



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche Scientifique  
UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR – SAIDA  
Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie inorganique et environnement

Thème

**Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Zn, Fe  
et Ni. Application à la dépollution**

Présenté par :

\* M<sup>elle</sup> GacemFaiza

\* M<sup>r</sup> AjroumRedouane

Soutenu le 05 juin 2016

le jury composé de :

Président M. *Guendousi Abdelkarim* Maître de conférences « B » à l'université de Saida

Examineur M. *Hamani Houari* Maître de conférences « B » à l'université de Saida

Examineur M. *Haddad Boumedién* Maître assistant « A » à l'université de Saida

Encadreur M. *Elaziouti Abdelkader* Maître de conférences « B » à l'université de Saida

2015- 2016

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au département de chimie de l'université.*

*Nous avons l'honneur d'exprimer ici nos respectueuses gratitudee a notre encadreur Monsieur A.Aziouti maitre conférences \*B\* pour sa compréhension et ses conseils durant tout la période de préparation de ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer nos profondes reconnaissances à Dr M.KAID maitre de conférences \*A\* à l'université de SAIDA pour son aide bienveillante et les conseils qu'ils nous a toujours prodigué.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur Guandouzi, pour son aide et son soutien, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Nous adressons notre profonde reconnaissance à Mr Hamani.H maitre de conférences \*B\* et Haddad Boumedién maitre-assistant \*A\* pour avoir acceptés de participer à ce jury.*

*Nous remercions très chaleureusement madame W.BelAarbi autant que chef de spécialité.*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à mes parents bien aimés auxquels je dois ma réussite. Qu'ils trouvent dans ce mémoire le témoignage de mon affection, à ma reconnaissance et à ma gratitude pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis durant tout mon parcours d'études.*

*A mon frère AMINE pour sa patience*

*A mes deux sœurs HIBA et AMEL*

*A toute ma famille.*

*A mes meilleurs amis Berrahou Omria qui m'a aidé durant toute l'année, Allam Samia et Ibtissem Souilah qui m'ont soutenu et à tous mes collègues, tous ceux qui m'aiment et tous ceux qui me sont chers.*

*AKadi. Agui m'a soutenu durant ce travail. Je suis reconnaissante pour tout ses encouragements précieux.*

*Gacem Faiza*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à mes parents bien aimés auxquels je dois ma réussite. Qu'ils trouvent dans ce mémoire le témoignage de mon affection, à ma reconnaissance et à ma gratitude pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis durant tout mon parcours d'études.*

*A mon frère LARBI pour sa patience*

*A mes sœurs AMINA et NACIRA et NEDJMA*

*A mes deux frères ABDELKADER et ABDELATIF*

*A mes deux oncles AHMED et sa femme CHAHINAZ et  
ABDELRAHEM*

*Et sa femme KHADIDJA*

*A mes deux tantes HOUARIA ET HOURIA*

*A toute ma famille.*

*A mes meilleurs amis OUSSAMA et MAAMAR, FETHI,  
HACHEMI et BOUBAKAR et HOCINE*

*Qui m'ont soutenu et à tous mes collègues, tous ceux qui m'aiment et tous  
ceux qui me sont chers.*

*SOUFYAH NADJIBA m'a soutenu durant ce travail. Je suis  
reconnaissante pour tous ses encouragements précieux.*

*Ajroum Redouane*

# Liste des abréviations

<b>POA</b>	Procèdes d'Oxydation Avancés.
<b>UV</b>	Ultra-violet.
<b>E°</b>	Potentiel standard de réduction.
<b>VUV</b>	Vaccum Ultraviolet.
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde.
<b>COVs</b>	Composés organiques volatils.
<b>E<sub>hv</sub></b>	Energie des photons.
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage.
<b>DRX</b>	Diffraction de rayon X.
<b>IRTF</b>	Infra rouge à transformé de Fourier.
<b>RC</b>	Rouge Congo.
<b>NZF</b>	$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .
<b>d<sub>DRX</sub></b>	Taille moyenne des cristallites.
<b>R<sup>2</sup></b>	coefficient de regression.
<b>C/C<sub>0</sub></b>	Concentration réduite.
<b><math>\eta(\%)</math></b>	taux de décoloration.
<b>K</b>	Constante de vitesse
<b>T1/2</b>	Temps de demi-vie

## Liste Des Tableaux

N°	Titre	page
<b>I.1</b>	Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les Plus utilisées pour la destruction des composés organiques	<b>05</b>
<b>I.2</b>	Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieux aqueux sur les composés organiques aliphatiques.	<b>10</b>
<b>I.3</b>	Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieux aqueux sur les composés organiques aromatiques mono- et polysubstitués	<b>11</b>
<b>III.1</b>	Les principales spécifications de Rouge Congo	<b>45</b>
<b>IV.1</b>	Les caractéristiques cristallographiques de la maille de NZF élaboré par voie par voie sol gel.	<b>54</b>
<b>IV.2</b>	Valeurs de l'absorbance obtenues avec différentes concentrations en colorant RC pour le traçage de la courbe d'étalonnage.	<b>58</b>
<b>IV.3</b>	Les paramètres cinétique de la décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différents volumes de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ([NZF]=0,1g/L, [RC]=20mg/L, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).	<b>62</b>
<b>IV.4</b>	Les paramètres cinétique de la décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différents pH de solution ([NZF]=0,1g/L, [RC]=20mg/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).	<b>65</b>
<b>IV.5</b>	Les paramètres cinétique de la décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration initiales de RC ([NZF]=0,1g/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).	<b>69</b>
<b>IV.6</b>	Les paramètres cinétique de la décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration massiques de NZF ([RC]=20 mg/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).	<b>72</b>

