants réactifs
	Les phtalocyanines	Couleur d'oxydation
	Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants au soufre

Par exemple, les colorants azoïques sont fréquemment employés en raison de la présence du groupe azo ($-N=N-$), qui confère à ces composés une certaine durabilité face à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, des propriétés recherchées pour les textiles. [7]

Les composés qualifiés d'azoïques possèdent le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) reliant deux groupes alkyle ou aryle, qu'ils soient identiques ou différents (référés comme azoïques

symétriques et dissymétriques). Ces structures, généralement dérivées de l'azobenzène, représentent des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$). L'insertion de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers des longueurs d'onde plus grandes, dévoilant ainsi la couleur (un effet bathochrome). [6]

Il est à souligner que plus de 60 % de la production mondiale de colorants est destinée aux secteurs textiles, et plus de la moitié de cette quantité se retrouve sans traitement approprié dans les eaux réceptrices [8]. Plus de 53 % des colorants azoïques employés sont reconnus comme des composés stables et non biodégradables. En raison de la résistance des colorants synthétiques et de la forte salinité des eaux usées qui les contiennent, les méthodes de traitement biologique classiques s'avèrent inefficaces. Dans des conditions anaérobies, les colorants azoïques peuvent être aisément réduits en amines aromatiques, qui peuvent représenter un danger. Ces polluants peuvent s'accumuler dans l'environnement, entraînant des effets néfastes sur la santé humaine ainsi que sur la faune et la flore aquatiques. Les eaux usées chargées de ces colorants sont réputées pour leur forte résistance face aux méthodes biologiques standards de traitement des eaux usées [9]. La figure I. 1 illustre la structure d'un colorant azoïque.

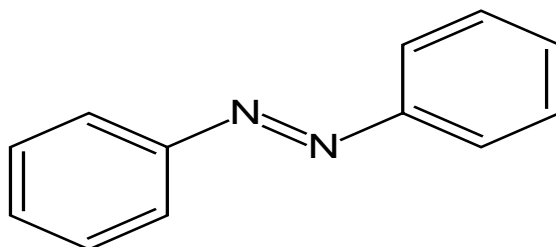


Figure I. 1: structure chimique du colorant azoïque

I.1.4. Utilisation des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines [9]:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construct
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).

- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles

I.1.5. Impacts des colorants :

La question du traitement des colorants est une problématique environnementale de premier ordre puisque ces derniers peuvent être rejetés dans des effluents sans traitement préalable. Les colorants ont une structure chimique très complexe, ce qui les rend en général non biodégradables si bien qu'ils peuvent persister dans l'environnement [10].

Dès leur arrivée en milieu aquatique, les colorants peuvent empêcher la lumière du soleil de pénétrer dans l'eau, donc perturber la photosynthèse des végétaux aquatiques conduisant à une certaine fragilisation de l'écosystème et à la disparition progressive de quelques catégories de ces espèces [11].

En plus, la dégradation des colorants à la suite du traitement peut parfois donner lieu à des produits d'intermédiaires toxiques. Cela est particulièrement néfaste à la fois pour la faune, la flore et la santé humaine, certains colorants ayant même des propriétés mutagènes, cancérogènes et toxiques pour les organismes aquatiques [11].

Les méthodes classiques de traitement des eaux (comme la filtration, la coagulation ou la dégradation biologique) ne sont pas toujours efficaces pour éliminer complètement ces composés. C'est pourquoi des techniques plus avancées, comme la photocatalyse, ont été développées pour mieux traiter ce type de polluants.

I.2. Procédés de traitement des eaux polluées par des colorants :

I.2.1. Introduction :

La majorité des teintures employées dans le secteur du textile sont nocives et ne se décomposent pas naturellement. De plus, elles échappent aux méthodes de traitement physico-chimiques et biologiques habituelles. C'est la raison pour laquelle de nouvelles méthodes ont suscité un grand intérêt durant les vingt dernières années, car elles peuvent permettre une élimination totale de ces contaminants. Il s'agit des techniques d'oxydation avancée (POA).

I.2.2. Les méthodes de traitement des colorants :

La présence des colorants dans les eaux usées industrielles constitue un problème environnemental majeur en raison de leur toxicité, stabilité et faible biodégradabilité. Divers

procédés ont été développés pour éliminer ces contaminants, qu'on peut regrouper en trois grandes catégories : physiques, chimiques et biologiques.

I.2.2.1. Méthodes physiques :

Ces techniques reposent principalement sur la séparation sans modification chimique des colorants. Les plus courantes sont :

- **Adsorption:** elle utilise des matériaux comme le charbon actif, la zéolithe ou les argiles pour piéger les colorants à la surface de l'adsorbant [12].
- **Filtration membranaire:** des membranes (ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse) permettent de séparer les molécules de colorants de l'eau [13].

I.2.2.2. Méthodes biologiques :

Ces procédés exploitent l'activité métabolique de certains microorganismes capables de dégrader les molécules organiques :

- Boues activées
- Réacteurs biologiques à membranes (MBR)

Cependant, ces techniques sont souvent limitées par la toxicité ou la complexité des structures des colorants, ce qui ralentit ou empêche leur biodégradation [14].

I.2.2.3. Méthodes chimiques :

Elles visent à dégrader ou transformer les colorants en composés moins nocifs ou incolores. Parmi ces procédés :

- **Oxydation chimique** (ozonation, Fenton, permanganate...) [15]
- **Coagulation/floculation :** permet d'agréger les particules colorées pour leur décantation [16].
- **Procédés d'oxydation avancée (AOPs) :** incluant la photocatalyse hétérogène(ex. TiO_2/UV), qui génère des radicaux hydroxyles très réactifs capables de minéraliser les colorants [17].

I.2.3. Les procédés de D'oxydation avancé :

Des approches chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été suggérées pour soit convertir les polluants organiques en substances moins nocives pouvant ensuite être traitées biologiquement, soit complètement décomposer ces polluants. Ces méthodes concernent

principalement des procédés d'oxydation avancée, désignés par l'acronyme AOP (Advanced Oxidation Process). La particularité de ces méthodes est la création, dans un milieu aqueux, de différentes entités très réactives et puissamment oxydantes, connues sous le nom de radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$. En effet, le radical $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un agent oxydant supérieur au peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou à l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Le tableau I.3 présente un récapitulatif des potentiels d'oxydation des agents oxydants fréquemment employés dans les solutions aqueuses. Ces données indiquent que le radical hydroxyle possède le pouvoir oxydant le plus fort parmi les oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. De plus, il est l'agent le plus oxydant, juste après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Tableau I. 3: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [18].

Oxydant	$\bullet\text{OH}$	O_3	H_2O_2	HO_2	MnO_4	ClO_2	Cl_2	O_3
Potentiel d'oxydation (V/ESH)	2.80	2.07	1.77	1.70	1.67	1.50	1.36	1.23

I.3. La photocatalyse hétérogènes :

I.3.1. Définitions :

En catalyse, un catalyseur est une substance, qui a les propriétés de diminuer l'énergie d'activation et d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs, car celui-ci n'est pas consommé par la réaction et doit rester inchangé à la fin de cette dernière [19]. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur.

La catalyse hétérogène dans ce cas le catalyseur est souvent sous forme solide et les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. La réaction chimique a, par conséquent, lieu à la surface du catalyseur, ce qui signifie que les réactifs doivent être préalablement adsorbés à sa surface.

Tandis que, dans la catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide, en général).

La photocatalyse est un type particulier de catalyse hétérogène dans lequel la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, n'est autre que la lumière. En phase liquide,

le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, pour former une suspension colloïdale. Le photocatalyseur est un semi- conducteur de type oxyde ou sulfure, capable d'absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ($h\nu \geq E_g$). Un électron va être promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une lacune électronique appelée un trou dans la bande de valence, et générant ainsi des paires électrons/trou. Suite à la dissociation de la paire formée, les électrons et les trous vont migrer vers la surface du catalyseur permettant ainsi l'activation des réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées (Fig I.2). Le dioxyde de titane (TiO_2) est le principal photocatalyseur utilisé actuellement dans ce domaine.

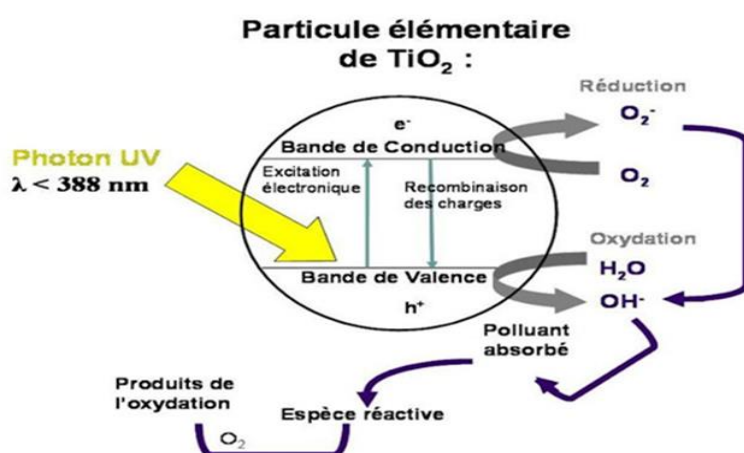


Figure I. 2: Principe de la photocatalyse sur le TiO2

Lors de l'excitation du TiO_2 , un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif (h^+), et un site de réduction (e^-). Ce qui peut s'écrire dans ce cas :



Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions I.2, I.3 et I.4 pour former des radicaux hydroxyles OH et R.





Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes. Cette réaction I.5 est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :

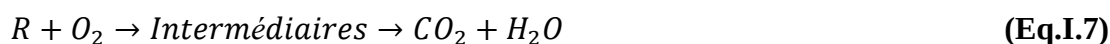


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison (e^-/h^+), cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde :



La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode.

En résumé, la réaction globale de dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire :



Toute fois, une utilisation technologique répandue du photocatalyseur TiO_2 est entravée par son gap (3.2 eV pour TiO_2 anatase) d'où la nécessité d'une radiation aux ultraviolet ($\lambda \leq 380$ nm) pour son activation photocatalytique. Le soleil est une source abondante de photons, mais la fraction en UV dans la lumière est très légère (~5%) comparée à la région visible (45%). Un processus efficace qui déplace la réponse optique active du TiO_2 de la région spectrale UV à celle du visible peut rendre ce matériau d'une plus grande efficacité photocatalytique et solaire [20]. En effet, plusieurs efforts ont été faits dans ce sens en dopant le TiO_2 par différents métaux nobles ou de transition.

I.3.2. Aspect cinétique de la photocatalyse :

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse en milieu liquide est caractérisé par deux processus : un processus physique permet le transport jusqu'à l'interface solide/liquide où la transformation aura lieu. Plusieurs travaux ont décrit la cinétique de ce processus en cinq étapes [21] [22] Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.

1. Adsorption de la matière sur la surface du catalyseur.
2. Réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu sur la surface.

3. Désorption du produit de la réaction.
4. Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

Le polluant doit s'adsorber sur le semi-conducteur pour se dégrader, dans la deuxième étape qui est très importante durant la dégradation photocatalytique, il existe deux types d'adsorption :

-Physisorption: elle est connue aussi par l'adsorption physique, dans ce type les composés s'adsorbent sur la surface du catalyseur en constituant des couches simples ou multiples. Généralement elle est due à des forces électrostatiques ou de Van der Waals. Elle est non spécifique, réversible, rapide et a une enthalpie de 8 à 10 Kcal.mol⁻¹.

-La chimisorption : induit la formation de liaisons covalentes, avec une enthalpie de 20 à 100 Kcal.mol⁻¹, elle est irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface.

Le deuxième processus est chimique, il consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite.

I.3.3. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse :

Plusieurs paramètres influent sur la vitesse de la réaction photocatalytique, tel que la température, la masse de catalyseur, la concentration initiale des réactifs, l'intensité du flux lumineux et le pH de la solution. Il y a d'autres paramètres qui sont liés aux caractéristiques du photocatalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...).

a) Effet de la température

Une augmentation de la température augmente le mécanisme de recombinaison (trou/électron) ; ainsi, la désorption des réactifs entraîne une diminution de l'activité photocatalytique [23]. En réalité, le processus photocatalytique n'est pas activé thermiquement (par une source de température) mais c'est l'énergie lumineuse qui induit à cette augmentation, ce qui permet de travailler à température ambiante.

b) Effet de la masse de catalyseur

L'augmentation de la masse du catalyseur TiO₂ induit à une augmentation de la vitesse initiale de la réaction, jusqu'à une valeur limite correspondant à l'adsorption complète des photons par TiO₂ [24] [25] [26] [27]. La masse optimale du catalyseur est en fonction de la géométrie du photoréacteur utilisé et les conditions expérimentales. En effet, à une certaine

masse du photocatalyseur utilisé, toute la surface est illuminée par le rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, un effet d'écran généré par les particules voisines peut masquer et empêcher une partie de la surface photosensible [28].

c) Effet de la concentration initiale des réactifs

Parmi les modèles utilisés pour la modélisation du phénomène d'adsorption des différents réactifs sur le catalyseur, on trouve le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [29]. En appliquant ce modèle, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs $r = K_{app} \times C$ (cinétique d'ordre 1) jusqu'à une certaine valeur puis elle devient indépendante et constante $r = K$ (cinétique d'ordre 0). Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs conduit à une saturation de la surface du photocatalyseur TiO_2 .

d) Effet de l'intensité de flux lumineux

Malato et al ont montré qu'il y a une proportionnalité entre la vitesse de la réaction et le flux lumineux [26]. Pour des intensités lumineuses faibles, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique qui traverse le photoréacteur (réaction de 1^{ère} ordre). Au-delà d'une certaine valeur, la vitesse s'évalue en fonction de la vitesse carrée du flux Φ . Une augmentation du flux photonique va favoriser la recombinaison des paires-électrons/trous [31] [32], sans influencer la vitesse de la réaction. Cette conclusion a été confirmée par plusieurs travaux [33] [34] [35]. En fin, l'intensité à laquelle le changement d'ordre a lieu est différente suivant les conditions expérimentales de chaque système.

e) Effet du pH de la solution

En solution aqueuse, le pH affecte énormément les charges de surfaces du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats [36]. Le point de Charge Zéro (pHPZC) est le pH pour lequel la charge de la surface d'oxyde est nulle. Sa valeur est de 6.5 environ pour le TiO_2 Commercial (P25 DEGUSSA), qui est le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Pour des valeurs de pH supérieures ou inférieures à 6,5, la surface de l'oxyde est chargée. En milieu acide ou basique, pour que le photocatalyseur TiO_2 a une charge de surface (en fonction du polluant à éliminer). Cette charge influence de l'adsorption des polluants sur le catalyseur.

I.3.4. Utilisation des semi-conducteurs en photocatalyse :

Parmi les matériaux les plus utilisés en photocatalyse hétérogène, les semi-conducteurs occupent une place centrale en raison de leur capacité à générer des paires électron-trou (e^-/h^+) sous irradiation lumineuse. Cette propriété permet d'initier des réactions redox à la surface du catalyseur, responsables de la dégradation des polluants organiques comme les colorants. Le dioxyde de titane (TiO_2), en particulier, est l'un des semi-conducteurs les plus performants, grâce à son énergie de bande interdite adaptée à l'absorption des UV, sa stabilité chimique et sa non-toxicité [17][18]. D'autres semi-conducteurs, comme le ZnO , le WO_3 ou le Fe_2O_3 , sont également explorés, notamment dans le but d'élargir la réponse spectrale vers la lumière visible et d'améliorer l'efficacité du processus photocatalytique.

Ainsi, l'emploi de semi-conducteurs dans les procédés de photocatalyse représente une stratégie prometteuse, durable et de plus en plus optimisée pour répondre aux enjeux environnementaux liés à la pollution des eaux colorées.

I.4. Les semi-conducteurs :

I.4.1. Définition :

Un semi-conducteur est un type de matériau qui possède une conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs, comme le cuivre, et celle des isolants, comme le verre. La capacité de ce matériau à transmettre de l'électricité est fortement influencée par divers facteurs, tels que la température, la lumière, ou encore l'ajout de certains éléments via un processus connu sous le nom de dopage. Cette caractéristique unique confère aux semi-conducteurs une importance cruciale dans divers appareils électroniques et dans le domaine de la photocatalyse.

Dans le cadre de la photocatalyse environnementale, les semi-conducteurs les plus couramment utilisés comprennent le dioxyde de titane (TiO_2) et le ZnO , en raison de leur large bande interdite, de leur stabilité chimique et de leur faible toxicité. [17]

I.4.2. Semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques :

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport d'une grande importance. Actuellement, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie

propre, les couches photocatalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans Les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans précédent. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation [36].

$$\lambda(\text{ nm}) = \frac{1240}{E_g(\text{eV})} \quad (\text{Eq. I.8})$$

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

Le TiO_2 répond à la majorité de ces propriétés. C'est le principal photocatalyseur utilisé actuellement dans ce domaine. On souligne que les recherches sur la photocatalyse ont été beaucoup progressées pendant les années 70. Les premiers travaux concernant le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxyde métallique à large bande interdite ont été initiés par Fujishima et Honda [38]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la décomposition de l'eau photoinduite par des électrodes de TiO_2 (rutile) [37] [39].

Outre le TiO_2 , le ZnO (oxyde de zinc) est également un photocatalyseur prometteur présentant des propriétés comparables. Il possède une bande interdite similaire ($\sim 3,2$ eV), une bonne stabilité thermique et une forte activité sous irradiation UV. Grâce à sa disponibilité, son coût réduit et sa non-toxicité, le ZnO suscite également un intérêt croissant dans les applications photocatalytiques, [36]

I.4.3. Dioxyde de titane TiO_2 :

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé dans l'industrie alimentaire, les peintures ou les crèmes solaires. Il existe sous plusieurs formes allotropiques [34], dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite (Fig.I.3) est plus rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$). Seules les phases rutile et anatase sont considérées comme photoactives. La brookite est jamais employée du fait de sa rareté.

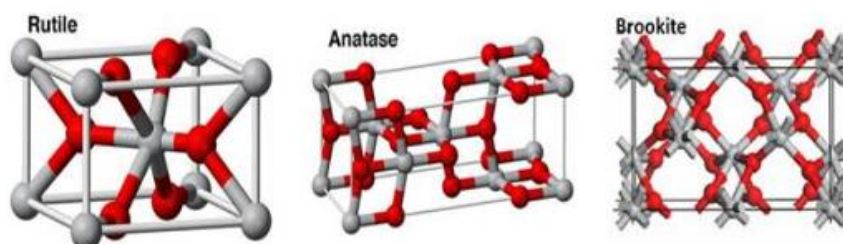


Figure I. 3: Structures cristalllographiques de TiO_2 , Gris:atome Ti, Rouge:atome O

Dans le rutile, les ions O_2^- forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux formes cristallines, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchainent en partageant des arêtes et des sommets, les cristaux de l'anatase et rutile ne diffèrent que par les distorsions et l'arrangement des octaèdres [40]. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969Å dans le rutile [41], et 1.93Å dans l'anatase [42]. La forme brookite possède un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes [43]. Les principales caractéristiques des trois formes sont résumées dans le tableau I.4 :

Tableau I. 4: Principales caractéristiques des trois formes cristallines de TiO_2 [44].

Nom	Dioxyde de titane		
Formule chimique	TiO_2		
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	79.89		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	Anatase	Rutil	Brookite
Stabilité	métastable	stable	Très étroit
Réseau cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Nombre de TiO_2 par maille	4	2	8
Masse Volumique(g/cm ³)	3.79	4.23	4.12
Paramètres de maille (nm)			
a	0.3782	0.4587	0.9184
b	/	/	0.5447
c	0.9502	0.2954	0.5145
Indice de réfraction	2.561-2.488	2.605-2.903	2.583-2.7
Activité en photocatalyse	Plus actif	Moins actif	Non utilisable

I.4.3.1. Propriétés électroniques de TiO_2 :

Les deux formes photoactives de dioxyde de titane possèdent des bandes interdites (E_g) 3.23 eV ($\lambda=384$ nm) et 3.02 eV ($\lambda=411$ nm) respectivement pour l'anatase et le rutile. De ce fait le TiO_2 est un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique, et aussi son utilisation dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

I.4.3.2. Propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane :

Le caractère semi-conducteur de type n de TiO_2 , s'explique par la présence de lacunes d'oxygène. La présence de lacunes anioniques est alors compensée en charge par la présence d'ion Ti^{3+} parmi les cations Ti^{4+} du réseau de TiO_2 .

I.4.3.3. Comportement de TiO_2 à l'obscurité :

Lorsque la surface d'un semi-conducteur de type n est mise au contact d'une phase (liquide, gaz ou métal), le niveau de Fermi de TiO_2 s'égale avec le potentiel redox ou le potentiel appliqué à la surface. Les niveaux d'énergie des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) subissent une courbure, qui suit le déplacement du niveau de Fermi, tout en maintenant constante la hauteur du gap d'énergie. Cette courbure entraîne une redistribution des charges dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur.

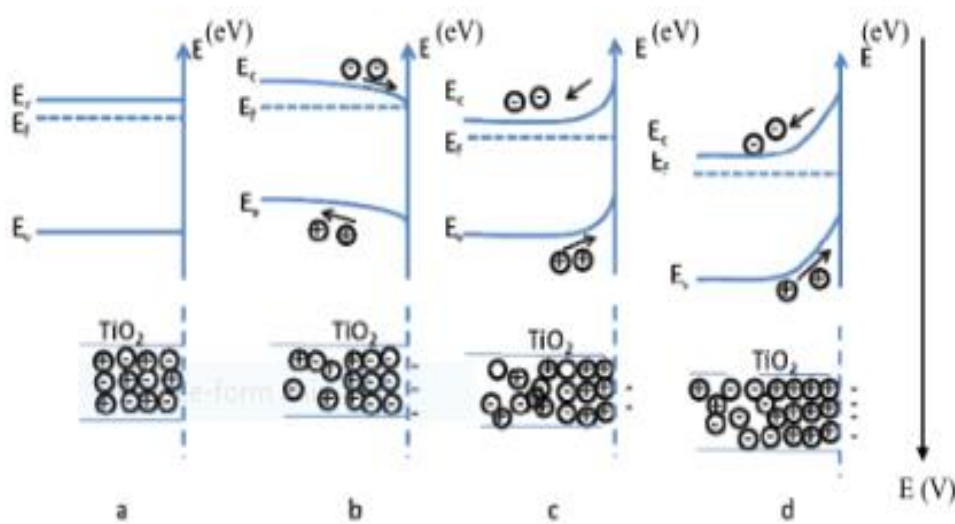


Figure I. 4: Comportement de la jonction semi-conducteur type n/un électrolyte à l'obscurité.

a) Situation de bande plate ($E = E_{bp}$)
de déplétion ($E > E_{bp}$)

b) Situation d'accumulation ($E < E_{bp}$) c) Situation
d) Situation d'inversion ($E > E_{bp}$)

I.4.3.4. Comportement de TiO₂ sous éclairnement :

Lorsqu'un semi-conducteur est excité par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap, la génération de paires électrons-trous modifie la répartition des charges dans la zone de charge d'espace. Ainsi dans le cas d'un semi-conducteur de type n, la création de photoélectrons dans la bande de conduction (BC) entraîne un déplacement de niveau de Fermi vers des valeurs de potentiel plus négatives. La différence entre les potentiels en circuit ouvert à l'obscurité et sous éclairnement est appelée « photopotentiel ». Simultanément lorsque la courbure des bandes est favorable (en situation de déplétion pour les porteurs majoritaires), les trous photogénérés sont entraînés vers la surface du semi-conducteur, donnant naissance à un photocourant anodique. La figure I.5 compare les courbes $i=f(E)$ obtenues à l'obscurité et sous éclairnement.

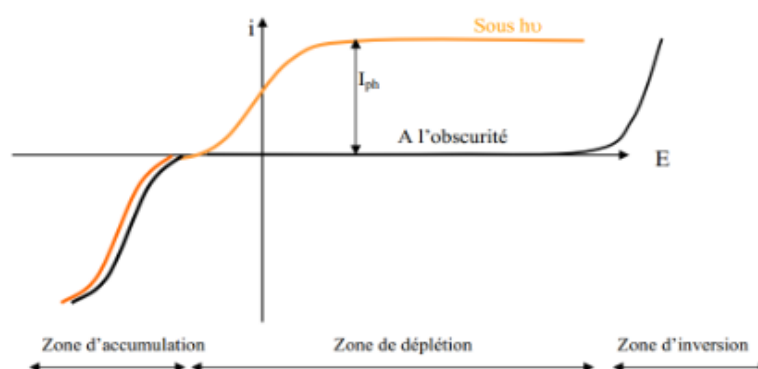


Figure I. 5: Comportement d'un semi-conducteur type n, à l'obscurité et sous éclairnement.

I.4.4. Oxyde de zinc ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur largement étudié pour ses propriétés optoélectroniques et sa forte activité photocatalytique sous irradiation UV. Il est utilisé dans plusieurs domaines industriels, notamment dans les capteurs de gaz, les dispositifs optoélectroniques, les écrans solaires et les applications environnementales telles que la dépollution de l'eau et de l'air [45].

ZnO est souvent comparé à TiO₂ en raison de ses propriétés similaires, notamment sa bande interdite (~3,3 eV), sa stabilité chimique, son faible coût et sa non-toxicité [46]. Sa structure cristalline, ses propriétés électroniques et son comportement en conditions sombres et sous éclairnement sont décrits ci-dessous.

I.4.4.1. Propriétés cristallines de ZnO :

ZnO cristallise principalement dans une structure hexagonale de type wurtzite (Fig I.6), bien que des phases cubiques (zincblende) ou amorphes puissent aussi exister. La structure wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante [47].

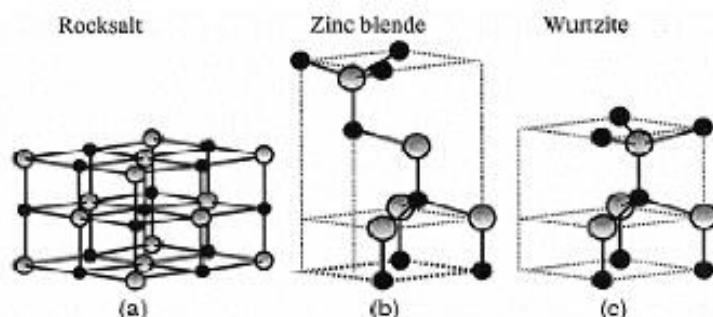


Figure I. 6: Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.

Le ZnO cristallise principalement dans la phase wurtzite de structure hexagonale, qui est la forme thermodynamiquement stable à température ambiante. Cette phase est la plus utilisée en photocatalyse en raison de ses bonnes propriétés optiques, électroniques et structurales. D'autres phases comme la zincblende (cubique) ou l'état amorphe peuvent exister, mais elles sont métastables et beaucoup moins exploitées dans les applications photocatalytiques. Les principales caractéristiques de la phase wurtzite du ZnO sont résumées dans le tableau Tableau I.5.

Tableau I. 5: Propriétés physiques et cristallographiques principales de ZnO

Nom	Oxyde de zinc
Formule chimique	ZnO
Masse molaire (g/mol)	81.38
Apparence	Solide blanc
Phase cristalline	Wurtzite (hexagonale)
Masse volumique (g/cm ³)	~5.61
Paramètres de maille	
a	0.3249nm
b	0.5206 nm
Indice de réfraction	2.0 – 2.1
Activité photocatalytique	Élevée sous UV

I.4.4.2. Propriétés électroniques de ZnO :

ZnO est un semi-conducteur de type n, avec une bande interdite directe d'environ 3.3eV. Cette bande large lui permet d'absorber efficacement les rayonnements UV. Contrairement à TiO₂, ZnO a un coefficient d'absorption UV plus élevé [48], ce qui lui confère une activité photocatalytique comparable, voire supérieure dans certaines conditions [49].

I.4.4.3. Propriétés semi-conductrices de ZnO :

Le caractère conducteur de type n de ZnO est principalement dû aux lacunes d'oxygène et aux atomes de zinc interstitiels qui agissent comme des donneurs d'électrons [50]. Ces défauts intrinsèques jouent un rôle important dans sa conductivité et son activité photocatalytique.

I.4.4.4. Comportement de ZnO à l'obscurité :

Comme pour le TiO₂, le ZnO présente une courbure des bandes lorsqu'il est mis au contact d'un électrolyte ou d'un métal. Le niveau de Fermi du semi-conducteur s'ajuste à celui de la phase en contact, entraînant la formation d'une zone de charge d'espace et une redistribution des porteurs de charge selon les conditions appliquées (situation de bande plate, accumulation ou déplétion) [51].

I.4.4.5. Comportement de ZnO sous éclaircissement :

Sous irradiation lumineuse avec une énergie supérieure à celle de sa bande interdite, des paires électron-trou sont générées. Les électrons excités migrent vers la bande de conduction tandis que les trous se déplacent vers la surface du ZnO. Cela conduit à l'apparition d'un photopotential et, selon la courbure des bandes, à un photocourant anodique si les trous atteignent efficacement la surface [52].

Remarque : Malgré ses nombreux avantages, ZnO peut subir une photodégradation (photo-corrosion) en milieux aqueux acides, ce qui limite parfois son utilisation. Des modifications (dopage, couplage avec d'autres matériaux) sont souvent envisagées pour surmonter cette limite [53].

I.4.5. Comparaison entre le TiO₂ et le ZnO en tant que photocatalyseurs :

Le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont parmi les semi-conducteurs les plus étudiés dans le domaine de la photocatalyse hétérogène en raison de leurs propriétés

optoélectroniques intéressantes, de leur non-toxicité et de leur coût relativement faible. Bien qu'ils partagent plusieurs similitudes, ils présentent également des différences notables au niveau de la structure cristalline, de la bande interdite, de la stabilité chimique et de l'efficacité photocatalytique[56]. Afin de mieux comprendre leurs avantages et leurs limites respectifs, une comparaison synthétique de leurs propriétés principales est présentée dans le Tableau I.6 :

Tableau I. 6: Comparaison des propriétés principales de TiO₂ et ZnO[46] [54]

Propriété	TiO ₂ (Anatase / Rutile)	ZnO (Wurtzite)
Structure cristalline	Tétraгонаle (anatase / rutile)	Hexagonale (wurtzite)
Type de semi-conducteur	n-type (lacunes d'oxygène)	N-type (lacunes d'oxygène, Zn interstitiel)
Bande interdite (E _g)	Anatase: ~3.2 eV Rutile: ~3.0 eV	~3.3 eV
Longueur d'onde d'absorption	$\lambda < 390 \text{ nm}$	$\lambda < 375 \text{ nm}$
Stabilité chimique	Très stable dans divers milieux	Moins stable en milieu acide
Mobilité des porteurs	Faible	Élevée
Activité photocatalytique	Élevée (anatase > rutile)	Élevée, mais recombinaison rapide possible
Coût	Modéré	Faible
Applications	Photocatalyse, cellules solaires, capteurs	Photocatalyse, capteurs, diodes UV, biosenseurs
Avantages	Grande stabilité, abondance, non toxique	Bonne mobilité électronique, facile à produire
Inconvénients	Recombinaison des charges (surtout rutile)	Instabilité en milieu acide fort, recombinaison rapide

Conclusion :

Ce premier chapitre a permis d'établir les bases théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes liés à la photocatalyse et aux propriétés des semi-conducteurs, notamment le TiO_2 . Les notions fondamentales sur la structure, le comportement électronique, ainsi que les mécanismes de dégradation photocatalytique ont été présentées. Ces connaissances sont essentielles pour interpréter les résultats expérimentaux à venir.

Dans le chapitre suivant, nous détaillerons la méthodologie expérimentale ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour synthétiser et analyser les matériaux photocatalytiques, ce qui permettra de valider et d'approfondir ces concepts théoriques.

Chapitre II
Méthodologie expérimentale et
techniques de caractérisation

Introduction

Avant d'entamer les différentes étapes de la synthèse et des tests de caractérisation, nous avons accordé une attention particulière au choix des matériaux et des dispositifs expérimentaux. En effet, la nature et la qualité des réactifs chimiques, tout comme la précision des instruments utilisés, influencent directement la validité et la reproductibilité des résultats. Ce soin dans la sélection visait à garantir une démarche expérimentale rigoureuse et à optimiser les performances des matériaux obtenus.

Dans le cadre de ce travail expérimental, nous avons utilisé un ensemble de réactifs chimiques, de matériaux et de dispositifs pour la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances photocatalytiques et électrochimiques des matériaux étudiés. Le choix de ces éléments reposait sur leur disponibilité, leur pureté ainsi que leur compatibilité avec les méthodes employées. Les matériaux de base tels que les précurseurs métalliques, les solvants et les colorants ont été sélectionnés avec soin afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Par ailleurs, l'usage d'équipements de caractérisation modernes tels que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-Visible nous a permis d'étudier en profondeur les propriétés physicochimiques et l'activité des catalyseurs préparés. La section suivante détaille les réactifs utilisés ainsi que les dispositifs expérimentaux mis en œuvre.

II.1. Réactifs chimiques:

Dans le cadre de ce travail, nous avons eu recours à plusieurs réactifs chimiques essentiels à la synthèse et à l'évaluation des propriétés photocatalytiques et électrochimiques des matériaux. Les produits utilisés sont répertoriés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau II. 1 Propriétés physico-chimiques du produits utilisés

Nom de substance	Formule	État physique	Masse molaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm ³)
Tétra (isopropoxy) titanium (TIP)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Liquide	284,22	≈ 232	≈ 0,96
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Liquide	60,1	82	0,785
Eau distillée	H ₂ O	Liquide	18	100	1,0

II.1.1. Tétra (isopropoxy) titanium (TIP):

C'est un précurseur organométallique du titane couramment utilisé dans la méthode SolGel pour la synthèse du TiO_2 .

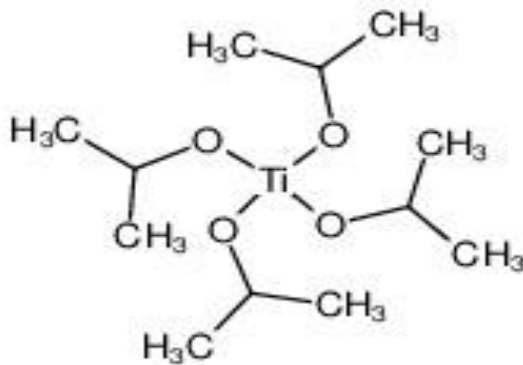


Figure II. 1 Structure de Tétra (isopropoxy) titanium (TIP)

Tableau II. 2 Propriétés physico-chimiques du Tétrakis(isopropoxy)titanium (TTIP)

Nom de substance	Détail
Tétra (isopropoxy) titanium	Formule : $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$
État physique	Liquide
Masse molaire	284,22 g/mol
Point d'ébullition	$\approx 232\text{ }^\circ\text{C}$
Densité	$\approx 0,96\text{ g/cm}^3$

II.1.2. Isopropanol:

Utilisé comme solvant organique dans le procédé Sol-Gel.

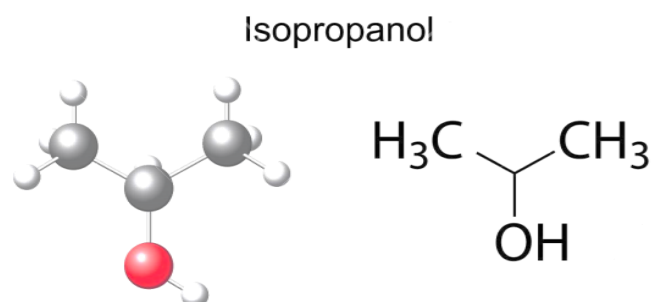


Figure II. 2 Structure de Isopropanol

Tableau II. 3 Propriétés physico-chimiques de l'isopropanol

Nom de substance	Details
Isopropanol	Formule C ₃ H ₈ O
État physique	Liquide
Masse molaire	60,1 g/mol
Point d'ébullition	82 °C
Densité	0,785 g/cm ³

II.1.3. Eau distillée:

Utilisée pour l'hydrolyse du précurseur TIP et le lavage des solides précipités.