## Liste des figures

N°	Titre	page
<b>I.1</b>	Evolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la troncature photocatal*(au 25 aout 2011 - ISI Web of Knowledge).	<b>16</b>
<b>I.2</b>	Mécanisme de photo-excitation d'un semi-conducteur par l'irradiation UV.	<b>17</b>
<b>I.3</b>	Potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs à pH 1 et les potentiels redox decouplés.	<b>22</b>
<b>II.1</b>	la structure cristalline des ferrites.	<b>36</b>
<b>II.2</b>	La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique.	<b>37</b>
<b>II.3</b>	La structure cristalline des pyrochlores.	<b>38</b>
<b>III.1</b>	Schéma de principe du diffractomètre RX.	<b>41</b>
<b>III.2</b>	Schéma simplifié du dispositif de MEB.	<b>42</b>
<b>III.3</b>	Structure moléculaire du colorant Rouge Congo.	<b>45</b>
<b>III.4</b>	Agitateur SpeedSafe™ HANNA.	<b>46</b>
<b>III.5</b>	pH-mètre HANNA pH 210.	<b>46</b>
<b>III.6</b>	Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240HIMAHIDZU.	<b>47</b>
<b>III.7</b>	Centrifugeuse(EBA-Hetlich).	<b>47</b>
<b>III.8</b>	Four à moufle (Linn High Them).	<b>48</b>
<b>IV.1</b>	Spectre de diffraction de la solution solide NZF préparé par voie sol gel.	<b>54</b>
<b>IV.2</b>	Photo MEB du composé NZF synthétisé par la méthode sol gel.	<b>55</b>
<b>IV.3</b>	Spectre infrarouge de NZF élaboré par voie sol gel avant calcination.	<b>57</b>
<b>IV.4</b>	Spectre infrarouge de NZF élaboré par voie sol gel après calcination.	<b>57</b>
<b>IV.5</b>	La courbe d'étalonnage du colorant rouge Congo	<b>58</b>
<b>IV.6</b>	Effet de pH sur le spectre UV-visible d'une solution aqueuse de RC. ([RC]=20mg/l, T=20-25°C).	<b>59</b>
<b>IV.7</b>	Evolution temporelle de la concentration réduite en RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différents volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ([NZF]=0,1g/L, [RC]=20mg/L, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).	<b>61</b>
<b>IV.8</b>	Effet de volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le taux de décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène ([NZF]=0,1g/L, [RC]=20mg/L, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).	<b>62</b>
<b>IV.9</b>	Evolution temporelle de la concentration réduite en RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différents pH de solution ([NZF]=0,1g/L, [RC]=20mg/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=4mL, T=20-25°C, temps de contact =60minutes).	<b>64</b>
<b>IV.10</b>	Effet de pH de solution sur le taux de décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène ([NZF]=0,1g/L, [RC]=20mg/l, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=4mL, T=20-25°C, temps de contact =60minutes)	<b>64</b>
<b>IV.11</b>	Evolution temporelle de la concentration réduite en RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration initiales de RC ([NZF]=0,1g/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).	<b>67</b>

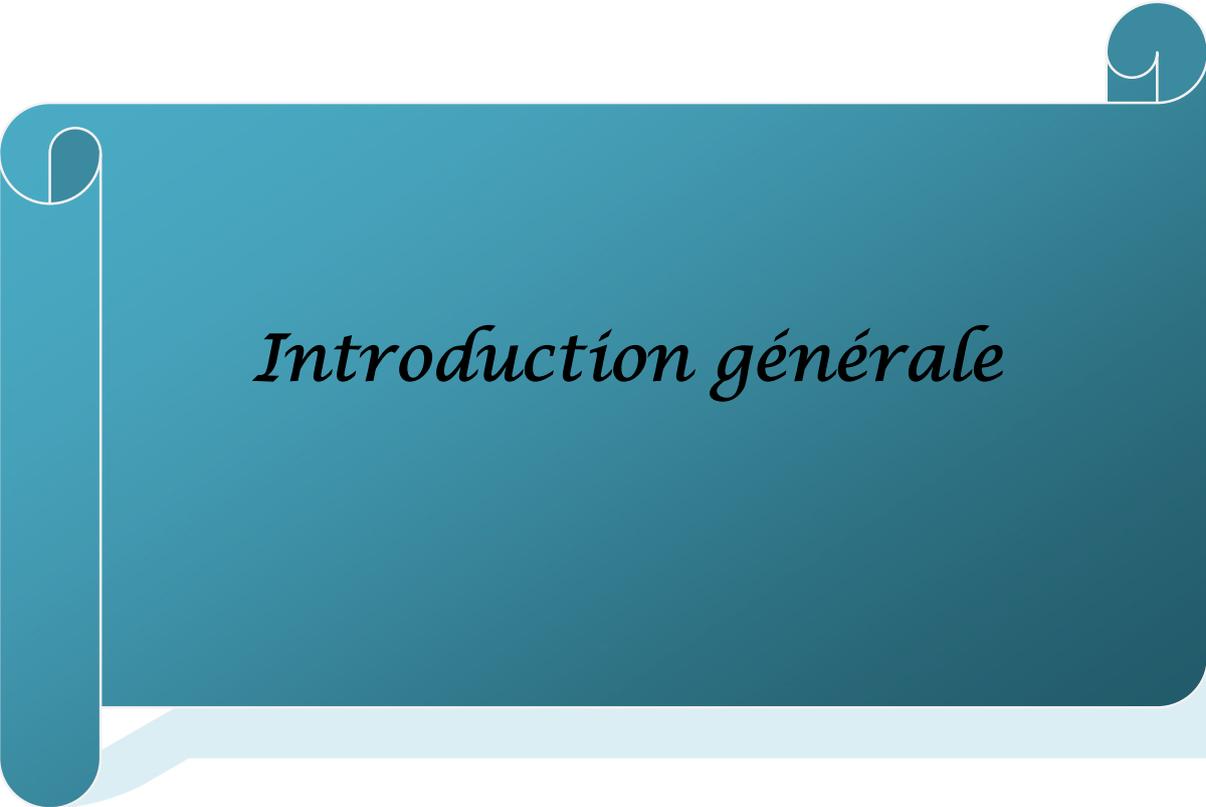
<b>IV.12</b>	Effet de la concentration initiales de RC sur le taux de décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène ( $[NZF]=0,1g/L$ , $[H_2O_2]=4mL$ , $T=20-25^{\circ}C$ , temps de contact =60 minutes).	<b>67</b>
<b>IV.13</b>	Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration initiales de RC ( $[NZF]=0,1g/L$ , $[H_2O_2]=4mL$ , $T=20-25^{\circ}C$ , temps de contact =60 minutes).	<b>68</b>
<b>IV.14</b>	Evolution temporelle de la concentration réduite en RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentrations massiques de NZF ( $[RC]=20mg/L$ , $[H_2O_2]=4mL$ , $T=20-25^{\circ}C$ , temps de contact =60 minutes).	<b>70</b>
<b>IV.15</b>	Effet de la concentration massiques de NZF sur le taux de décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène ( $[RC]=20 mg/L$ , $[H_2O_2]=4mL$ , $T=20-25^{\circ}C$ , temps de contact =60 minutes).	<b>71</b>
<b>IV.16</b>	Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration massique de NZF ( $[RC]=20 mg/L$ , $[H_2O_2]=4mL$ , $T=20-25^{\circ}C$ , temps de contact =60 minutes).	<b>72</b>
<b>A.1</b>	Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique	<b>78</b>