II.2. Choix du colorant :

Les colorants sélectionnés pour cette étude sont le Cristal Violet et le Rouge Congo, tous deux utilisés comme polluants modèles afin d'évaluer l'efficacité des matériaux photocatalytiques préparés. Le choix de ces colorants repose sur leur solubilité élevée dans l'eau, leur stabilité chimique et leur structure bien définie, ce qui les rend adaptés à des études de dégradation photocatalytique.

II.2.1. Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet :

Cristal Violet : colorant cationique, soluble, utilisé souvent comme polluant modèle.



Figure II. 3 Crystal Violet

Tableau II. 4 Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet

Propriété	Valeur
Formule moléculaire	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire	407,99 g/mol
Apparence	Poudre verte foncée (violet en solution aqueuse)
Solubilité dans l'eau	Élevée (≈ 4 g/L à 25 °C)
Température de fusion	205–215 °C
État physique	Solide
Odeur	Inodore
pKa	$\approx 1,8$
Nom commercial	Violet de gentiane

II.2.2. Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo :

Rouge Congo : colorant azoïque anionique, largement utilisé pour évaluer les performances des photocatalyseurs.



Figure II. 4 Rouge Congo

Tableau II. 5 Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo

Propriété	Valeur
Formule moléculaire	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire	696,66 g/mol
Apparence	Poudre rouge brunâtre (rouge en solution aqueuse)
Solubilité dans l'eau	Très élevée
Température de fusion	Décomposition thermique
État physique	Solide
Odeur	Inodore
Type	Colorant azoïque anionique

II.3. Techniques de caractérisations :

Dans le but de mieux comprendre les propriétés des matériaux synthétisés et d'évaluer leur efficacité dans les applications photocatalytiques et électrochimiques, nous avons eu recours à plusieurs techniques de caractérisation. Ces techniques nous ont permis d'obtenir des informations précises sur la structure cristalline, les propriétés optiques ainsi que le

comportement électrochimique des matériaux étudiés. Le choix de chaque méthode repose sur sa pertinence vis-à-vis des objectifs du travail. Ainsi, les analyses par diffraction des rayons X (DRX), MEB, EDX et spectroscopie UV-Visible ont été utilisées pour les caractérisations physicochimiques, tandis que des mesures électrochimiques telles que la voltamétrie ont permis d'explorer les propriétés catalytiques en milieu électrolytique. Ce partie présente les différentes techniques employées, accompagnées de leurs principes et de leur apport dans notre étude.

II.3.1 Caractérisations physicochimiques :

Les caractérisations physicochimiques jouent un rôle fondamental dans l'analyse des matériaux, car elles permettent de déterminer des propriétés essentielles telles que la structure cristalline, la taille des particules, la nature des liaisons chimiques, la composition élémentaire, ou encore le comportement optique.

Dans ce travail, nous avons eu recours à plusieurs techniques complémentaires : la diffraction des rayons X (DRX), pour l'étude de la structure cristalline ; la microscopie électronique à balayage (MEB), pour l'observation de la morphologie des particules ; la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX), pour l'analyse élémentaire ; ainsi que la spectroscopie UV-Visible, pour l'évaluation des propriétés optiques des matériaux synthétisés.

Ces outils combinés nous ont permis de mieux comprendre la nature des photocatalyseurs obtenus et d'évaluer leur potentiel dans les applications visées.

II.3.1.1. DRX (Diffraction des rayons X) :

II.3.1.1.1. Définition :

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode largement employée dans le domaine des matériaux pour examiner la structure cristalline des solides. Elle permet de reconnaître les différentes phases présentes, de mesurer la dimension des cristallites, et d'apprécier le degré de cristallinité d'un échantillon. C'est une technique qui ne cause pas de dommages et qui délivre des informations précises concernant l'organisation atomique à une échelle microscopique.

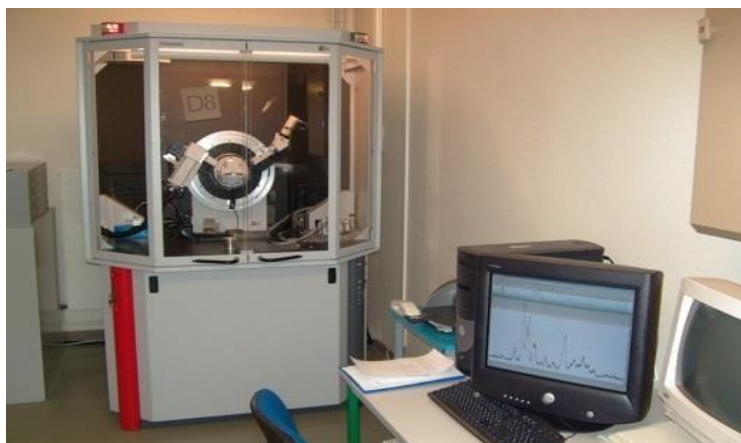


Figure II. 5 Appareil de diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1.1.2. Principe :

La diffraction des rayons X est basée sur le phénomène d'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin : les rayons X sont générés dans un tube à rayons cathodiques en chauffant un filament pour produire des électrons, en accélérant les électrons vers une cible, en appliquant une tension et en bombardant le matériau cible avec des électrons. Lorsque les électrons ont une énergie suffisante pour déloger les électrons internes du matériau cible, des spectres de rayons X caractéristiques sont produits. Les raies les plus communément utilisées pour l'excitation étant $K\alpha$ et $K\beta$. $K\alpha$, en fait, comporte deux raies

$K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, $K\alpha_1$ a une longueur d'onde légèrement plus courte et deux fois plus intense que $K\alpha_2$. Le filtrage, par des monochromates en cristal est nécessaire pour produire des rayons X monochromatiques. $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont suffisamment étroits de sorte qu'une moyenne pondérée des deux est utilisée. Le cuivre est le matériau cible le plus commun pour la diffraction monocristalline, avec un rayonnement $\text{Cu}K_\alpha = 1,54183 \text{ \AA}$. Ces rayons X sont collimatés et dirigés vers l'échantillon [2].

Les rayons X diffractés sont alors détectés, traités et comptés. En analysant l'échantillon à travers une gamme d'angles de 2θ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau devraient être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. Un détecteur enregistre et traite ce signal de rayons X et convertit le signal en un taux de comptage qui est ensuite envoyé à un périphérique tel qu'une imprimante ou un moniteur d'ordinateur [3].

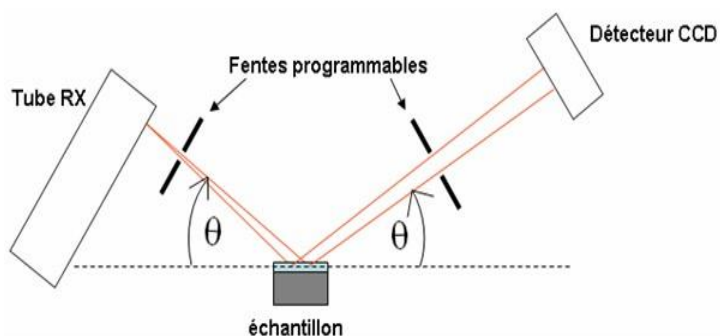


Figure II. 6 Principe de DRX (Diffraction des rayons X)

II.3.1.1.3. Utilisation dans ce travail :

Dans le cadre de cette étude, la DRX a été utilisée pour caractériser le TiO_2 obtenu par la méthode Sol-Gel. Elle a permis de vérifier la cristallinité du matériau, d'identifier les phases formées (notamment l'anatase, la phase la plus active en photocatalyse), et d'estimer la taille des cristallites. Cette information est essentielle pour corrélérer la structure cristalline avec les performances photocatalytiques du matériau.

II.3.1.2. Spectroscopie UV-Visible :

II.3.1.2.1. Définition :

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique qui permet d'étudier l'absorption de la lumière dans la région ultraviolette (200–400 nm) et visible (400–800 nm) du spectre électromagnétique. Elle est largement utilisée pour la caractérisation des matériaux, en particulier pour analyser les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs. Elle fournit des informations essentielles sur la structure électronique, la concentration des espèces absorbantes, ainsi que la détermination de la bande interdite (band gap) d'un matériau [4].



Figure II. 7 La spectroscopie UV -Visible

II.3.1.2.2. Principe :

La méthode repose sur la mesure de l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Lorsque la lumière traverse un échantillon, une partie est absorbée par les électrons qui effectuent des transitions entre différents niveaux d'énergie.

Ces transitions électroniques, notamment les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$, sont caractéristiques des espèces chimiques présentes dans l'échantillon [5].

Pour les solides tels que le TiO_2 , l'absorbance est mesurée par réflectance diffuse, puis convertie en fonction de T_{auc} pour déterminer l'énergie de la bande interdite. Le spectre UV-Vis obtenu permet ainsi de suivre l'efficacité d'un photocatalyseur à absorber la lumière, un paramètre essentiel dans les applications en photocatalyse.

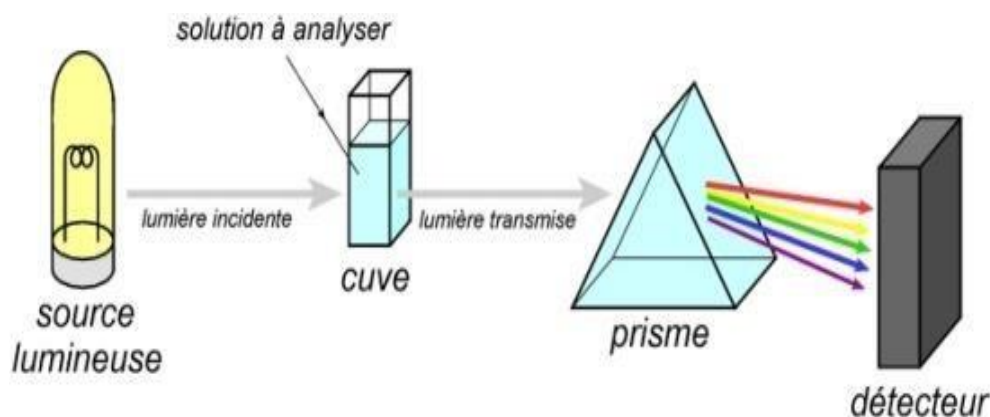


Figure II. 8 Principe de La spectroscopie UV-Visible

II.3.1.2.3. Utilisation dans ce travail :

La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour suivre la dégradation photocatalytique des colorants Crystal Violet et Rouge Congo en présence des photocatalyseurs TiO_2 et ZnO sous irradiation UV. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZY, UV SPECTROPHOTOMETER), en mode absorbance. L'absorbance des solutions a été enregistrée à intervalles réguliers de 5 minutes, à la longueur d'onde maximale spécifique à chaque colorant: 592 nm pour le Crystal Violet et 498 nm pour le Rouge Congo. Cette technique a permis de suivre la diminution progressive de la concentration des colorants en solution et d'évaluer ainsi l'efficacité photocatalytique des matériaux étudiés.

II.3.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

II.3.1.3.1. Définition :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie à haute résolution qui permet d'observer la morphologie de la surface d'un matériau à l'échelle nanométrique. Elle est largement utilisée pour étudier la forme, la taille et l'état d'agglomération des particules solides

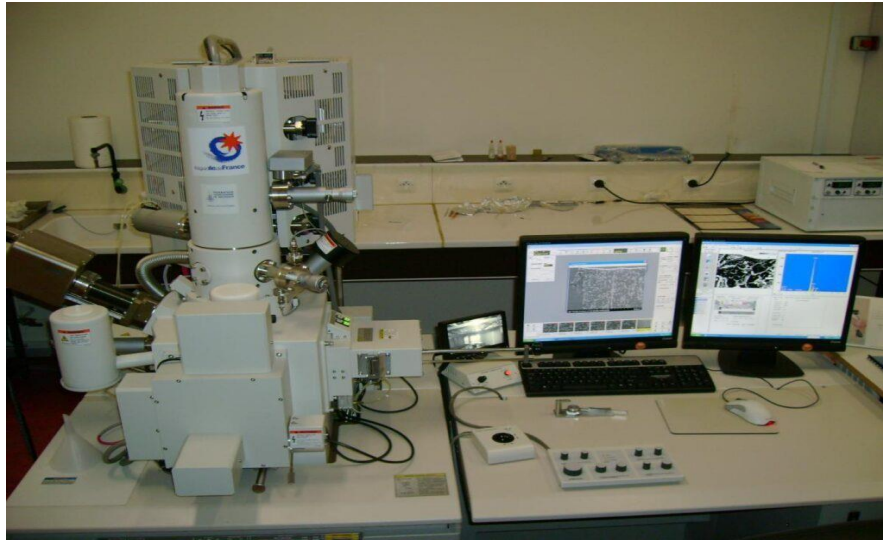


Figure II. 9 Appareil de microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.1.3.2. Principe :

Le MEB repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisé avec la surface de l'échantillon. Lorsque les électrons incidents frappent la surface, ils produisent des électrons secondaires qui sont détectés pour former une image topographique très détaillée. Cette technique permet ainsi de visualiser la texture de surface, les défauts morphologiques, et la taille approximative des particules.

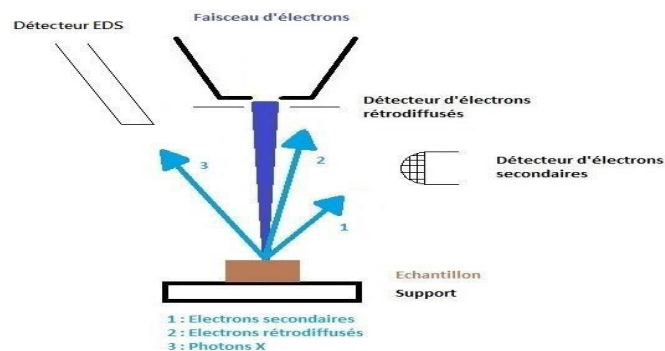


Figure II. 10 Le principe de MEB

II.3.1.3.3. Utilisation dans ce travail :

Dans ce travail, le MEB a été utilisé pour observer la morphologie du TiO_2 synthétisé par la méthode Sol-Gel. Les images obtenues ont révélé des agrégats de particules sphériques et irrégulières, fortement agglomérées, avec une taille inférieure à 100 nm. Cette structure morphologique nanométrique est favorable aux applications photocatalytiques en raison de la grande surface spécifique offerte.

II.3.1.4. Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) :

II.3.1.4.1. Définition :

La spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) est une technique analytique couplée au MEB, qui permet de déterminer la composition élémentaire d'un matériau. Elle repose sur la détection des rayons X caractéristiques émis par les éléments présents dans l'échantillon lorsqu'ils sont excités par un faisceau d'électrons.



Figure II. 11 Appareil de Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

II.3.1.4.2. Principe :

Lorsque les électrons incidents du faisceau MEB frappent les atomes de l'échantillon, ils peuvent éjecter des électrons des couches internes. Le retour des électrons vers leur niveau fondamental entraîne l'émission de rayons X spécifiques à chaque élément chimique. Ces signaux sont ensuite analysés par le détecteur EDX pour identifier et quantifier les éléments présents.

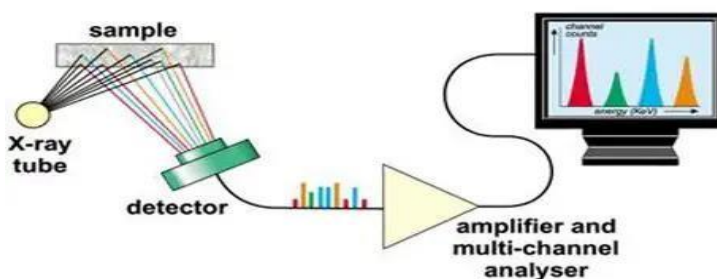


Figure II. 12 Le principe de EDX

II.3.1.4.3. Utilisation dans ce travail :

Dans ce travail, l'analyse EDX a été utilisée pour confirmer la composition chimique du TiO_2 synthétisé. Le spectre obtenu a montré la présence dominante de titane (Ti) et d'oxygène (O), sans détection d'impuretés significatives. Ces résultats confirment la pureté du matériau obtenu et soutiennent les performances photocatalytiques observées.

II.3.2. Caractérisations électrochimiques :

L'étude des propriétés électrochimiques des matériaux est essentielle dans le cadre de l'électrocatalyse, car elle permet de mieux comprendre leur comportement dans un milieu électrolytique et leur aptitude à catalyser des réactions d'oxydoréduction. Parmi les techniques utilisées dans ce travail, la voltamétrie s'est révélée particulièrement utile pour explorer les performances électrocatalytiques du TiO_2 et ZnO .

II.3.2.1. Voltamétrie :

II.3.2.1.1. Définition :

La voltamétrie est une technique électrochimique permettant d'étudier les propriétés redox d'un matériau en mesurant le courant généré en réponse à une variation contrôlée du potentiel appliqué à une électrode. Elle est couramment utilisée pour explorer les processus d'oxydation/réduction, déterminer les potentiels standards, étudier la cinétique des transferts électroniques, et caractériser les matériaux électroactifs [6].



Figure II. 13 Cellule électrochimique utilisée pour l'électrocatalyse

II.3.2.1.2. Principe :

La voltamétrie repose sur l'application d'un potentiel variable à une électrode de travail, généralement en carbone vitreux, plongée dans une solution électrolytique contenant l'espèce à étudier. Le courant résultant, issu des réactions d'oxydation ou de réduction à l'interface électrode-solution, est mesuré en fonction du potentiel. L'expérience s'effectue dans une cellule à trois électrodes : l'électrode de travail, l'électrode de référence (Ag/AgCl ou SCE), et l'électrode auxiliaire (souvent en platine). Le voltammogramme obtenu permet d'identifier les pics caractéristiques des réactions électrochimiques et d'évaluer la réversibilité des processus [7].

II.3.2.1.3. Utilisation dans ce travail :

Dans cette étude, la voltamétrie a été utilisée pour évaluer les propriétés électrochimiques des photocatalyseurs TiO_2 et ZnO en milieu électrolytique. Des analyses ont été réalisées afin de comparer l'activité électrochimique des deux matériaux, en observant notamment leur comportement redox et leur capacité à favoriser les réactions de transfert d'électrons. Ces résultats complètent les données obtenues par les techniques physicochimiques et apportent des éléments essentiels pour l'interprétation de l'activité photocatalytique observée [8].

II.3.2.2. Electrolyse à courant constant :

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes en direction d'électrolyte et par la suite une réaction électrochimique se produit. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée [9].



Figure II. 14 Montage expérimental de l'électrolyse à courant constant

II.4. La procédure expérimentale:

Ce volet présente les étapes expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail, allant de la synthèse du photocatalyseur TiO_2 jusqu'à la préparation des solutions colorées à étudier.

Ces procédures ont été établies afin d'assurer la reproductibilité des résultats et de garantir la fiabilité des expériences réalisées.

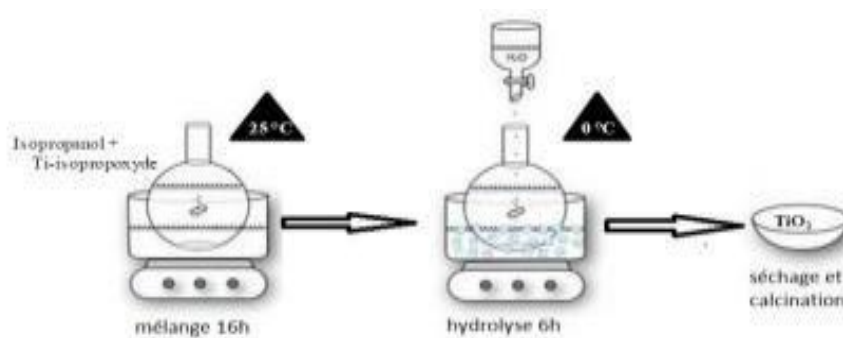
II.4.1. Synthèse de TiO_2 :

Le dioxyde de titane (TiO_2) a été synthétisé par la méthode Sol-Gel en utilisant le tétraisopropoxyde de titane (TIP, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) comme précurseur. Dans une première étape, une solution de 10 mL de TIP a été mélangée à 10 mL d'isopropanol sous agitation constante à température ambiante pendant 16 heures, afin d'assurer une bonne homogénéisation du précurseur organométallique. Ensuite, 10 mL d'eau distillé ont été ajoutés goutte à goutte au mélange obtenu, et ce dernier a été maintenu à une température proche de 0°C pendant 6 heures afin de favoriser l'hydrolyse et la condensation du précurseur.

Le gel formé a été ensuite séché à 80°C pendant 48 heures pour éliminer les solvants résiduels. Enfin, le matériau sec a été calciné à 450°C pendant une heure sous air, avec une rampe de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, afin d'obtenir une poudre de TiO_2 cristalline. Les conditions opératoires de la synthèse sont résumées dans le tableau II.6.

Tableau II. 6 Conditions opératoires de la synthèse du TiO_2 (Sol-Gel)

Étape	Temps (h)	Rapport molaire (H_2O : TTIP : alcool)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Solvant	Précurseur
Agitation (hydrolyse)	16	1: 1: 1	Température ambiante	Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)	TIP ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)
Vieillissement (gelation)	6	—	$\approx 0^{\circ}\text{C}$	—	—
Séchage du gel	48	—	80°C	—	—
Calcination ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	1	—	450°C (air)	—	—

Figure II. 15 Schéma de synthèse par voie sol -gel de TiO_2 .

II.4.2. Préparation des solutions :

II.4.2.1. La solution mère :

Des solutions mères de Crystal Violet et de Rouge Congo ont été préparées séparément à une concentration de 1000 ppm. Pour cela, une masse de 0,1 g de chaque colorant a été dissoute dans 100 mL d'eau distillée, dans des fioles jaugées. La dissolution a été réalisée sous agitation, à température ambiante, et à l'abri de la lumière pendant 24 heures, afin d'assurer une homogénéisation complète.

II.4.2.2. Les solutions filles :

À partir des solutions mères précédemment préparées, des solutions filles ont été obtenues par dilution. Une solution de travail de 20 ppm a été préparée à partir de la solution

mère de Rouge Congo, tandis qu'une solution de 10 ppm a été obtenue à partir de celle de Crystal Violet. Ces solutions ont été préparées juste avant utilisation, en maintenant les mêmes conditions expérimentales : à température ambiante et à l'abri de la lumière.



**Figure II. 17 Solution fille de
C.V**



**Figure II. 16 Solution fille de
R.C**

II.4.2.3. Préparation des suspensions de TiO_2 et de ZnO :

Pour chaque expérience de photocatalyse, une suspension fraîche a été préparée en dispersant 0,1 g de TiO_2 (ou ZnO) dans 100 mL de la solution colorée (Crystal Violet ou Rouge Congo) [10]. La suspension a été agitée magnétiquement à température ambiante pendant 30 minutes afin d'assurer une bonne adsorption du colorant sur la surface du photocatalyseur. L'ensemble a été maintenu à l'abri de la lumière jusqu'au début de l'irradiation. Une masse de 0,1 g de TiO_2 a été utilisée, conformément à la littérature [10].

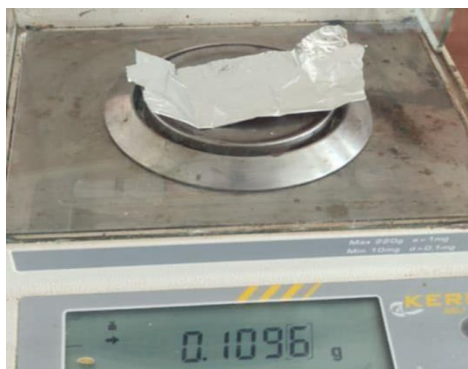


Figure II. 18 Préparation des quantités de catalyseurs utilisées dans les suspensions



Figure II. 19 Suspensions C.V



Figure II. 20 Suspensions R.C

II.4.3. Préparation de la chambre de photocatalyse :

Une chambre expérimentale fermée a été spécialement conçue pour les tests de photocatalyse. Elle est équipée d'un agitateur magnétique placé à la base pour assurer l'homogénéité de la suspension durant l'irradiation, et d'une petite ouverture sur le dessus contenant un ventilateur permettant une aération minimale. La source lumineuse utilisée est une lampe blanche à haute intensité, placée à une distance d'environ 10 cm de la solution.

La suspension contenant le colorant et le photocatalyseur était placée dans une éprouvette graduée, positionnée au centre de la chambre sur l'agitateur. Afin d'éviter toute interférence lumineuse extérieure, la chambre a été entièrement recouverte d'un tissu noir opaque après le démarrage de l'expérience.

Une petite ouverture latérale a été aménagée, permettant l'introduction d'un fin tuyau utilisé pour prélever des échantillons toutes les 5 minutes, sans avoir à ouvrir la chambre ni interrompre le processus.



Figure II. 21 la chambre de photocatalyse

Conclusion :

Ce chapitre a présenté l'ensemble des matériaux, réactifs et techniques utilisés dans le cadre de ce travail expérimental. Les méthodes de caractérisation physicochimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie EDX et l'analyse UV-Visible ont permis de mieux comprendre la structure, la composition et les propriétés optiques des photocatalyseurs synthétisés. Par ailleurs, les caractérisations électrochimiques, notamment la voltamétrie et l'électrolyse à courant constant, ont apporté des informations complémentaires sur l'activité catalytique des matériaux en milieu électrolytique.

Les différentes étapes de préparation des catalyseurs, des solutions colorées et du montage expérimental ont été décrites en détail, afin d'assurer la reproductibilité des résultats.

Les résultats expérimentaux issus de ces techniques seront présentés et analysés dans le chapitre suivant, afin d'évaluer les performances photocatalytiques et électrochimiques du TiO_2 synthétisé, en comparaison avec le ZnO et le TiO_2 commercial (P25)

Chapitre III

Résultats et Discussion

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les résultats obtenus à partir des différentes techniques de caractérisation appliquées sur le TiO_2 synthétisé par la méthode Sol-Gel. Ces analyses comprennent la microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que la spectroscopie UV-Visible. Ces techniques permettent respectivement d'évaluer la morphologie, la composition élémentaire, la structure cristalline et les propriétés optiques du matériau.

Outre le TiO_2 synthétisé, deux autres photocatalyseurs ont également été examinés : le TiO_2 commercial (P25) et le ZnO . Leur performance ont été mise en regard avec celle du matériau synthétisé, afin de mesurer l'efficacité relative de chaque catalyseur.

En plus de l'analyse photocatalytique, des tests d'électrolyse à courant constant et d'électrocatalyse ont été menés pour explorer d'autres méthodes de dégradation des colorants et pour comparer leur efficacité avec celle du processus photocatalytique.

III.1. Caractérisation structurale

III.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB :

L'image MEB du TiO_2 synthétisé par la méthode Sol-Gel est présentée dans la figure III.1 L'observation à un agrandissement de 10.000x révèle une morphologie constituée d'agrégats de particules sphériques et irrégulières. Ces particules apparaissent fortement agglomérées, ce qui est typique des matériaux synthétisés par voie Sol-Gel.

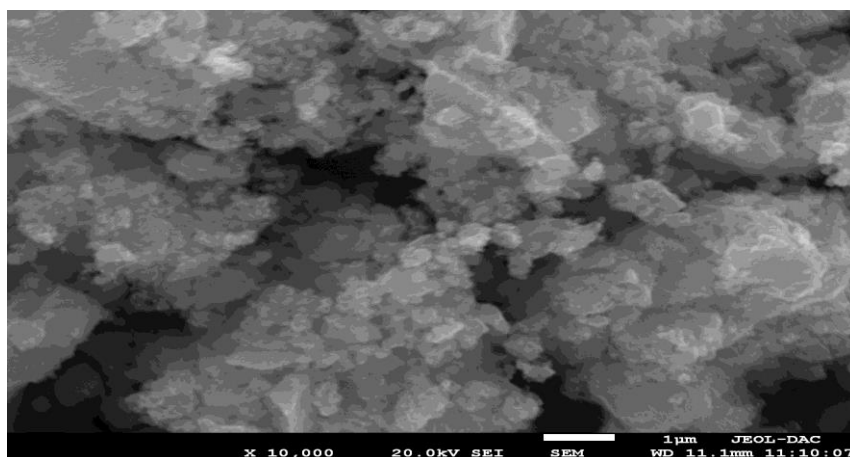


Figure III. 1: Cliché MEB de poudre TiO_2 synthétisé une échelle de $1\mu\text{m}$

La taille de chaque particule semble être en dessous de 100 nm, cependant, leur regroupement rend difficile une mesure exacte. Le matériau présente une surface assez inégale, ce qui pourrait aider à l'absorption des colorants et améliorer sa performance photocatalytique.

Ces constats suggèrent que le TiO_2 synthétisé ainsi une structure nanométrique, idéale pour la photocatalyse, notamment grâce à une grande surface de contact et une porosité apparente.

L'analyse MEB a permis de visualiser la morphologie du TiO_2 synthétisé, révélant une surface rugueuse et une structure nanoparticulaire fortement agglomérée. Afin de confirmer la composition chimique du matériau observé, une analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

III.1.2. Caractérisation élémentaire par spectroscopie EDX :

L'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), réalisée en complément de l'observation MEB, permet de déterminer la composition élémentaire du matériau synthétisé. Le spectre obtenu (Figure III.2) montre la présence dominante de deux éléments : le titane (Ti) et l'oxygène (O), sans détection d'impuretés significatives.

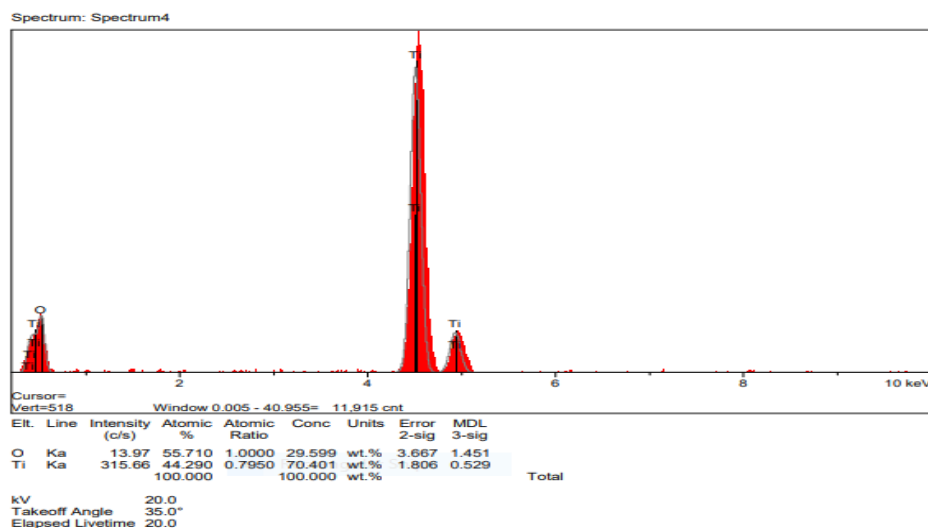


Figure III. 2: Analyse EDX de TiO_2 (Sol gel) calciné à 450°C/1h.

Les concentrations atomiques mesurées indiquent une teneur de 70,40 % en titane et 29,60 % en oxygène, ce qui est cohérent avec la composition théorique du dioxyde de titane (TiO_2). La légère déviation des proportions idéales peut être attribuée à des limitations

instrumentales, à l'agglomération des particules, ou à des effets de surface courants dans les matériaux nanométriques.

Ce résultat confirme ainsi la réussite de la synthèse du TiO_2 par la méthode Sol-Gel, et atteste de la pureté du matériau, condition essentielle pour une bonne activité photocatalytique.

III.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée afin de déterminer la structure cristalline du TiO_2 synthétisé par la méthode Sol-Gel.

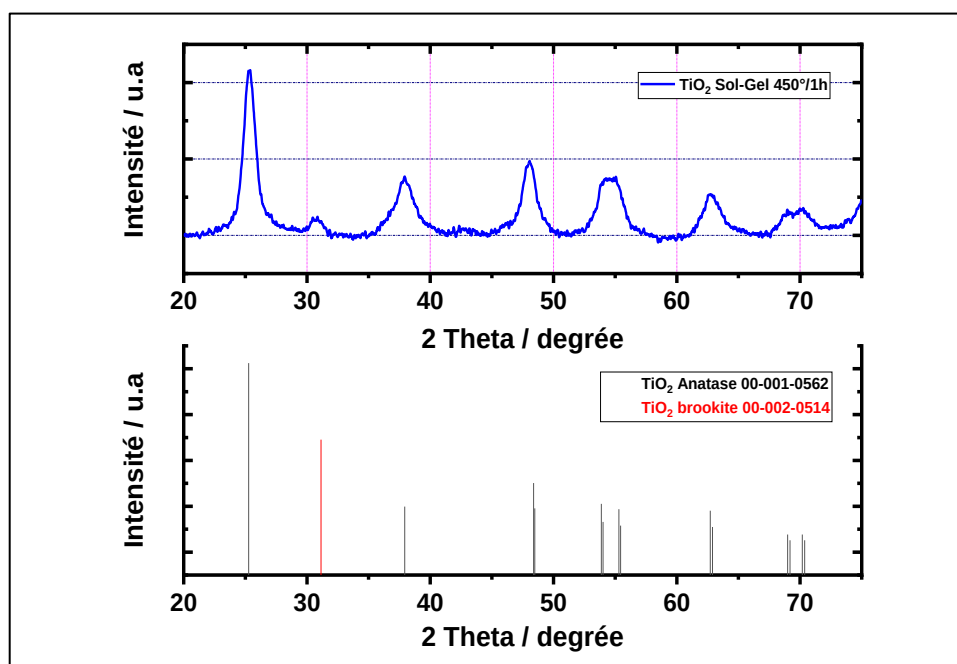


Figure III. 3: Diffractogramme de TiO_2 synthétisé par la méthode Sol-Gel, obtenu après 1 heure de calcination à 450 °C sous air.

L'analyse par diffraction des rayons X de l'oxyde synthétisé et calciné à 450°C pendant 1 heure montre des pics aigus caractéristiques de l'oxyde obtenu c'est le TiO_2 (PDF N° 00-001-0562). Dans ce cas, la phase prédominante est l'anatase. On note qu'un pic relatif à la brookite (fichier PDF N° 00-002-0514) est enregistré à 31°. La taille moyenne des particules de TiO_2 obtenu, en appliquant la relation de Scherrer est égale à 21 nm environ.

III.1.4. Caractérisation par spectrométrie UV-Vis de TiO_2 :

L'analyse spectrophotométrique UV-Vis de TiO_2 a été réalisée par un appareil JASLO FTIR-4200 équipé d'un micro-ordinateur. Le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est tracé en vue de déterminer l'énergie de gap du TiO_2 .