# SOMMAIRE

Introduction générale	01
<i>Chapitre I : Procédés d'oxydation avancés</i>	
I.1 Procédés d'oxydation avancés (POA)	03
I.1.1 Les procédés non photochimiques	06
I.1.1.1 Les procédés d'oxydation en phase homogène	06
I.1.1.2 Les procédés d'oxydation de nature physique	07
I.1.1.3 Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques	07
I.1.2 Les procédés photochimiques	07
I.1.2.1 La photocatalyse hétérogène	08
I.1.2.2 La réaction de photo-Fenton	09
I.1.2.3 La sonophotocatalyse	09
I.1.3 Réactivité du radical (HO <sup>•</sup> )	09
I.1.4 Mécanisme d'oxydation par le radical hydroxyle	12
I.1.5 Les radicaux peroxyde (ROO <sup>•</sup> ) et hydroperoxyde (HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> )	12
I.1.6 Les radicaux peroxydes (ROO <sup>•</sup> )	12
I.1.7 Les radicaux hydroperoxyde (HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> ) et superoxyde (O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> )	13
I.2 La photocatalyse hétérogène : Généralités	13
I.2.1 Définition	13
I.2.2 Historique	14
I.2.3 Principe de la photocatalyse hétérogène	17
I.2.4 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites	20
I.2.4.1 Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline	20
I.2.4.2 Piégeage des trous par un donneur d'électron	20
I.2.4.3 Piégeage des électrons par un accepteur	20
I.3 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène	21
I.4 Applications de la photocatalyse	23
<i>Chapitre II : Généralités sur les oxydes</i>	
II.1 Introduction	33
II.2 Définition	33
II.2.1. Classification chimique des oxydes	33
II.2.1.1. Les oxydes non-métaux	33
II.2.1.2. Les oxydes métalliques	34
II.2.1.3 Les oxydes basiques	34

II.2.1.4. Les oxydes acides	34
II.2.1.5 Les oxydes salins	34
II.2.1.6. Les oxydes indifférents	34
II.2.1.7 Les sous oxydes	34
II.2.1.8 Les peroxydes	34
II.3 Classification structurale des oxydes	35
II.3.1 Les oxydes mixtes de type ferrites	35
II.3.2 Les oxydes mixtes de type pérovskites	36
II.3.3 Les oxydes mixtes de type pyrochlores	37
<b><i>Chapitre III : Méthode et technique expérimentale</i></b>	
III.1 Introduction	40
III.2 Caractérisation	40
<b>III.2.1 Diffraction des Rayons X</b>	40
III.2.2 Microscopie électronique à balayage	41
III.2.2.1 Principe	41
III.2.3 Spectroscopie UV-visible	43
III.2.4 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier	43
III.3 Tests d'oxydation hétérogène	44
III.3.1 Substrat	44
III.4 Matériels	45
III.4.1 L'agitateur magnétique	45
III.4.2 pH métrie	46
III.4.3 Analyse par spectrophotométrie UV/visible	46
III.4.4 Centrifugeuse	47
III.4.5 Calcination	48
III.5 Méthodes expérimentales	48
III.5.1 Préparation d'une solution mère de RC	48
III.5.1.1 Courbe d'étalonnage	48
III.5.1.2 Cinétique d'oxydation hétérogène	49
III.5.1.3 Modélisation	49
<b><i>Chapitre IV : Résultats et discussions</i></b>	
IV.1 Elaboration du composé $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF)	52
<b>IV.2 Caractérisation du composé NZF</b>	53
<b>IV.2.1 Analyse par DRX</b>	53
IV.2.2 Analyse par MEB	55
<b>IV.2.3 Analyse par IRTF</b>	55
IV.3 Etude paramétrique de l'oxydation hétérogène de RC par NZF	58
IV.3.1 Courbe d'étalonnage	58
IV.3.2 Effet du pH sur le spectre d'absorption UV-visible du colorant RC	58
IV.3.3 Effet de $\text{H}_2\text{O}_2$	59

IV.3.4 Effet pH de solution sur l'efficacité d'oxydation hétérogène de NZF	63
IV.3.5 Effet de la concentration initiale du colorant RC	66
IV.3.6 Effet de la concentration massique de NZF	69
Conclusion générale	74
Annexe	77

A teal-colored graphic resembling a scroll, with a vertical strip on the left side and a horizontal strip on the right side, both with rounded ends and a white scroll-like detail. The text is centered within the horizontal strip.

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Les effluents industriels dans la transformation des métaux, de l'industrie de la pâte à papier, du prétraitement ou la teinture de textile et la tannerie, portent un préjudice à notre environnement. Ces composantes actives sont chargées en produits chimiques très toxiques qui sont dans leurs grandes parties récalcitrantes et non biodégradables. La détermination des voies réactionnelles de dégradation de polluants organiques et inorganiques en milieu aqueux par les systèmes oxydants est un objectif de nombreuses équipes de recherche. La prise en conscience citoyenne et politique de l'importance de notre environnement et les progrès des techniques de traitement ont permis l'amélioration de la qualité de nos rejets, mais la mise en place de normes toujours plus sévères entraîne un fort intérêt pour le développement de nouveaux systèmes épuratoires. Le nombre important de textes promulgués montre que l'Algérie est l'un des pays les plus actifs en matière de législation et réglementation relative à la protection de l'environnement et à la conservation de la nature. L'Algérie est dotée d'un décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, obligent tous les industriels à réduire fortement les effluents trop chargés. Ainsi chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques disponibles.

De nouveaux procédés mettant en œuvre des oxydants chimiques ou des procédés d'oxydation avancée (tel que le Fenton) sont donc à l'étude ces dernières années. Ils ont montré des résultats satisfaisants en termes de dégradation de polluants organiques et inorganiques récalcitrantes.

Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton, électro-Fenton, Fenton hétérogène et photo-Fenton hétérogène.

Dans cette étude, la réaction de Fenton hétérogène a été choisie, en raison de sa simplicité, comme procédé d'oxydation avancée susceptible d'être mis en œuvre dans une filière de traitement des eaux usées chargées de colorant.

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre est entièrement consacré à une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée.

Le deuxième chapitre décrit quelques aspects relatifs aux oxydes métalliques choisis dans le cadre de cette étude.