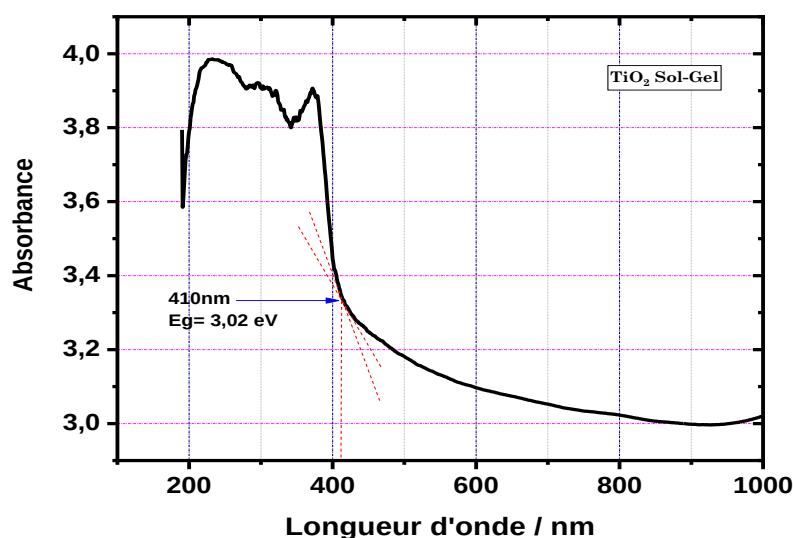


Figure III. 4: Spectre d'absorbance UV-Vis du TiO₂.

Cette mesure a permis de déterminer l'énergie du gap (E_g) pour le TiO₂. Le E_g est obtenu en prenant, par extrapolation avec l'axe des abscisses, le point d'intersection des deux tangentes du tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La valeur obtenue de E_g pour le TiO₂ est égale à 3.02 eV.

III.2. Courbes d'étalonnage des colorants :

III.2.1. Courbe d'étalonnage du Crystal Violet :

En solution aqueuse, le Crystal Violet absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 592$ nm). Les mesures de l'absorbance de plusieurs solutions du Crystal Violet à des concentrations connues ont été réalisées afin de vérifier la loi de Beer-Lambert. Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure III.5 :

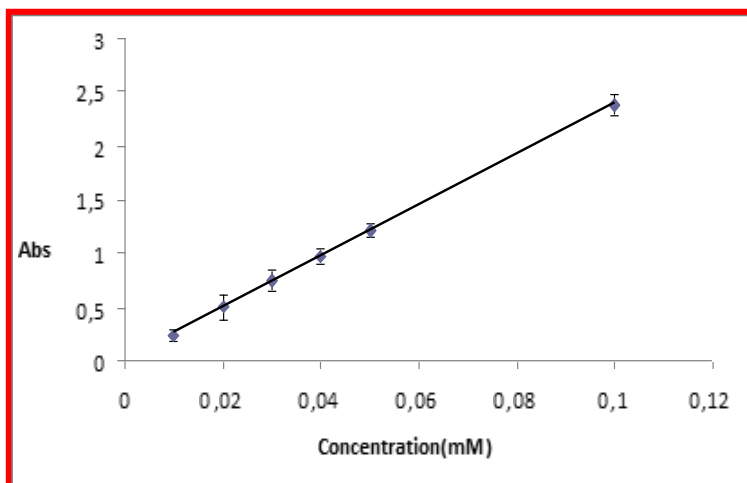


Figure III. 5: Courbe d'étalonnage du Crystal Violet.

La courbe ci dessus (Figure III.5) est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de BeerLambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

III.2.2. Courbe d'étalonnage du Rouge Congo :

En solution aqueuse, le Rouge Congo absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$). Les mesures de l'absorbance de plusieurs solutions du Rouge Congo à des concentrations connues ont été réalisées afin de vérifier la loi de Beer-Lambert. Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure III.6

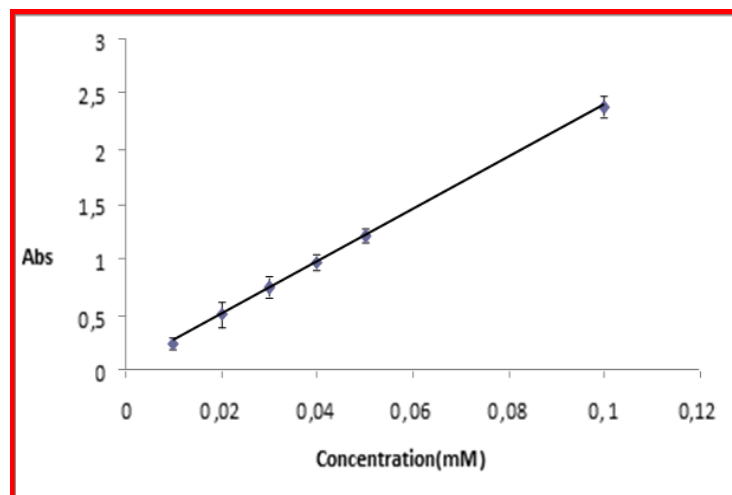


Figure III. 6: Courbe d'étalonnage du Rouge Congo.

La courbe ci dessus (Figure III.6) est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de BeerLambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

III.3. Étude comparative des méthodes de dégradation des colorants :

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de la dégradation de deux colorants organiques (le Crystal Violet et le Rouge Congo) par différentes approches : la photolyse directe, la photocatalyse (en présence de TiO_2 synthétisé, P25 et ZnO), l'électrolyse à courant constant, et enfin l'électrocatalyse.

La photolyse a été utilisée comme expérience témoin afin d'évaluer l'effet du rayonnement UV seul, en l'absence de catalyseur. La photocatalyse, quant à elle, a été étudiée à l'aide de trois matériaux différents afin de comparer leur efficacité relative. L'électrolyse permet de mesurer l'impact du courant électrique sur la dégradation du colorant, tandis que l'électrocatalyse combine à la fois les effets électrochimiques et catalytiques.

Parmi ces méthodes, seule la photocatalyse a fait l'objet d'une étude cinétique approfondie. La concentration relative (D/D_0) a été suivie en fonction du temps à l'aide de la spectroscopie UV-Vis, permettant de tracer les courbes $\ln(D_0/D) = f(t)$ et d'en déduire la constante de vitesse apparente de la réaction. Pour les autres méthodes (électrolyse et électrocatalyse), l'évolution spectrale a été suivie, et une analyse qualitative a été menée afin d'évaluer leur performance relative.

Au-delà des expériences sous irradiation UV, des études électrochimiques ont été menées pour approfondir la compréhension du mécanisme de dégradation.

III.3.1. Dégradation du Crystal Violet :

III.3.1.1. Photolyse et photocatalyse :

La figure III.7 présente l'évolution de la concentration relative D/D_0 du Crystal Violet en fonction du temps, sous irradiation UV, pour différentes conditions expérimentales : photolyse seule, photocatalyse avec TiO_2 synthétisé, P25 et ZnO .

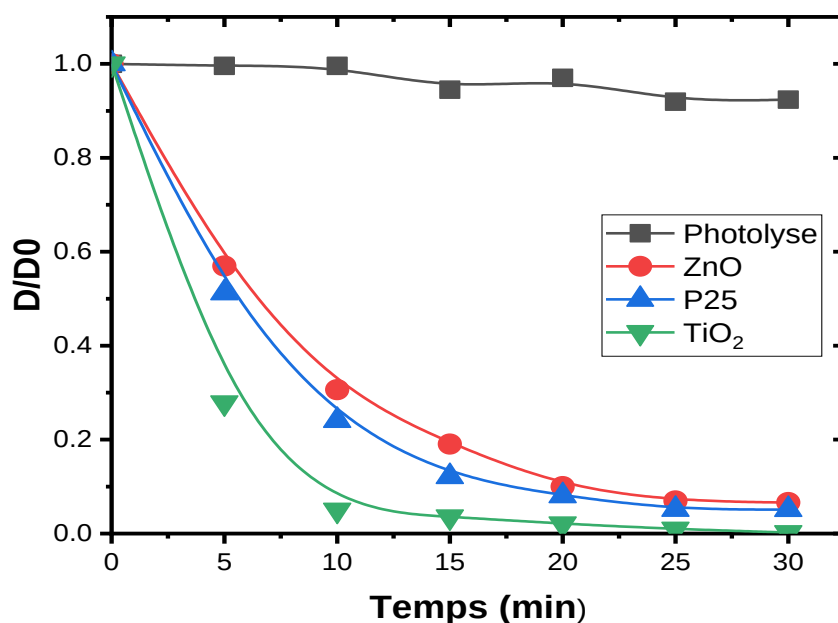


Figure III. 7: Cinétique de dégradation de Crystal Violet par photolyse et par photocatalyse (TiO₂, P25 et ZnO)

Il est clairement observé que la photolyse seule n'entraîne qu'une très faible dégradation du colorant, avec une concentration pratiquement constante au cours du temps. La photolyse seule est peu efficace, tandis que les trois catalyseurs testés montrent une activité photocatalytique marquée, avec des cinétiques de dégradation différentes.

Le TiO₂ synthétisé présente la performance la plus élevée, avec une chute rapide de la concentration du colorant, confirmant l'efficacité de la méthode de préparation utilisée. Le TiO₂ commercial (P25) montre également une activité importante, légèrement inférieure à celle du matériau synthétisé, mais supérieure à celle observée avec le ZnO. Ainsi, le TiO₂ synthétisé s'est révélé plus efficace que le TiO₂ commercial (P25) et que le ZnO, démontrant l'avantage des matériaux préparés en laboratoire lorsqu'ils sont bien contrôlés.

Ces observations sont soutenues par les spectres UV-Visible enregistrés au cours de la dégradation du Crystal Violet en présence du TiO₂ synthétisé (Figure III.8). Le pic d'absorption centré à 592 nm, nettement visible à $t = 0$ min, diminue progressivement en intensité au fil du temps.

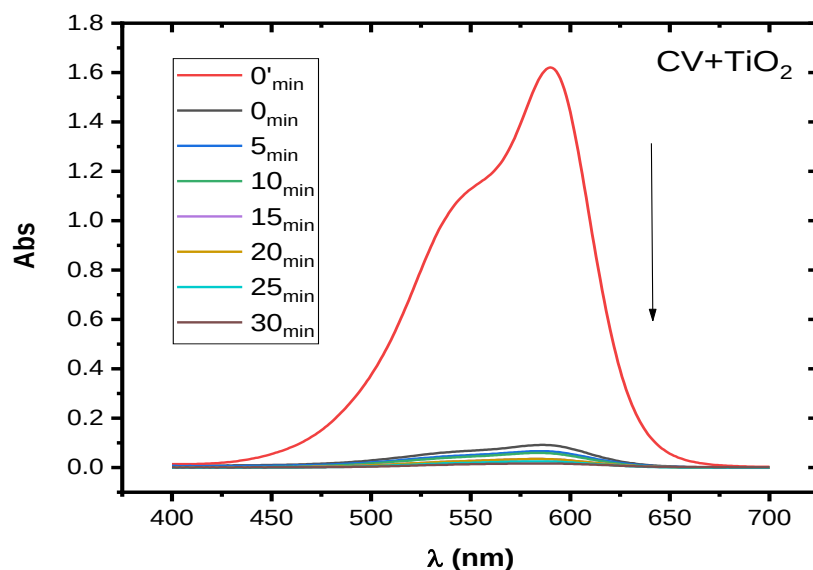


Figure III. 8: Evolution spectrale de la décoloration du Cristal violet (10ppm) TiO₂ synthétisé (1g/L) à 592 nm.

Cette diminution traduit la disparition progressive du colorant, en accord avec les résultats cinétiques. Après 30 minutes d'irradiation, le pic est presque disparu, ce qui confirme l'efficacité du catalyseur préparé et valide les résultats obtenus par suivi de D/D_0 .

Afin d'analyser la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique, les courbes $\ln(C_0/C) = f(t)$ ont été tracées pour les trois catalyseurs testés : TiO₂ synthétisé, TiO₂, P25 et ZnO (Figure III.9). La linéarité des courbes obtenues confirme que la dégradation du Crystal Violet suit une cinétique d'ordre 1, quel que soit le catalyseur utilisé.

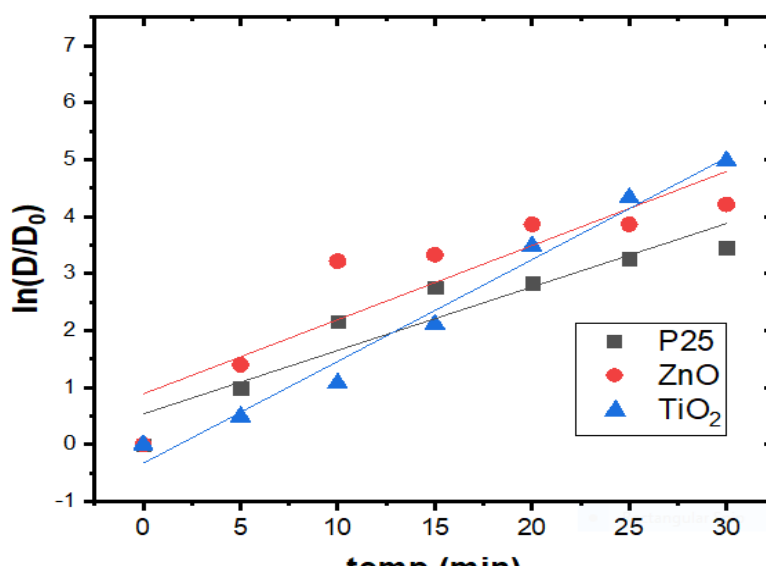


Figure III. 9: Représentation de $\ln(C_0/C) = f(t)$ pour la dégradation du Crystal Violet en présence des trois photocatalyseurs : TiO₂ synthétisé, P25 et ZnO.

Les constantes de vitesse apparentes (k), ainsi que les coefficients de corrélation (R^2), ont été calculés à partir des pentes des droites. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 Constantes de vitesse apparentes et coefficients de corrélation pour la dégradation du Crystal Violet

Catalyseur	Constante k (min^{-1})	Coefficient R^2
TiO ₂ synthétisé	0,17865	0,98187
P25	0,13012	0,89326
ZnO	0,11132	0,81697

On observe que le TiO₂ synthétisé possède la plus grande valeur de k ($0,17865 \text{ min}^{-1}$) et un R^2 élevé (0,98187), ce qui confirme sa supériorité cinétique par rapport aux autres catalyseurs.

III.3.1.2. Études électrochimiques de la dégradation du Crystal Violet :

Dans le but de mieux comprendre le rôle des électrons dans le mécanisme de dégradation, des expériences électrochimiques ont été réalisées en parallèle à l'étude photocatalytique. Il s'agit notamment de l'électrolyse à courant constant et de l'électrocatalyse en présence du TiO₂ synthétisé.

Ces méthodes permettent d'examiner la contribution spécifique du transfert électronique dans la dégradation du colorant, en l'absence d'irradiation lumineuse. L'objectif est de vérifier si le catalyseur peut être actif dans d'autres conditions, et de comparer l'efficacité relative de ces approches avec celle de la photocatalyse.

III.3.1.2.1. Electrocatalyse du Crystal Violet :

L'électrocatalyse du Crystal Violet en présence du TiO₂ synthétisé a été étudiée afin d'évaluer l'activité électrochimique du matériau en absence d'irradiation UV. La figure III.10 illustre le montage expérimental utilisé lors de l'étude électrocatalytique du Crystal Violet en présence du TiO₂ synthétisé. L'expérience a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes, comprenant une électrode de référence de Ag/AgCl, une électrode de travail modifiée par le TiO₂, et une contre-électrode de Platine. La solution étudiée est constituée d'un mélange de NaCl 1 M (20%) et de Crystal Violet à 10 ppm (80%) .

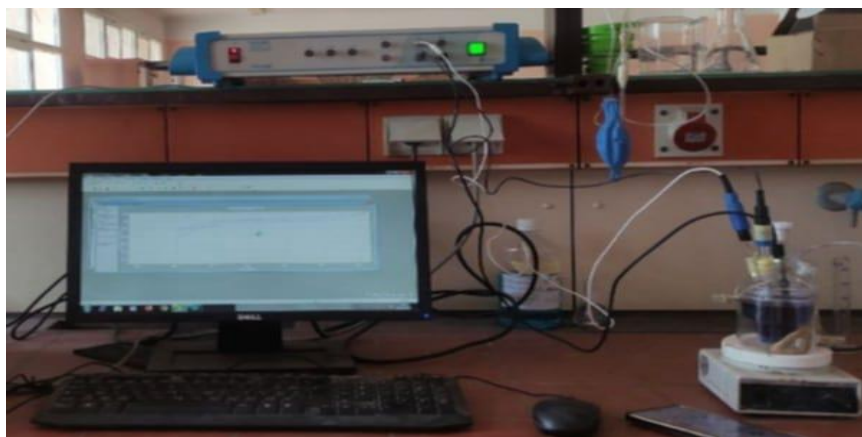


Figure III. 10: Montage expérimental utilisé pour l'électrocatalyse.

Le dispositif est connecté à un Voltalab PGZ 301 relié à un ordinateur, dont l'interface logiciel voltamaster 4 permet l'enregistrement et la visualisation des cycles successifs. Ce montage permet de suivre en temps réel les interactions électrochimiques entre le catalyseur et le colorant.

Les voltammogrammes cycliques (Figure III.11) enregistrés sur trois cycles montrent un comportement redox réversible, caractérisé par des pics anodiques et cathodiques bien définis. Ce comportement met en évidence l'interaction électrochimique entre le catalyseur et le colorant. Les courbes ont été enregistrées dans une plage de potentiel allant de -1 V à $+1.6$ V, avec une vitesse de balayage fixée à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

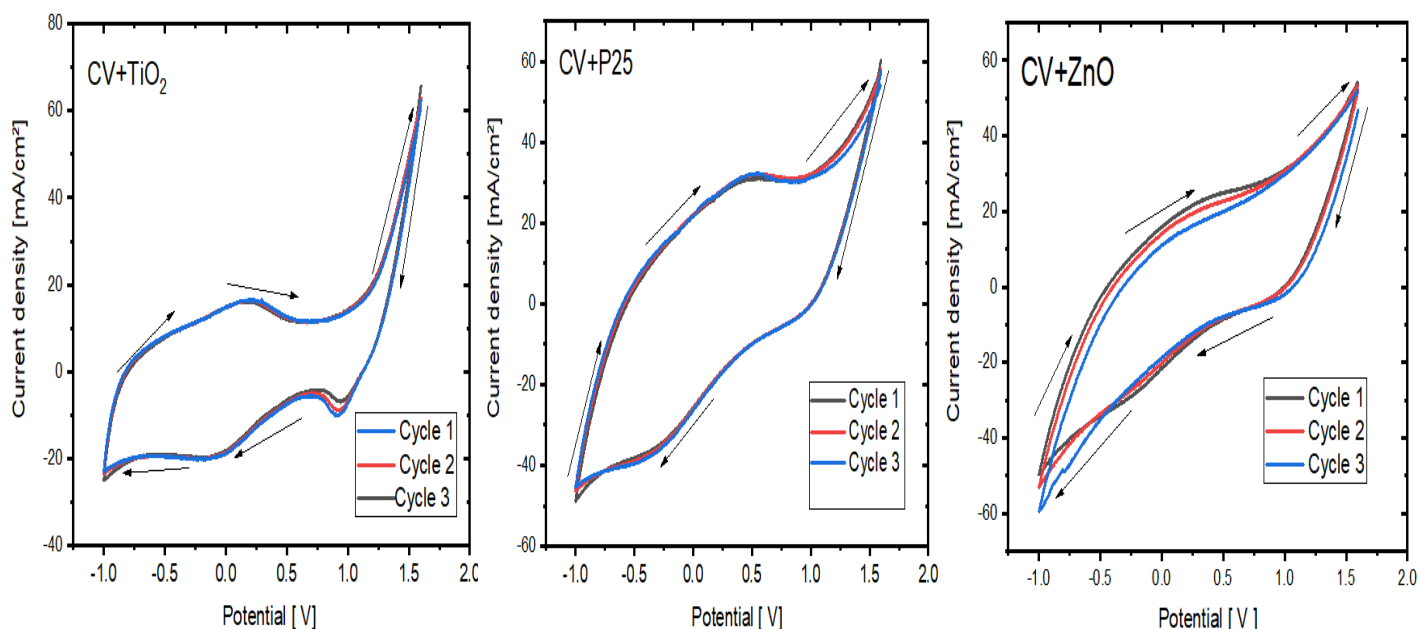


Figure III. 11: Voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de TiO_2 synthétisé, P25, ZnO en présence du Crystal Violet (10 ppm) dans une solution de NaCl 1 M.

D'après les résultats de cette étude on peut constater que le TiO_2 a augmenté la valeur de surtension de dégagement d'oxygène qui est de 1.42 V/Ag/AgCl, pareil pour le ZnO, et P25 cette augmentation peut être liée à la composition chimique des électrodes. Car la surtension de dégagement de l'oxygène d'une électrode est liée à sa composition chimique, à ses facteurs géométriques. En général, les électrodes de faible granulométrie qui ont donc le moins de lacunes d'oxygène présentent les valeurs de surtension d'oxygène les plus élevées et une meilleure activité électrochimique (WU et al. 2011).

La spectroscopie UV-Visible (Figure III.12) réalisée après le premier et le dernier cycle révèle une diminution nette du pic d'absorption à 592 nm, indiquant une dégradation partielle du Crystal Violet par voie électrocatalytique. Cette diminution, bien que modérée par rapport à la photocatalyse, confirme que le TiO_2 est capable d'activer la dégradation du colorant par simple transfert électronique.

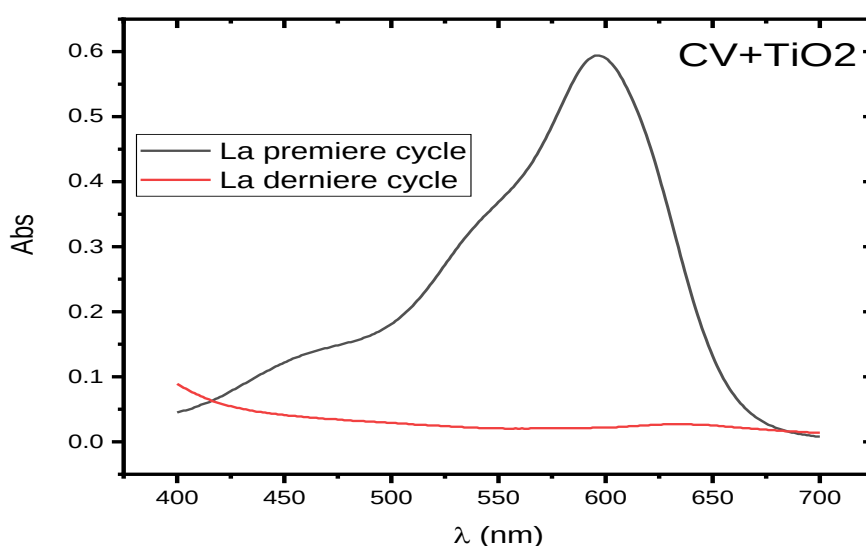


Figure III. 12: Spectres UV-Visible du Crystal Violet (10 ppm) enregistrés après le premier et le dernière cycle voltamétrique en présence de TiO_2 synthétisé.

Ces résultats expérimentaux sont cohérents avec les études précédentes qui attribuent l'efficacité des électrodes à leur composition chimique, leur structure et la génération d'oxydants secondaires à partir de l'électrolyte (NaCl). En effet, l'oxydation indirecte du colorant peut être favorisée par la formation in situ de Cl_2 , HClO ou ClO^- , selon le pH du milieu. Notons que des essais similaires ont été menés avec ZnO et P25, dont les voltammogrammes présentent un comportement comparable, confirmant l'influence de la composition des électrodes sur la surtension d'oxygène et l'activité électrochimique.

Ainsi, le TiO_2 synthétisé s'est révélé électroactif et stable, capable de contribuer efficacement à la dégradation du colorant par voie électrochimique.

III.3.1.2.2. Electrolyse du Crystal violet :

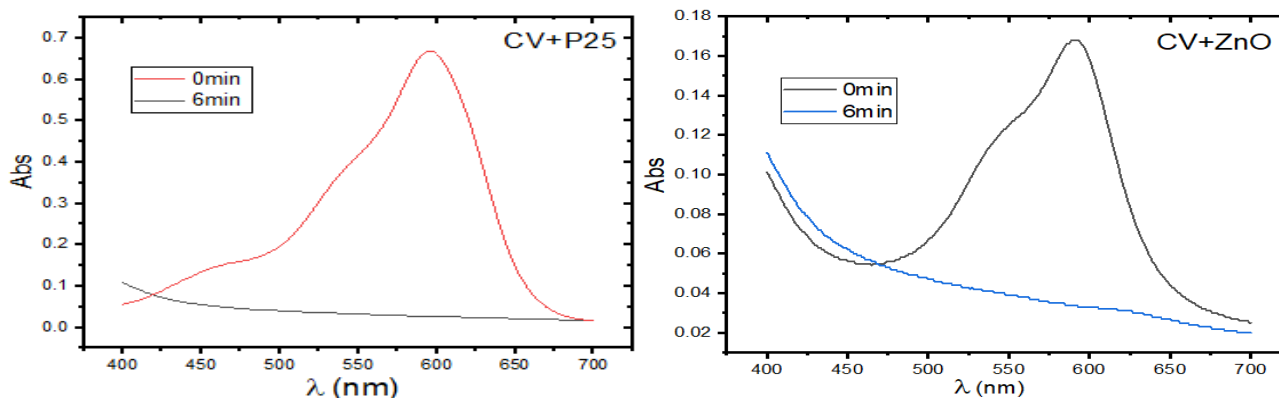
L'électrolyse du Crystal Violet a été réalisée afin d'évaluer l'effet d'un courant constant sur la dégradation du colorant en absence de lumière. L'expérience a été menée dans une cellule contenant une solution aqueuse composée de Crystal Violet à 10 ppm (80%) et de NaCl 1M (20%) comme électrolyte support. Le courant appliqué est de 0.06 A sous une tension constante de 4.9 V, généré à l'aide d'une alimentation de type Multimetrix XA3051 (Figure III.13).



Figure III. 13: Montage expérimental de l'électrolyse à courant constant montrant la cellule contenant la solution de Crystal Violet (10 ppm, NaCl 1 M)

L'électrolyse à courant constant a été menée afin d'examiner l'efficacité des électrodes catalytiques dans la dégradation du colorant Crystal Violet en l'absence de lumière. Les expériences ont été réalisées avec trois électrodes différentes : TiO_2 synthétisé, TiO_2 commercial (P25) et ZnO , chacune déposée sur une électrode de travail.

Les spectres UV-Visible enregistrés à différents temps (Figure III.14) révèlent une disparition progressive du pic d'absorption à 592 nm, signature du Crystal Violet.



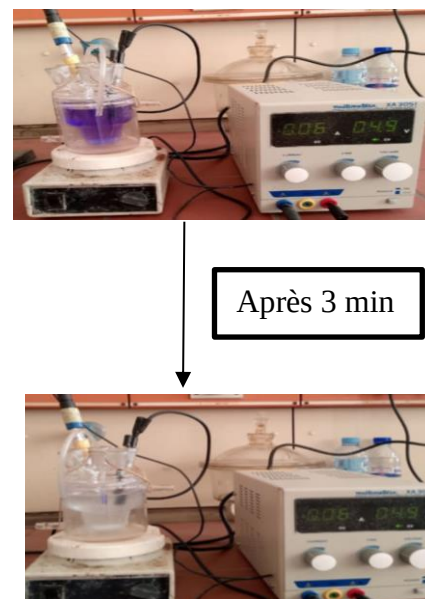
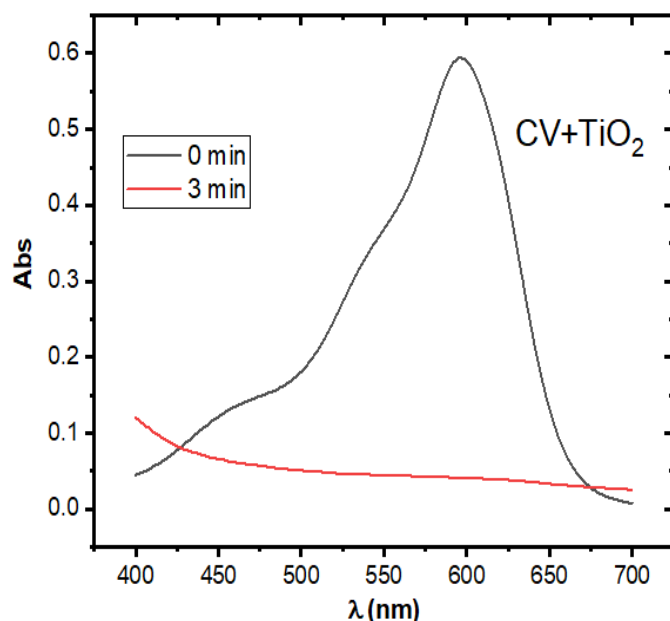


Figure III. 14: Spectres UV-Vis du Crystal Violet d'électrolyse, montrant la disparition progressive du pic à 592 nm.

La dégradation du colorant s'est révélée significativement plus rapide en présence du TiO_2 synthétisé, avec une décoloration quasi complète observée dès la 3^e minute d'électrolyse. En comparaison, les électrodes modifiées par le TiO_2 commercial et le ZnO ont nécessité 6 minutes pour atteindre un niveau similaire de dégradation.

Cette différence témoigne de l'activité électrochimique supérieure du TiO_2 synthétisé, probablement liée à sa structure de surface, sa pureté, et sa meilleure dispersion sur l'électrode.

Le comportement observé valide les résultats obtenus par voltamétrie cyclique, et confirme que ce matériau peut catalyser efficacement la dégradation des polluants organiques même en absence d'irradiation UV.

III.3.2. Dégradation du Rouge Congo :

III.3.2.1. Photolyse et photocatalyse:

La figure III.15 présente l'évolution de la concentration relative C/C_0 du Rouge Congo en fonction du temps, sous irradiation UV, dans différentes conditions : photolyse seule, photocatalyse avec TiO_2 synthétisé, TiO_2 P25 et ZnO .

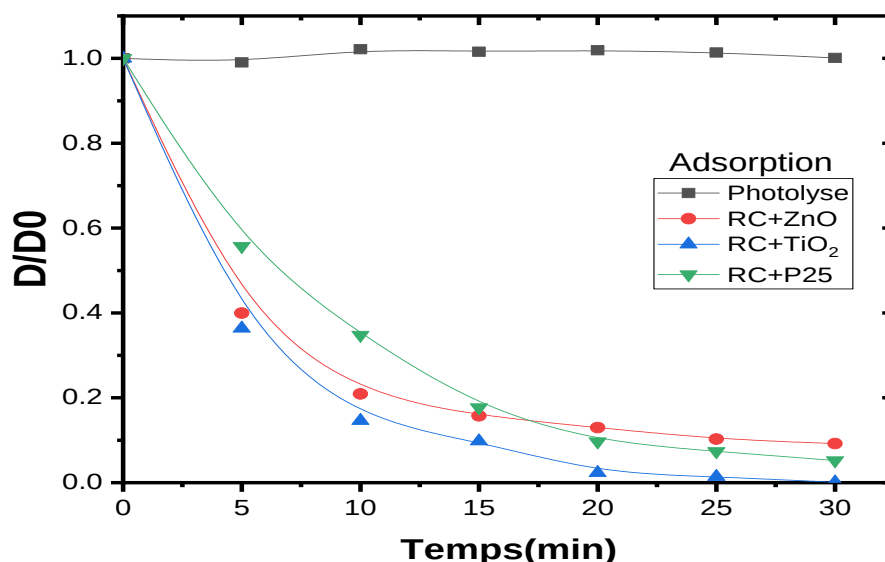


Figure III. 15: Cinétique de dégradation de Rouge Congo par photolyse et par photocatalyse (TiO₂, P25 et ZnO)

Comme dans le cas du Crystal Violet, la photolyse seule s'est révélée peu efficace, avec une faible diminution de la concentration au fil du temps. En revanche, les trois catalyseurs testés ont montré une activité photocatalytique significative, bien que variable. Le TiO₂ synthétisé a présenté la meilleure performance, suivi du P25, puis du ZnO.

Les spectres UV-Visible enregistrés au cours de la réaction (Figure III.16) confirment ces observations : le pic d'absorption caractéristique du Rouge Congo à 498 nm diminue progressivement sous irradiation. Après 30 minutes, le pic est presque disparu, ce qui indique une dégradation du colorant en présence du TiO₂ synthétisé.

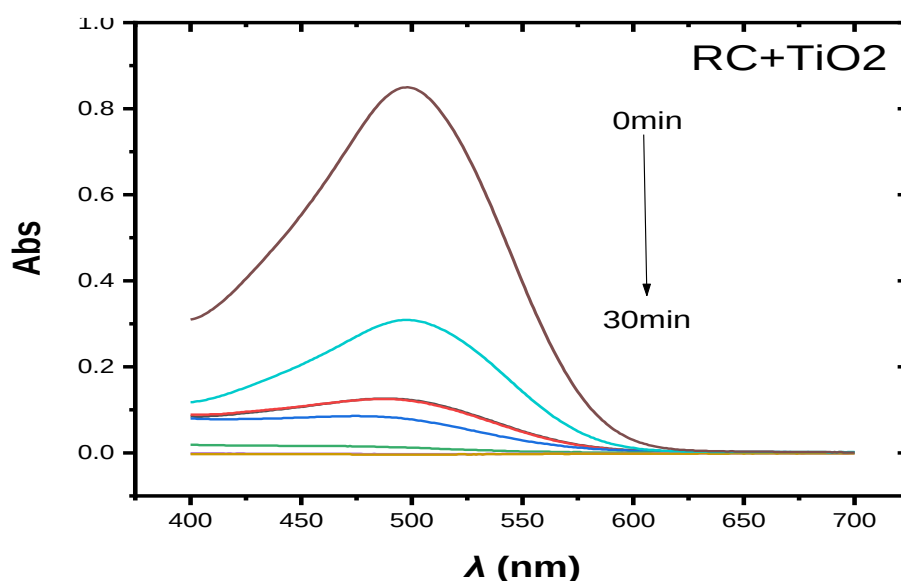


Figure III. 16: Evolution spectrale de la décoloration du Rouge Congo (20ppm) TiO₂ synthétisé (1g/L) à 592 nm

Afin de caractériser la cinétique de dégradation du Rouge Congo, les courbes $\ln(D_0/D) = f(t)$ ont été tracées pour les trois catalyseurs utilisés : TiO_2 synthétisé, P25 et ZnO (Figure III.17). La linéarité des courbes obtenues indique que la dégradation suit une cinétique d'ordre 1 pour les trois photocatalyseurs.

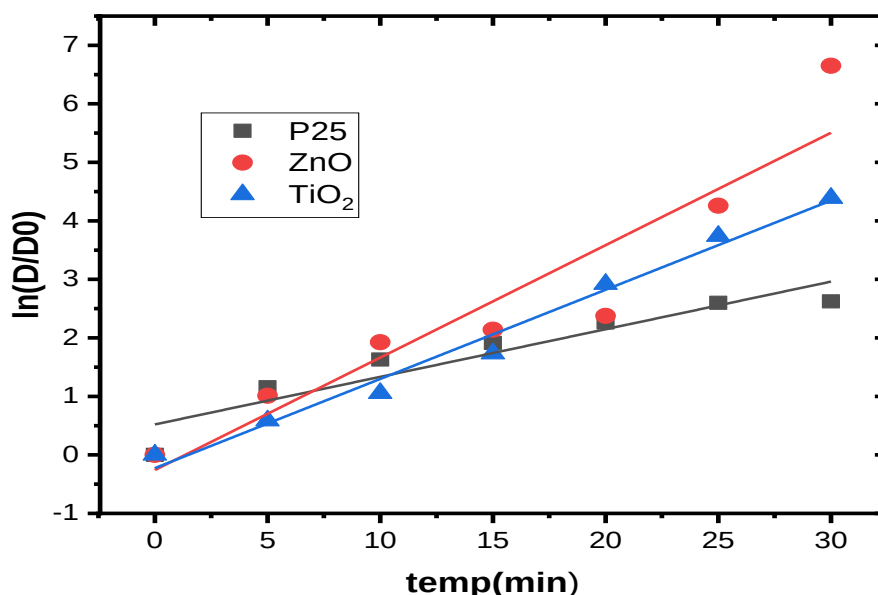


Figure III. 17: Représentation de $\ln(D_0/D) = f(t)$ pour la dégradation du Rouge Congo en présence du TiO_2 synthétisé, P25 et ZnO.