Nous présentons dans le troisième chapitre les techniques de caractérisation utilisées ainsi que la démarche expérimentales suivies durant ce travail.

Le quatrième est consacré à la synthèse du composé de type spinelle  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZF) par la voie sol-gel. La caractérisation structurale et morphologique est présentée. L'étude de la réactivité d'oxydation hétérogène du catalyseur  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , a été réalisée à l'abri de la lumière vis-à-vis de l'élimination en solution aqueuse du colorant rouge Congo (RC), choisi comme polluant modèle, par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction de quatre paramètres expérimentaux : (i) le peroxyde d'hydrogène et (ii) le pH de solution, (iii) la concentration initiale du colorant RC et (iv) la concentration massique de catalyseur NZF.

Pour conclure notre travail, une synthèse des résultats acquis est proposée.



*Partie Bibliographique*



*Chapitre I*



Dans ce chapitre, il sera tout d'abord fait état de quelques généralités de base sur les Procèdes d'Oxydation Avancé (POA). Nous présentons une analyse bibliographique des travaux et les connaissances acquises à ce jour sur ce domaine. Enfin, après en avoir décrites principes fondamentaux, il sera montré le positionnement de l'étude par rapport à l'état de l'art et ainsi que le positionnement du contexte de l'étude et les principales perspectives du recours à un traitement par des systèmes à base d'oxydes mixtes [1, 2].

Nous nous attacherons par la suite à appliquer ce type de traitement à la problématique des eaux usées en mettant à la fois en évidence la faisabilité du procédé et les contraintes auxquelles il faudra alors s'attendre.

### **I.1 Procédés d'oxydation avancés (POA)**

Les procédés d'oxydation avancés (POA) ont été définis pour la première fois par Glaze et al. [3] comme étant des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes, et qui conduisent à la formation en solution et en quantité suffisante d'oxydants très puissants : les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ). Les POA sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

Les POA comportent des procédés homogènes et hétérogènes comme la photocatalyse basée sur les radiations UV, solaires et visibles, l'oxydation anodique, les procédés Fenton, la sonolyse, l'oxydation humide et d'autres procédés moins courants basés sur l'utilisation des rayonnements ionisants avec des faisceaux d'électrons et les micro-ondes. Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés sont la photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), la photocatalyse homogène (photo-Fenton), la photocatalyse solaire [4],  $\text{O}_3/\text{UV}$  [5],  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [6], ainsi que les procédés Fenton [7,8]. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- La diversité de technologies utilisée ;
- L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable ;

- L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ;
- L'utilisation de produits facilement dégradables.

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur. Les POA comportent une large variété de procédés de dégradation. L'ensemble de ces techniques est basé sur la génération in situ du milieu réactionnel des espèces radicalaires libres et très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Ils sont donc capables de réagir non sélectivement sur les composés organiques.

Les radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$  sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques. Contrairement à la molécule d'oxygène appelée oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs.

Le radical hydroxyle possède un électron non apparié, il possède un caractère électrophile [9]. C'est un acide faible, son  $\text{pK}_a$  est égal à 11,9 dans le couple  $\text{HO}^\bullet/\text{O}^-$ , il se trouve sous forme de  $\text{HO}^\bullet$  à pH acide et neutre. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de  $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 188 nm [10]. Les radicaux hydroxyles sont des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres) [11] à cause de leur réactivité très élevée. En effet, le coefficient de diffusion est de l'ordre de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [12]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production car ils ont une forte réactivité sur les composés organiques [13]. En milieu fortement alcalin ( $\text{pH} > 11,9$ ), les radicaux hydroxyles sont convertis en leur base conjuguée  $\text{O}^-$  (Equation I.1).



Les radicaux hydroxyles ont le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor avec un potentiel standard de réduction  $E^\circ (\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/ESH}$  à  $\text{pH}=0$ . Les radicaux hydroxyles présentent de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité. Dans ces deux systèmes la dégradation initiée ou assistée par les irradiations s'est montrée la plus prometteuse. Les oxydants les plus forts connus sont le  $\text{XeF}$  ( $E^\circ = 3.4 \text{ V/ESH}$  à  $\text{pH}=0$ ),  $\text{OF}_2$  ( $E^\circ = 3,29 \text{ V/ESH}$  à  $\text{pH}=0$ ) et éventuellement le  $\text{H}_4\text{RnO}_6$ , mais ces oxydants n'ont pas un intérêt commercial pour le traitement de l'eau en raison de leur extrême réactivité et une toxicité dans leurs formes réduites. Aussi les oxydants à base

d'halogène ne sont pas acceptables en tant qu'oxydant, parce qu'ils ont la possibilité de former des organo-halogénés comme par exemple les trihalométhanes, composés très nocifs. Les oxydants à base de métaux, comme l'ion permanganate ( $\text{MnO}_4^-$ ) et également l'ion bichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ne sont pas souhaitables non plus. Par contre, les oxydants puissants basés sur l'oxygène sans halogène et sans métal sont attractifs pour les traitements des eaux parce qu'ils répondent à certains critères techniques : ils sont simples à manipuler, non corrosifs, et n'induisent pas de pollution secondaire. On peut citer parmi ces oxydants, le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) l'oxygène atomique (O), ozone ( $\text{O}_3$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [14]. Il faut toutefois noter que  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont fortement toxiques pour les microorganismes. Les oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux de surface ou industrielles sont résumés dans le **tableau I.1**.

**Tableau I.1** : Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques

Oxydant	Réaction de réduction	E° (V/ESH)
Fluor	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{HF}$	3,05
	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	2,87
Radical hydroxyle	$^\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Radical anion sulfate	$\text{SO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,60
Ion ferrique	$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	2,20
Ozone	$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	2,07
Ion peroxodisulfate	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,76
Ion permanganate (I)	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,67
ion hydroperoxyl (I)	$\text{HO}_2^\bullet + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,65
Ion permanganate (II)	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
ion hydroperoxyl (II)	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
Ion bichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,36
Chlorure	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
Dioxyde de Manganèse	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
Oxygène	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
Brome	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1,06

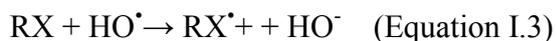
ESH : Electrode standard d'hydrogène

Il existe trois possibilités d'attaque des radicaux hydroxyles sur les composés organiques :

- **Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)** : Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H (Equation I.2) :



- **Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)** : Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles ou hydroxyaryles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau.
- **Transfert d'électrons (oxydoréduction)** : Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité des réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène, il a lieu essentiellement par réaction avec les ions (Equation I.3).



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires  $R^{\bullet}$  ;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires  $R^{\bullet}$  qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

### I.1.1 Les procédés non photochimiques

Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés :

#### I.1.1.1 Les procédés d'oxydation en phase homogène

- **La peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ )** : Dans ce système, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Equation I.4) [15]. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à

savoir la faible solubilité de  $O_3$  et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les  $HO^\bullet$  et le type de polluant[16].



- **La réaction de Fenton** : Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de  $H_2O_2$  catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou « Fenton like ») (Equation I.5) :



### I.1.1.2 Les procédés d'oxydation de nature physique

- **La sonochimie** : Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ( $f > 20$  kHz) (Equation I.6) [17].



- **La radiolyse** : Des espèces  $HO^\bullet$ ,  $H^\bullet$ , sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon- $\gamma$ ) exposé aux solutions à traiter [18]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau ( $H_2O$ ) ou du phénomène d'ionisation (Equation I.7):



### I.1.1.3 Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

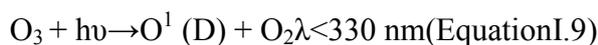
### I.1.2 Les procédés photochimiques

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant ( $H_2O$ ) et/ou d'un additif ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ ) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

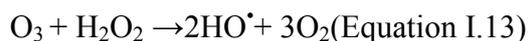
- **La photolyse de  $H_2O_2$  ( $H_2O_2/UV$ )** : Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants contenant  $H_2O_2$  ( $E^\circ = 1.76$  V/ESH à pH = 0) par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, appelée en anglais Vacuum Ultraviolet (VUV). Cela provoque la rupture homolytique de  $H_2O_2$  (Equation I.8). L'avantage du procédé est que  $H_2O_2$  est soluble dans l'eau en toute proportion.



- **La photolyse de l'ozone ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ) :** L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Equation I.9). Sa photolyse en solution aqueuse génère  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equation I.10), qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs que l' $\text{O}_3$ . Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux  $\text{HO}^\bullet$ . L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [19] et reste coûteux.



- **La photo-peroxonation ( $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ) :** Le système  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , s'apparente au procédé  $\text{O}_3/\text{UV}$ , ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur  $\text{H}_2\text{O}_2$  [20]. La photolyse de l'ozone par une radiation UV ( $\lambda=254$  nm) et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equation I.11), qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux  $\text{HO}^\bullet$  (Equation I.12). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est grande, (Equation I.13).



- **La photolyse UV-V de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$ ) :**  $\text{H}_2\text{O}$  absorbe la lumière à  $\leq 190$  nm. L'air absorbant les photons en dessous de 200 nm et le vide étant nécessaire dans les spectrophotomètres pour travailler dans cette région du spectre optique, « l'ultraviolet du vide (UV-V) » est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'ondes [21,22] utilisée pour la photolyse de l'eau (Equation I.14) :



### I.1.2.1 La photocatalyse hétérogène

Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur (appelé photocatalyseur) tel que le  $\text{TiO}_2$ . Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui

migrent à la surface du photo-catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices [23].

### **I.1.2.2 La réaction de photo-Fenton**

L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à un recyclage du Fe (II) et à une production de radicaux plus efficace grâce à la photoréduction du Fe (III) [24, 25, 26].

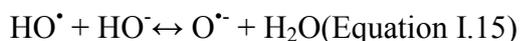
### **I.1.2.3 La sonophotocatalyse**

POA qui implique la combinaison de plusieurs procédés. Dans ce cas, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles [27].

D'un point de vue général, les POA sont très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires...) [28, 29]. Il est en particulier très intéressant d'utiliser ces procédés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (< 5 g/L) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse [30]. Les coûts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le cas POA photochimiques. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts des POA mais les résultats publiés indiquent généralement que le coût total est comparable aux procédés de traitement des eaux déjà communément utilisés à grande échelle [31, 32].

### **I.1.3 Réactivité du radical (HO<sup>•</sup>)**

Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin fort, les radicaux HO<sup>•</sup> existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O<sup>•-</sup> (pKa = 11,9) réagissant plus lentement par attaque nucléophile [33]. Aux pH plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (Equation I.15) :



Le temps de demi-vie des radicaux HO $\cdot$  est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [34]. Les vitesses de réaction entre les radicaux HO $\cdot$  et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de  $10^6$ - $10^{10}$  L mol $^{-1}$  s $^{-1}$  [35].

Le **tableau I.2** répertorie des constantes de vitesse de réaction entre le radical HO $\cdot$  et des composés organiques en milieu aqueux. D'après les valeurs rapportées dans la littérature, la constante de réaction ( $k_{HO\cdot}$ ) est en moyenne 102 fois plus faible pour les composés saturés dérivés du méthane que pour les composés aromatiques **tableau I.3** pour lesquels les radicaux HO $\cdot$  ont plus d'affinité. Les radicaux HO $\cdot$  réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activants (-OH, -CH $_3$ ) que sur ceux substitués par des groupements désactivants (-NO $_2$ , -COOH).

**Tableau I.2:** Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueux sur les composés organiques aliphatiques.

Dérivés du méthane (CH $_x$ R)	$k_{HO\cdot}$ (x 10 $^{-7}$ M $^{-1}$ .s $^{-1}$ )	Dérivés du méthane (CH $_x$ R)	$k_{HO\cdot}$ (x 10 $^{-8}$ M $^{-1}$ .s $^{-1}$ )
Méthane	11	Acide formique	1,3
Méthanol	97	Ion formate	3,2
Méthylamine	420	Acide acétique	0,2
Ion méthylammonium	3,5	Ion acétate	0,85
Diméthyl éther	100	Acide oxalique	0,014
Acétone	11	Ion oxalate	0,077
Acétonitrile	2,2	Acide glycolique	6
Acétamide	19	Ion glycolate	8,6
Ion acétate	9	Acide maléique	>10
Acide acétique	1,6	Ethanol	19
Acétaldéhyde	73	Acéthaldéhyde	73
Dibromométhane	9	1,1,2-trichloroethane	1,3
Dichlorométhane	2,2	1,2-dichloropropane	3,8
Trichlorométhane	5,4		
Tribromométhane	1,3		
Tetrachlorure de carbone	< 2x10 $^6$		

**Tableau I.3:** Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueux sur les composés organiques aromatiques mono- et polysubstitués.