Les constantes de vitesse apparentes (k), ainsi que les coefficients de corrélation (R^2), ont été extraits des pentes des droites et sont résumés dans le tableau III.2. Le TiO_2 synthétisé présente la valeur de k la plus élevée ($0,19212 \text{ min}^{-1}$), ce qui confirme une fois de plus son efficacité supérieure. Le P25 présente également une bonne performance, légèrement inférieure, tandis que le ZnO affiche l'activité la plus faible.

Tableau III. 2 Constantes de vitesse apparentes et coefficients de corrélation pour la dégradation du Rouge Congo

Catalyseur	Constante k (min^{-1})	Coefficient R^2
TiO_2 synthétisé	0,19212	0,98187
P25	0,15245	0,89053
ZnO	0,08138	0,88626

III.3.2.2. Electrocatalyse du Rouge Congo :

Dans le but d'évaluer l'efficacité du TiO_2 synthétisé en tant qu'électrocatalyseur pour la dégradation du Rouge Congo, une électrolyse à courant constant a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que pour le Crystal Violet. La solution contenait 10 ppm de colorant et 1 M de NaCl comme électrolyte support, avec un courant appliqué de 0,06 A et une tension de 4,9 V.



Figure III. 18: Montage expérimental utilisé pour l'électrocatalyse du Rouge Congo avec le TiO_2 synthétisé.

Les voltammogrammes cycliques enregistrés sur trois cycles (Figure III.19) révèlent une réponse redox claire, mettant en évidence l'interaction électrochimique entre le catalyseur et le colorant. Le comportement observé confirme l'activité électrocatalytique du TiO_2 , P25, et ZnO traduisant une participation des électrons au processus de dégradation.

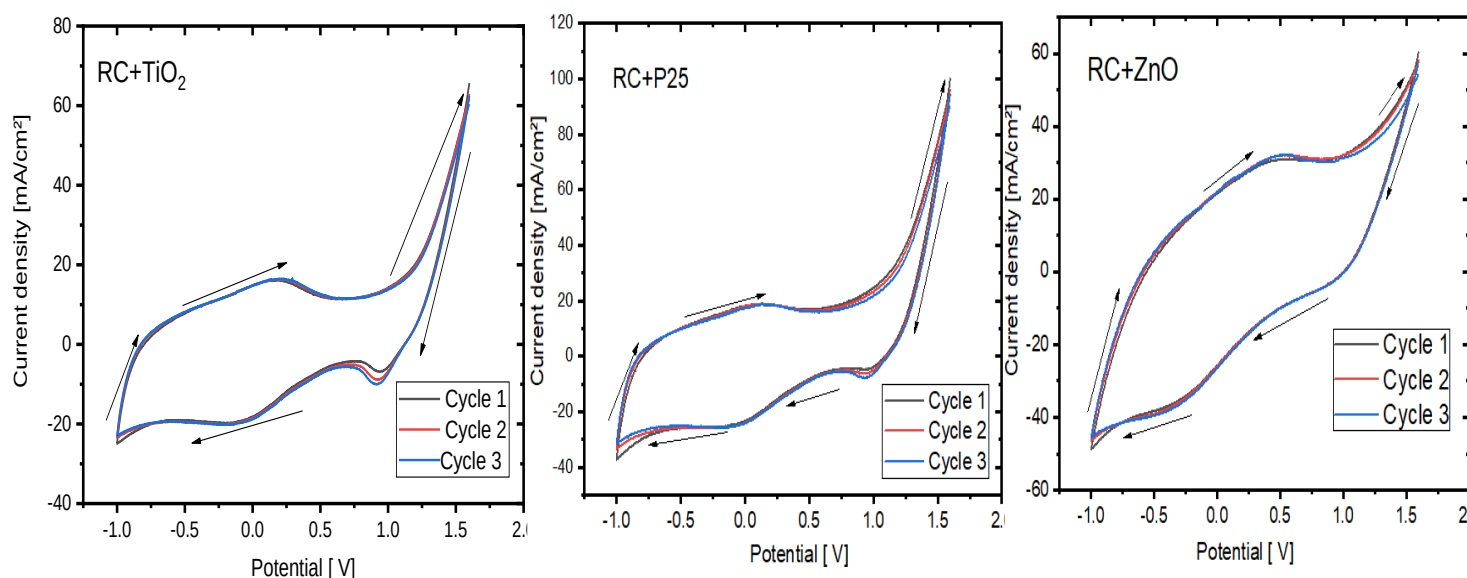


Figure III. 19: Voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'électrode de TiO_2 synthétisé, P25, et ZnO en présence Rouge Congo (20 ppm) dans une solution de NaCl 1 M.

Les résultats de cette étude on peut constater que le TiO_2 à augmenter la valeur de surtension de dégagement d'oxygène qui est de 1.42 V/Ag/AgCl, pareil pour le ZnO, et P25 cette augmentation peut être lié à la composition chimique des électrodes. Car la surtension de dégagement de l'oxygène d'une électrode est liée à sa composition chimique, à ses facteurs géométriques. En général, les électrodes de faible granulométrie qui ont donc le moins de lacunes d'oxygène présentent les valeurs de surtension d'oxygène les plus élevées et une meilleure activité électrochimique.

Les spectres UV-Visible enregistrés après le premier et le troisième cycle (Figure III.20) montrent une diminution progressive du pic d'absorption à 498 nm, caractéristique du Rouge Congo. Cette baisse indique une dégradation partielle du colorant, même en absence de rayonnement UV

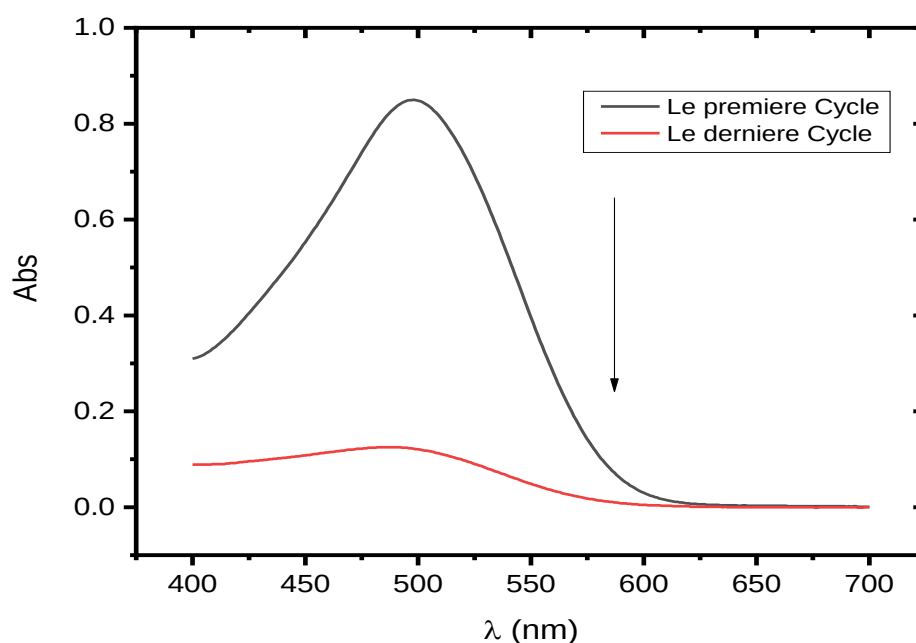


Figure III. 20: Spectres UV-Visible du Rouge Congo (20 ppm) enregistrés après le premier et le dernier cycle voltamétrique en présence de TiO_2 synthétisé.

Bien que cette dégradation soit moins marquée que celle observée en photocatalyse, les résultats confirment que le TiO_2 synthétisé est électroactif et capable de catalyser la dégradation du Rouge Congo par transfert électronique direct.

III.3.2.3. Electrolyse du Rouge Congo :

Dans le but d'évaluer l'efficacité du TiO_2 synthétisé en tant qu'électrocatalyseur pour la dégradation du Rouge Congo, une électrolyse à courant constant a été effectuée dans les mêmes

conditions expérimentales que pour le Crystal Violet. La solution contenait 10 ppm de colorant et 1 M de NaCl comme électrolyte support, avec un courant appliqué de 0,06 A et une tension de 4,9 V.

Les résultats obtenus (Figure III.21) montrent une diminution rapide de l'intensité du pic d'absorption caractéristique du Rouge Congo à 498 nm. En présence du TiO_2 synthétisé, une décoloration quasi complète a été observée dès la 3^e minute d'électrolyse. Ce temps de réponse rapide indique une grande réactivité du matériau en électro-oxydation.

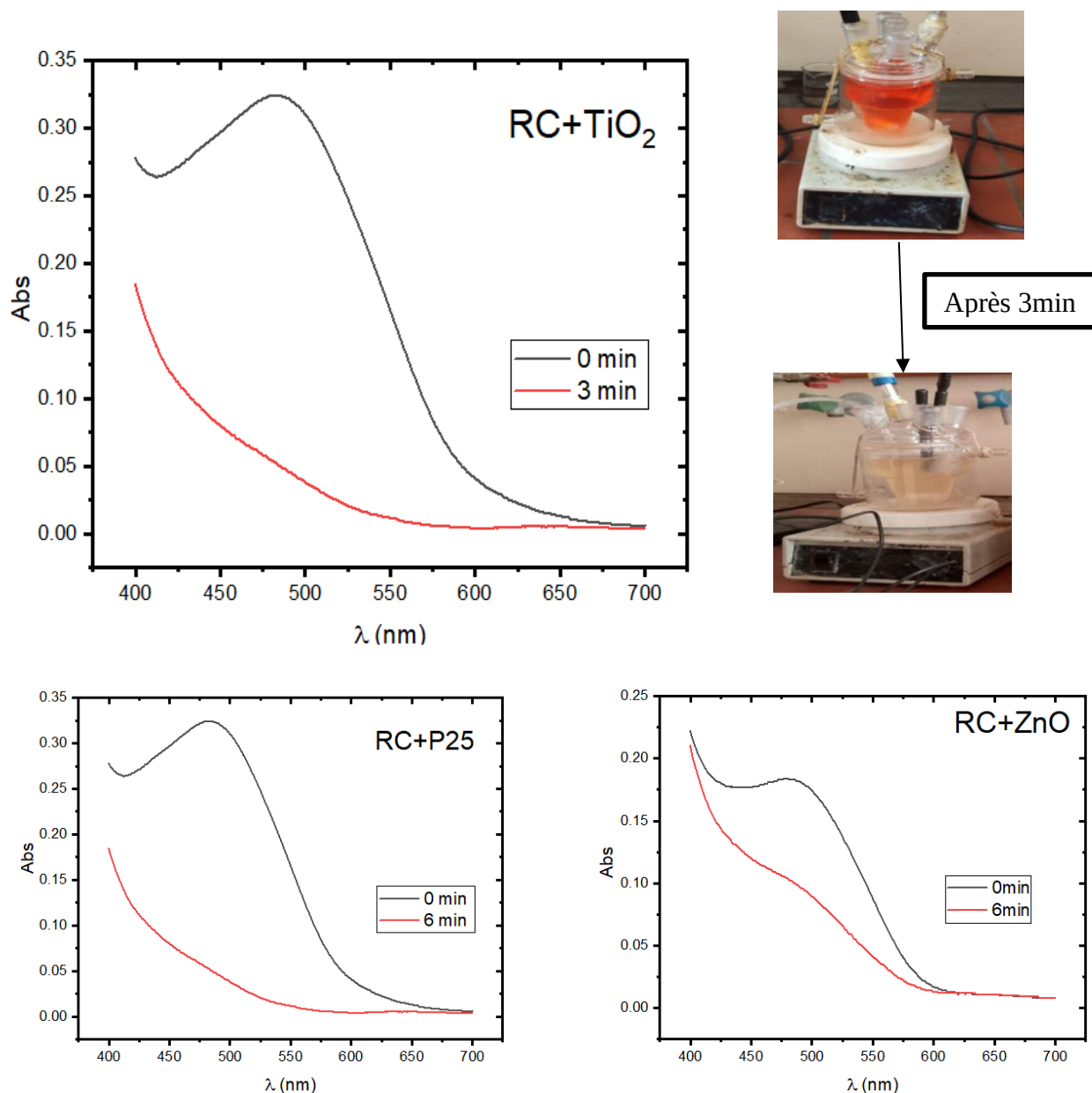


Figure III. 21: Spectres UV-Vis du Rouge Congo d'électrolyse, montrant la disparition progressive du pic à 592 nm.

Pour comparaison, les électrodes modifiées par le TiO₂ commercial (P25) et le ZnO ont montré une efficacité moindre, avec une dégradation significative atteinte seulement après 6 minutes. Cette différence de performance met en évidence la supériorité électrochimique du TiO₂ synthétisé, attribuable à sa meilleure cristallinité et à sa structure nanométrique.

Ces observations confirment que le TiO₂ synthétisé est actif non seulement en photocatalyse, mais également en électrolyse, démontrant ainsi sa polyvalence en tant que catalyseur pour le traitement des eaux colorées.

Résultats et Conclusions

L'ensemble des résultats obtenus à travers les différentes approches de dégradation appliquées aux colorants Crystal Violet et Rouge Congo permet de tirer plusieurs conclusions majeures.

La méthode de photocatalyse, en particulier en présence du TiO₂ synthétisé, s'est révélée la plus efficace pour les deux colorants, montrant des taux de dégradation élevés accompagnés de constantes de vitesse cinétique significatives. Ces performances sont attribuées à la structure nanométrique, à la surface active élevée et à la pureté du TiO₂ préparé par la méthode Sol-Gel. Le TiO₂ synthétisé a surpassé à la fois le TiO₂ commercial (P25) et le ZnO dans toutes les conditions testées.

Les expériences d'électrocatalyse ont confirmé que ce matériau présente également une activité électrochimique intéressante, capable de provoquer une dégradation partielle des colorants même en l'absence de rayonnement UV. Les voltammogrammes et les spectres UV-Vis associés ont mis en évidence une interaction réelle entre le catalyseur et les molécules colorées par transfert électronique.

L'électrolyse à courant constant, bien que moins efficace que la photocatalyse, a montré une capacité non négligeable à induire la dégradation des colorants via la génération d'agents oxydants secondaires à partir du NaCl.

Ainsi, le TiO₂ synthétisé ne se limite pas à une utilisation sous irradiation ; il a démontré une activité multi-approche, aussi bien en photocatalyse qu'en électrocatalyse, faisant de lui un catalyseur polyvalent et prometteur dans le domaine du traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La problématique de la pollution des eaux par les colorants organiques reste un défi environnemental d'actualité, notamment en raison de la persistance et de la toxicité de ces composés. Dans ce contexte, l'étude que nous avons menée s'est inscrite dans une démarche expérimentale visant à explorer des solutions efficaces, propres et accessibles pour la dégradation de ces polluants, à travers l'utilisation de la photocatalyse hétérogène et de méthodes électrochimiques.

Dans un premier temps, nous avons préparé un photocatalyseur à base de dioxyde de titane (TiO_2) par la méthode Sol-Gel, en mettant l'accent sur le contrôle des conditions de synthèse. Ce matériau a été comparé avec deux catalyseurs de référence : le TiO_2 commercial (P25) et le ZnO . Afin de mieux comprendre les propriétés des matériaux obtenus, nous avons eu recours à des techniques de caractérisation physicochimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDX, ainsi que la spectroscopie UV-Visible. Ces analyses nous ont permis d'identifier la phase cristalline majoritaire (anatase), de confirmer la pureté des échantillons, et d'estimer leur énergie de gap.

Sur le plan de l'application, nous avons étudié la dégradation photocatalytique de deux colorants modèles : le Crystal Violet et le Rouge Congo. En suivant l'évolution de l'absorbance aux longueurs d'onde caractéristiques de chaque colorant, nous avons pu démontrer une efficacité marquée du TiO_2 synthétisé, qui a présenté la meilleure performance en termes de vitesse de dégradation et de constance cinétique apparente. Ces résultats traduisent l'intérêt de la synthèse Sol-Gel, qui permet d'obtenir des matériaux plus actifs que leurs équivalents commerciaux.

En parallèle, nous avons mené des expériences d'électrolyse et d'électrocatalyse, afin d'explorer d'autres voies de dégradation en absence de lumière. Ces tests ont permis de confirmer que le TiO_2 synthétisé est également actif électrochimiquement, ce qui le rend polyvalent pour différentes conditions d'utilisation. L'électrolyse a montré une efficacité rapide pour certains matériaux, tandis que la voltamétrie cyclique a mis en évidence un bon comportement redox et une stabilité intéressante du matériau testé.

En somme, cette étude a permis de démontrer que le TiO_2 préparé au laboratoire, lorsqu'il est correctement synthétisé et caractérisé, peut rivaliser, voire surpasser, les

photocatalyseurs commerciaux. Sa double activité photocatalytique et électrocatalytique ouvre la voie à des applications hybrides, combinant lumière et courant électrique, pour un traitement plus efficace des eaux usées.