Composés aromatiques monosubstitués	$k_{HO\cdot}$ ( $\times 10^{-9} M^{-1}\cdot s^{-1}$ )	Composés aromatiques polysubstitués	$k_{HO\cdot}$ ( $\times 10^{-9} M^{-1}\cdot s^{-1}$ )
Benzène	7,8	Phthalates	4
Phénol	14	Trichlorobenzène	4
Aniline	15	Dichlorobenzène	5
Anisole	5,4	PCBs	6
Toluène	3	PAHs	1
Ethylbenzène	7,5	Lindane	5,2
Acide benzoïque	4,3	Atrazine	2,6
Ion benzoate	5,9	Simazine	2,8
Benzaldéhyde	4,4	Alachlor	7
Acétophénone	5,9	Carbofurane	7
Nitrobenzène	3,9	Pentachlorophenol	4
Benzamide	3,4	Dinoseb	4
Chlorobenzène	5,5	2,4-D	5

Il est à noter que de nombreux paramètres autres que la densité électronique des molécules sont à prendre en compte pour l'étude de la réactivité:

- la force des liaisons C-H,
- la stabilité du radical naissant,
- les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles)
- les effets stériques.

Par exemple, dans le cas des alcanes, la réactivité est directement liée à la stabilité du radical formé: tertiaire > secondaire > primaire. Atkinson et al. [36] ont montré que selon sa position, le substituant avait un effet antagonique: en position ortho, de par sa forte électronégativité, l'halogène appauvrit la densité électronique du composé alors qu'en position para, son effet stabilisant sur le radical l'emporte et augmente ainsi la réactivité. Dans le cas des composés aromatiques, il est plus difficile de prévoir la réactivité. En effet, HO<sup>•</sup> peut réagir préférentiellement avec les substituants et les facteurs statistiques sont aussi très importants.

#### I.1.4 Mécanisme d'oxydation par le radical hydroxyle

Les réactions du radical HO<sup>•</sup> avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés

[37].

➤ Par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H (Equation I.16):



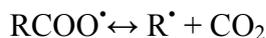
➤ par addition électrophile sur des liaisons  $\pi$  ou des cycles aromatiques (Equation I.17):



➤ par transfert d'électron, cas dans lequel HO<sup>•</sup> est l'accepteur d'électron (Equation I.18):



Dans le cas des anions organiques comme les carboxylates, cette réaction conduit à la formation du radical RCOO<sup>•</sup> qui subit une décarboxylation (Equation I.19) :



### I.1.5 Les radicaux peroxyde (ROO<sup>•</sup>) et hydroperoxyde (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>)

Les radicaux carbo-centrés R<sup>•</sup> libérés lors des premières étapes de l'oxydation par le radical hydroxyle réagissent ensuite rapidement et de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire dissous (constantes de vitesse de l'ordre de 10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

Les radicaux hydroperoxyde HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, peroxyde ROO<sup>•</sup> ou oxyde R-O<sup>•</sup> sont ainsi formés (Equations I.20 et I.21), amorçant une séquence de réactions d'oxydation en chaîne. La minéralisation complète du polluant en dioxyde de carbone, eau, et acides inorganiques si le contaminant contient des hétéroatomes est ainsi possible :



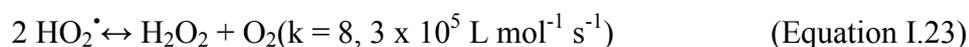
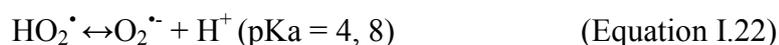
### I.1.6 Les radicaux peroxydes (ROO<sup>•</sup>)

Les radicaux peroxydes ROO<sup>•</sup> ne sont pas très réactifs vis-à-vis des autres composés organiques. Cependant, leur décomposition contribue à la dégradation oxydative

decontaminants en permettant la formation de  $O_2^{\cdot-}$  ou  $HO_2^{\cdot}$ . La décomposition de  $ROO^{\cdot}$  est notamment favorisée lorsque l'aromatation est possible [38].

### I.1.7 Les radicaux hydroperoxyde ( $HO_2^{\cdot}$ ) et superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ )

Les radicaux hydroperoxyde ( $HO_2^{\cdot}$ ) et superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ) constituent un couple acidobasique (Equation I.22). Ils sont formés, entre autres, lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau, de la décomposition de  $ROO^{\cdot}$ , de la réduction électrochimique du dioxygène (électro-Fenton) ou encore par réaction de  $HO^{\cdot}$  avec  $H_2O_2$ . Dans l'eau, la recombinaison des radicaux  $HO_2^{\cdot}$  conduit à la formation de  $H_2O_2$  et d'oxygène (Equation I.23) [39]. La réaction de  $HO_2^{\cdot}$  avec sa base conjuguée (Equation I.24) est encore plus efficace.



A l'instar des radicaux peroxy, les radicaux hydroperoxyde et superoxyde sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des composés organiques que le radical  $HO^{\cdot}$ . L'ion superoxyde n'est pas un bon oxydant en raison de l'instabilité de l'anion peroxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ) résultant. Cependant, ils peuvent réduire  $ROO^{\cdot}$  en  $ROOH$  et l'ion superoxyde possède un pouvoir réducteur suffisamment fort ( $E^\circ(O_2/O_2^{\cdot-}) = -0,28 \text{ V/NHE}$ ) pour permettre la réduction de quinones [40].

## I.2 La photocatalyse hétérogène : Généralités

### I.2.1 Définition

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur. Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont  $HO^{\cdot}$  à fort pouvoir oxydant.

### I.2.2 Historique

La photocatalyse hétérogène est une science pluridisciplinaire qui a évolué étroitement avec les besoins de l'humanité en matière énergétique et d'environnement. La photochimie des semi-conducteurs a commencé en 1839 lorsque le physicien Henri Becquerel a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes de chlorure immergées dans une solution électrolytique lorsque celles-ci étaient exposées à l'irradiation solaire [41]. Trente-huit ans plus tard, W. G. Adams et R. E. Day ont observé un effet similaire en éclairant un échantillon solide en sélénium. Et ce n'est qu'en 1954 que des chercheurs de Bell Telephone laboratories ont fabriqué la première cellule solaire à base de silicium monocristallin ayant un rendement de conversion en puissance de 6 % [42]. Le phénomène de photocatalyse a été découvert aux cours de travaux en photo-électrochimie (conversion de l'énergie solaire) à partir du début du 20<sup>ème</sup> siècle [43]. Le premier rapport connu sur l'activité de semi-conducteurs tels que l'oxyde de titane et l'oxyde de cérium a été publié par Renz en 1921 [44]. Les travaux de Fujishima et Honda au Japon en 1967 sont considérés comme déterminants dans la compréhension du principe de photocatalyse et des propriétés du dioxyde de titane [45]. La photocatalyse est alors essentiellement appliquée aux réactions d'oxydation avancées des composés organiques. Plusieurs applications spécifiques comme la déshydrogénation sélective des alcools [46], ou des amines [47] ont été étudiées. Quatre ans plus tard, Carey et al. [48] réalisèrent la dégradation photocatalytique des molécules organiques, dérivées du biphenyle et du chlorobiphenyle, en présence de  $\text{TiO}_2$ . Elle a aussi été développée dans des approches plus fondamentales telles que l'étude de l'échange isotopique de l'oxygène [49, 50]. Dès le premier choc pétrolier, survenu au début des années 70, les travaux se sont orientés vers la conversion et le stockage de l'énergie solaire comme une alternative aux sources d'énergie d'origines fossiles. Deux axes principaux ont été développés : le premier consiste à produire de l'énergie sous forme chimique (production d'hydrogène); le deuxième consiste à produire de l'électricité à partir de la lumière solaire (le photovoltaïque).

Frank and Bard [51], procédèrent à l'oxydation photocatalytique des anions  $\text{CN}^-$  et  $\text{SO}_3^-$  par les semi-conducteurs  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{WO}_3$ . Elle a été suivie par la photodégradation catalysée par  $\text{TiO}_2$  des composés organiques chlorés par Ollis [52, 53]. Dans la perspective de la dégradation de molécules organiques, la photocatalyse a été développée dans un premier temps en phase aqueuse pour la décontamination des eaux en 1980 [54]. Parallèlement à l'étude de composés organiques de structures très variées, certains auteurs ont étendu le domaine d'investigation aux microorganismes [55]. Avec la prise de

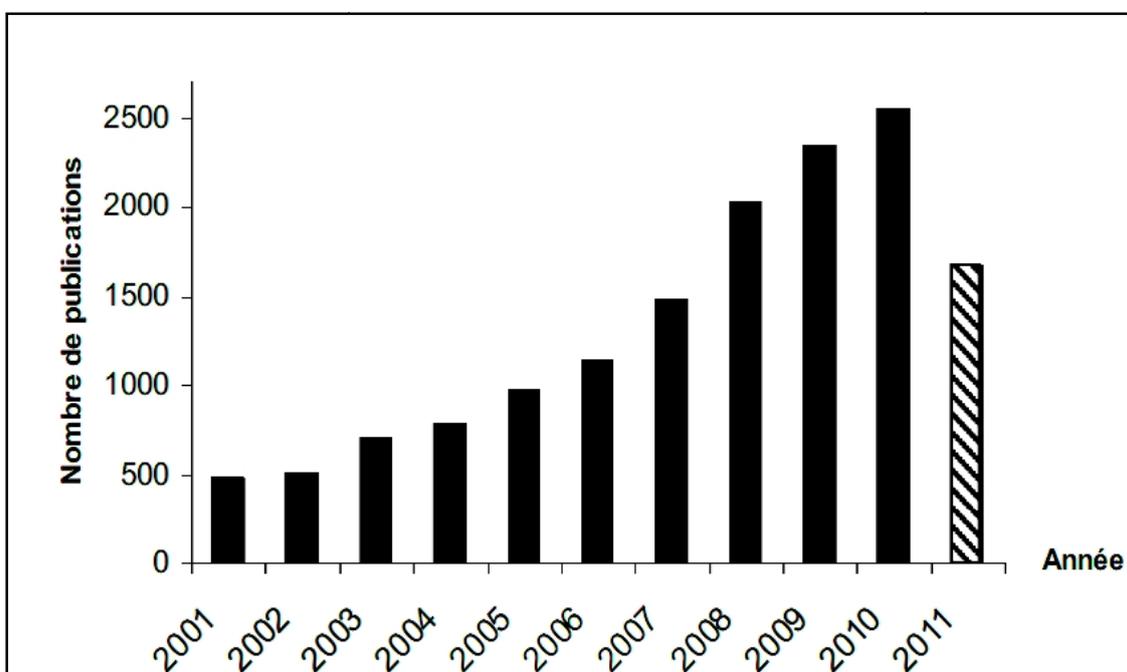
conscience des problèmes d'environnement dans les années 90 et devant la croissance continue de la pollution atmosphérique, une nouvelle application de la photo-électrochimie s'est développée. Les propriétés antibactériennes et autonettoyantes de la technique ont été découvertes. La même année, la photo-dégradation des  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  par  $\text{TiO}_2$  était observée pour la première fois [56]. C'est à partir de 1996 que les études se sont orientées vers photo-dégradation des composés organiques volatils (COVs) sur des semi-conducteurs. Par rapport aux réactions photocatalytiques en solution, les procédés développés en phase gazeuse présentent plusieurs avantages :

- la diffusion des réactifs et des produits est favorisée,
- les espèces capturant les électrons, présentes parfois en solution telles que  $\text{Cl}^-$ , n'interfèrent pas ;  $\text{O}_2$  ne constitue pas une espèce électro-acceptrice limitant la réaction photocatalytique et est, au contraire une source d'espèces oxydantes ;
- la quantité de photons absorbés par l'air est négligeable. Ainsi, la photocatalyse en phase gazeuse a rapidement trouvé son application dans le domaine de la purification et de la désodorisation de l'air intérieur.

La photocatalyse en phase gazeuse a rapidement trouvé son application dans le domaine de la purification et de la désodorisation de l'air intérieur. Les années 90 ont vu aussi apparaître une nouvelle génération de cellules solaires nanocristallines mises au point par Grätzel et al [57]. Son principe de fonctionnement est aussi simple qu'efficace. C'est l'une des idées les plus innovantes survenues ces trente dernières années. Elle utilise comme principe la micro-injection d'électrons dans du  $\text{TiO}_2$  mésoporeux par un photosensibilisateur adsorbé à sa surface. L'ensemble fonctionnant comme une photoanode reliée à une cathode en verre conducteur dans un électrolyte aqueux approprié. Ainsi, un brillant essor de la photocatalyse en  $\text{TiO}_2$  a été suivi par quelques notables développements, notamment, le  $\text{TiO}_2$  dopé aux ions métalliques (1994), des films  $\text{TiO}_2$  superhydrophobes (1997), le  $\text{TiO}_2$  dopé aux anions (2001), et les couches minces de  $\text{TiO}_2$  sensible à la lumière visible pour la dépollution des eaux à l'échelle macroscopique (2006) [58]. De même, afin d'améliorer la performance du système de traitement, des travaux cherchent à coupler l'oxydation photocatalytique à d'autres techniques de traitement comme l'adsorption [59, 60], le plasma froid [61] ou le traitement biologique, dans le cas de l'eau [62].