À l'avenir, il serait intéressant d'optimiser davantage la formulation du catalyseur (par dopage, greffage ou structuration) et de tester sa performance sur des effluents réels à l'échelle pilote, en vue d'un transfert vers des applications industrielles.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis*, BKC Inc., Tokyo, Japan, 1999.
- [2] A. Hagfeldt, M. Grätzel, “Molecular photovoltaics”, *Accounts of Chemical Research*, 33 (2000), 269–277.
- [3] J. Majault, *Textiles chimiques, fibres modernes*, Éditions Eyrolles, 1961.
- [4] E. Guivarach, “Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée « Electro-Fenton » : Application à la minéralisation”, Thèse de doctorat, Université non précisée.
- [5] Wikipédia, “Thiazine”, disponible sur : <http://en.wikipedia.org/wiki/thiazine> (consulté le 16/04/2022).
- [6] D. R. Merouani, “Traitement de colorants azoïques et anthraquinoniques par procédés d’oxydation avancées (POAs)”, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 2011.
- [7] C. Derradji, “Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant oxydation avancée et traitement biologique”, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2012.
- [8] M. Khedraoui et al., “Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by ozone treatment for possible water reuse”, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009), 974–981.
- [9] M. N. Crépy, “Dermatoses professionnelles aux colorants”, Fiche d’allergologie, *Dermatologie Professionnelle* 100 TA71, Allemagne, 2004.
- [10] K. T. Chung, “Azo dyes and human health: A review”, *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34(4), 2016.
- [11] Auteur inconnu, “Traitement des eaux colorées par la méthode de réactif de Fenton : Application à la dégradation des colorants Vert de méthyle et Rouge de crésol”, Document technique non publié.
- [12] G. Crini et al., “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review”, *Bioresource Technology*, 97 (2006), 1061–1085.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [13] T. Robinson et al., “Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies”, *Bioresource Technology*, 77 (2001), 247–255.
- [14] E. Forgacs et al., “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review”, *Environment International*, 30 (2004), 953–971.
- [15] Y. M. Slokar, A. M. Le Marechal, “Methods of decoloration of textile wastewaters”, *Dyes and Pigments*, 37(4), 1998, 335–356.
- [16] L. K. Wang et al., *Physicochemical Treatment Processes*, Springer, 2005.
- [17] M. N. Chong et al., “Recent developments in photocatalytic water treatment technology”, *Water Research*, 44 (2010), 2997–3027.
- [18] C. López et al., “Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ^1H NMR and ESI-MS”, *Analytical Biochemistry*, 335 (2004), 135–149.
- [19] B. Torck, “La catalyse : notions fondamentales”, *Techniques de l’ingénieur*, Réf. J1200, 1992.
- [20] R. Asahi et al., “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides”, *Science*, 293 (2001), 269–271.
- [21] S. Chergui-Bouafia, R. Alloune, “Étude de la photocatalyse hétérogène appliquée à la dépollution”, *Revue des Énergies Renouvelables*, ICRES-07 Tlemcen (2007), 163–170.
- [22] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010), 461–468.
- [23] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 9 (2008), 1–12.
- [24] J.-M. Herrmann et al., “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water: TiO_2 as an active photocatalyst”, *Catalysis Today*, 54 (1999), 131–141.
- [25] M. M. Haque et al., “Photocatalytic degradation dynamics of a dye in aqueous suspension of TiO_2 ”, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006), 4765–4770.
- [26] S. Malato et al., “Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors”, *Catalysis Today*, 147 (2009), 1–59.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [27] M. N. Chong et al., “Recent developments in photocatalytic water treatment”, *Water Research*, 44 (2010), 2997–3027.
- [28] P. F. Schwarz et al., “Mechanisms of photocatalytic processes in suspension”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997), 7127–7134.
- [29] G. Scacchi et al., *Chimie appliquée aux traitements de l’eau*, Lavoisier, Paris, 1996.
- [30] M. I. Litter, “Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (1999), 89–114.
- [31] A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 193 (2008) 193.
- [32] G.C. Glatzmaier, R.G. Nix, M.S. Mehos, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 25 (1990) 571.
- [33] G.C. Glatzmaier, T.A. Milne, C. Tyner, J. Sprung, *Sol. Energy Mater.*, 24 (1991) 672.
- [34] R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, S. Guittonneau, *Rev. Sci. Eau – J. Water Sci.*, 20 (2007) 163.
- [35] H. Tamura, N. Katayama, R. Furuichi, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 1198.
- [36] B. Dindar, S. Içli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 140 (2001) 263–268.
- [37] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37–38.
- [38] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 49.
- [39] V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.*, 36 (1976) 1335.
- [40] K.W. Frese, H.O. Finklea, *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [41] H. Le Roux, L. Glasser, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 843.
- [42] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735.
- [43] S. Andersson, A.D. Wadsley, *Nature*, 211 (1966) 581.
- [44] D.T. Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4708.
- [45] E.P. Meagher, G.A. Lager, *Can. Mineral.*, 17 (1979) 77.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [46] C. Sarantopoulos, Photocatalyseurs à base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse, 2007.
- [47] C. Klingshirn, Phys. Status Solidi B, 244 (2007) 3027–3073.
- [48] Ü. Özgür et al., J. Appl. Phys., 98 (2005) 041301.
- [49] D.C. Look, Mater. Sci. Eng. B, 80 (2001) 383–387.
- [50] K. Keis et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 148 (2002) 57–64.
- [51] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Ind. Eng. Chem. Res., 52 (2013) 3581–3599.
- [52] C.G. Van de Walle, Physica B, 308–310 (2001) 899–903.
- [53] A. Janotti, C.G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 122102.
- [54] M. Graetzel, Nature, 414 (2001) 338–344.
- [55] T. Pauporte, D. Lincot, Electrochim. Acta, 45 (2000) 3345–3353.
- [56] Ü. Özgür et al., J. Appl. Phys., 98 (2005) 041301.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] Molbase Chemical Database. Disponible sur : <https://www.molbase.com/cas/546-68-9.html> [Consulté le 16/04/2022].
- [2] Cullity, B. D., Stock, S. R., Elements of X-ray Diffraction, 3e éd., Prentice Hall, 2001.
- [3] Klug, H. P., Alexander, L. E., X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, Wiley, 1974.
- [4] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R., Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning, 2014.
- [5] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., Principles of Instrumental Analysis, Brooks Cole, 2007.
- [6] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2e éd., Wiley, 2001.
- [7] Scholz, F., Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications, Springer, 2010.
- [8] Zhang, Y., Tang, Z.-R., Fu, X., Xu, Y.-J., TiO₂–graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen evolution, ACS Nano, 4(12) (2010) 7303–7314.
- [9] Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S. C., Recent advances in photocatalysis for environmental applications, J. Environ. Chem. Eng., 6 (2018) 3531–3555.
- [10] Ammari, Y., Elatmani, K., Qourzal, S., Bakas, I., Ejakouk, E., Ait-Ichou, Y., Étude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO₂) en suspension aqueuse, J. Mater. Environ. Sci., 7(2) (2016) 671–678.

ANNEXE

ANNEXE

ANNEXE

Name and formula

Reference code:	00-001-0562
Mineral name:	Anatase
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3,7300
b (Å):	3,7300
c (Å):	9,3700
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Measured density (g/cm ³):	3,90
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	130,36
Z:	4,00
RIR:	-

ANNEXE

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by NBS card 21-1272, see 4-477.

Color: Brown

General comments: T.P. to a-anatase at 642 C.
To rutile at 915.

Optical data: A=2.4880, B=2.561, Sign=-

References

Primary reference: Hanawalt. et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

Unit cell: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

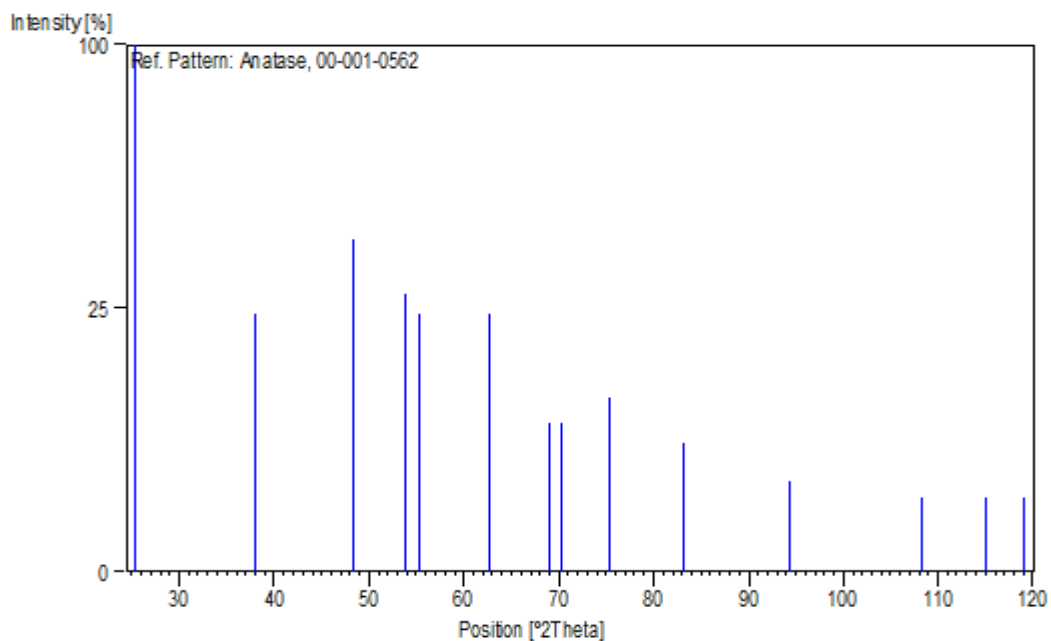
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
-----	---	---	---	-------	--------------	-------

ANNEXE

1	1	0	1	3,52000	25,281	100,0
2	1	0	3	2,37000	37,934	24,0
3	2	0	0	1,88000	48,376	40,0
4	1	0	5	1,70000	53,888	28,0
5				1,66000	55,296	24,0
6	2	1	3	1,48000	62,728	24,0
7	1	1	6	1,36000	68,999	8,0
8				1,34000	70,178	8,0
9	1	0	7	1,26000	75,374	11,0
10	3	0	3	1,16000	83,219	6,0
11	3	1	4	1,05000	94,381	3,0
12	3	1	6	0,95000	108,357	2,0
13	4	0	2	0,91300	115,066	2,0
14	4	1	1	0,89400	119,001	2,0

Stick Pattern



ANNEXE

Name and formula

Reference code:	00-002-0514
Mineral name:	Brookite
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pbca
Space group number:	61
a (Å):	9,1660
b (Å):	5,4360
c (Å):	5,1350
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Measured density (g/cm ³):	4,14
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	255,86
Z:	8,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Mineral

Alloy, metal or intermetallic

Quality: Doubtful (O)

Comments

Deleted by: see A. Pabst letter of July 4, 1953.

Color: Yellow, blue

General comments: Transforms to tetragonal at 700 C.

Decomposes at 2227 C.

Optical data: A=2.5831, B=2.5843, Q=2.7004, Sign=+

Melting point: 1825

References

Primary reference: Crystallographic Laboratory, Cambridge, England, UK., *Private Communication*

Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
-----	---	---	---	-------	-------------	-------

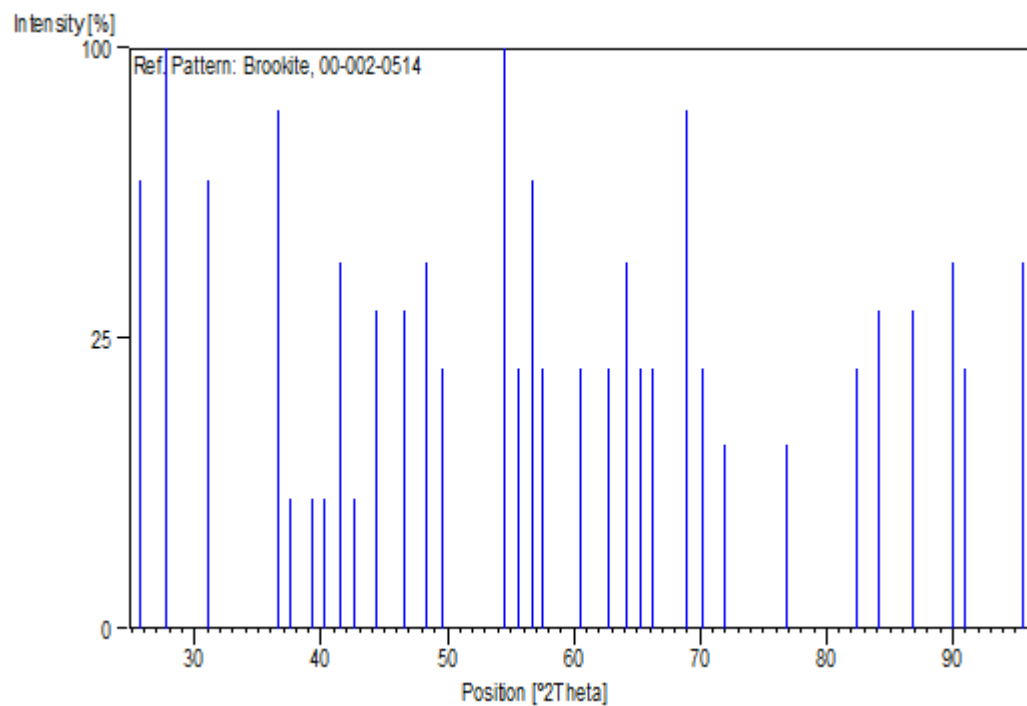
ANNEXE

1	1	1	1	3,46000	25,727	60,0
2				3,22000	27,681	100,0
3	2	1	1	2,87000	31,138	60,0
4	1	0	2	2,45000	36,650	80,0
5	0	2	1	2,39000	37,604	5,0
6	4	0	0	2,29000	39,312	5,0
7	2	0	2	2,24000	40,227	5,0
8				2,17000	41,584	40,0
9	2	2	1	2,12000	42,612	5,0
10				2,04000	44,370	30,0
11	4	1	1	1,95000	46,535	30,0
12	3	2	1	1,88000	48,376	40,0
13	3	1	2	1,84000	49,498	20,0
14	1	3	1	1,68000	54,582	100,0
15	5	1	1	1,65000	55,660	20,0
16	4	1	2	1,62000	56,783	60,0
17	2	3	1	1,60000	57,559	20,0
18	6	0	0	1,53000	60,459	20,0
19	6	1	0	1,48000	62,728	20,0
20	0	2	3	1,45000	64,179	40,0
21	1	2	3	1,43000	65,186	20,0
22	2	3	2	1,41000	66,229	20,0
23	0	4	0	1,36000	68,999	80,0
24	3	3	2	1,34000	70,178	20,0
25	3	2	3	1,31000	72,033	10,0
26	1	1	4	1,24000	76,809	10,0
27	4	4	0	1,17000	82,352	20,0
28	7	2	1	1,15000	84,107	30,0

ANNEXE

29	4	0	4	1,12000	86,907	30,0
30	4	3	3	1,09000	89,934	40,0
31				1,08000	90,998	20,0
32	7	3	1	1,04000	95,578	40,0

Stick Pattern



Résumé

Ce travail porte sur la dégradation de deux colorants organiques, le Crystal Violet et le Rouge Congo, par photocatalyse hétérogène, en utilisant comme catalyseurs le TiO_2 synthétisé par la méthode Sol-Gel, le TiO_2 commercial (P25), et le ZnO .

Le TiO_2 préparé a été caractérisé par différentes techniques physicochimiques (DRX, MEB, EDX, UV-Visible) et ses performances ont été évaluées à travers des expériences de photolyse, de photocatalyse, d'électrolyse à courant constant et d'électrocatalyse.

Les résultats montrent que le TiO_2 synthétisé présente une activité photocatalytique et électrochimique supérieure, notamment grâce à sa structure nanométrique et à sa pureté. La comparaison avec les autres catalyseurs révèle son efficacité dans la dégradation des colorants étudiés, validant ainsi l'intérêt de la méthode de synthèse utilisée.

Mots-clés : Photocatalyse, TiO_2 , Sol-Gel, Crystal Violet, Rouge Congo, Électrolyse, Électrocatalyse.

الملخص

يتناول هذا العمل دراسة تحلل لونين عضويين هما البنفسجي البلوري (Crystal Violet) والأحمر الكونغولي (Rouge Congo) باستخدام التحفيز الضوئي غير المتجانس، وذلك بالاعتماد على ثلاث مواد محفزة: ثاني أكسيد التيتانيوم المحضّر بطريقة Sol-Gel، ثاني أكسيد التيتانيوم التجاري (P25)، وأكسيد الزنك (ZnO). تم توصيف TiO_2 المحضّر باستخدام تقنيات فيزيوكيميائية مختلفة، منها حيود الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، التحليل الطيفي بالأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)، والتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي-المرئي (UV-Vis). كما تم تقييم أداء المواد من خلال تجارب الفوتوليز (التحلل بالضوء فقط)، التحفيز الضوئي، التحليل الكهربائي، والتحفيز الكهربائي. أظهرت النتائج أن TiO_2 المحضّر يتميز بنشاط فوتوكاتاليستي وكهروكيميائي مرتفع، ويُعزى ذلك إلى بنيته النانوية ونقاوته العالية. كما أثبتت المقارنة مع باقي المواد فعاليته في إزالة الأصباغ، مما يبرز كفاءة طريقة التحضير المعتمدة.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، ثاني أكسيد التيتانيوم، Sol-Gel، البنفسجي البلوري، الأحمر الكونغولي، التحليل الكهربائي، التحفيز الكهربائي.

Abstract

This work focuses on the degradation of two organic dyes, Crystal Violet and Congo Red, using heterogeneous photocatalysis. Three photocatalysts were tested: TiO_2 synthesized by the Sol-Gel method, commercial TiO_2 (P25), and ZnO .

The synthesized TiO_2 was characterized by various physico-chemical techniques (XRD, SEM, EDX, UV-Vis), and its performance was evaluated through photolysis, photocatalysis, constant current electrolysis, and electrocatalysis experiments.

The results indicate that the synthesized TiO_2 exhibits superior photocatalytic and electrochemical activity, mainly due to its nanostructured morphology and high purity. Compared to the other catalysts, it showed better efficiency in degrading the target dyes, highlighting the effectiveness of the synthesis method used.

Keywords: Photocatalysis, TiO_2 , Sol-Gel, Crystal Violet, Congo Red, Electrolysis, Electrocatalysis.