Pendant la dernière décennie, les POA ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique. Actuellement encore, un des facteurs illustrant l'activité liée à une

recherche spécifique est le nombre de publications et de brevets édités par année traitant des POA est en forte croissance et augmentent de façon exponentielle. Une extraction depuis la base de données bibliographiques ISI Web Of Knowledge du nombre de publications dont le titre contient la troncature photocatal\* permet d'apprécier à travers la **figure I.1**, cette multiplication de travaux dans ce domaine depuis les dix dernières années. Un simple produit en croix permet notamment pour l'année 2011 de donner une estimation d'environ 3 000 publications répondant à ce critère de recherche bibliographique. A noter enfin que près du double de références est obtenu chaque année si cette même troncature apparaît dans le sujet de la publication et non seulement dans son titre.



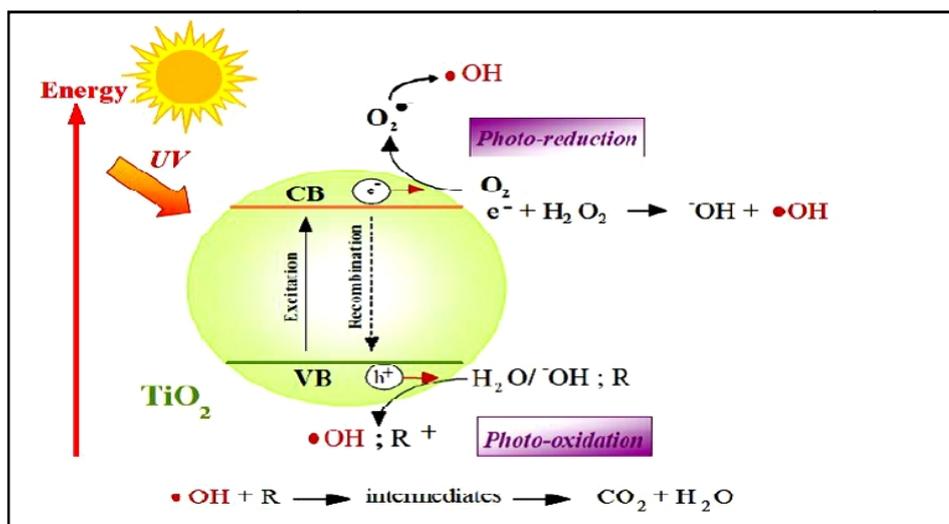
**Figure I.1 :** Evolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la troncature photocatal\* (au 25 août 2011 - ISI Web of Knowledge)

### I.2.3 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé catalytique hétérogène. La notion de catalyse indique que la technique permet d'accélérer une réaction thermodynamiquement possible par l'abaissement de son énergie d'activation. Pour cela, une substance catalytique est

utilisée. Elle prend part à la réaction et est régénérée en fin de réaction. Elle est donc théoriquement utilisable à l'infini. La notion d'hétérogénéité indique que la substance catalytique et les réactifs forment plusieurs phases. En photocatalyse, la substance catalytique est solide et les réactifs liquides ou gazeux.

La photocatalyse hétérogène se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au catalyseur solide ou photocatalyseur pour qu'il devienne actif. La particularité principale d'un semi-conducteur photocatalyseur est de présenter un saut énergétique, appelé aussi transition interdite (ou gap), entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). L'absorption d'un photon d'énergie au moins égale à ce gap entraîne l'occupation par un électron d'une orbitale vacante de la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. L'électron ( $e^-_{BC}$ ) et le trou ( $h^+_{BV}$ ) ainsi formés vont pouvoir réagir avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur pour donner des espèces radicalaires : il s'agit de réactions d'oxydo-réduction gouvernées par les potentiels redox des réactifs adsorbés et par la position des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur **figure I.2**.

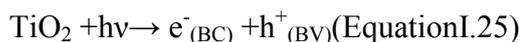


**Figure I.2 :** Mécanisme de photo-excitation d'un semi-conducteur par l'irradiation UV.

Le gap énergétique est donc à la base du processus de photocatalyse, sa largeur déterminant la longueur d'onde à partir de laquelle le semi-conducteur est actif. L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur. Pour le TiO<sub>2</sub> par exemple, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,2 eV, cela impose un rayonnement tel que  $\lambda \leq 400$  nm. La photocatalyse peut donc se

décomposer en deux phénomènes qui interviennent simultanément : l'activation du photocatalyseur et la réaction catalysée. Sous l'effet d'une irradiation UV dont l'énergie des photons ( $E_{hv}$ ) est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence (BV) et de conduction (CB). L'activation du photocatalyseur se déroule en trois étapes :

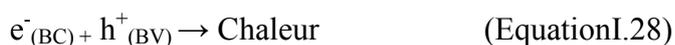
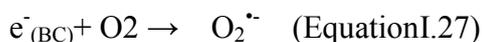
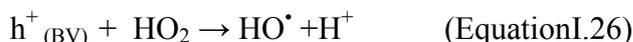
- Absorption des photons par le semi-conducteur photocatalyseur ,
- Création de paires électron ( $e^-_{BC}$ )/trou ( $h^+_{BV}$ ) photoinduites dans le photocatalyseur (Equation I.25),



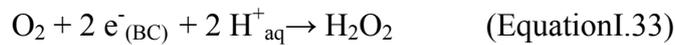
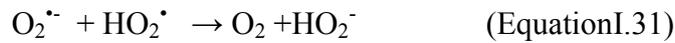
- Migration des paires électrons ( $e^-_{BC}$ )/trou ( $h^+_{BV}$ ) vers la surface du photocatalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface.

La réaction catalysée se déroule en cinq étapes :

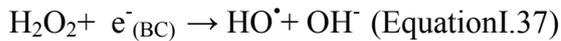
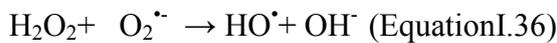
- Transfert des réactifs de la phase fluide (gaz ou liquide) au solide,
- Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur,
- Réaction en phase adsorbée soit par transfert électronique entre les réactifs et les paires électrons ( $e^-_{BC}$ )/trou ( $h^+_{BV}$ ) (réactions d'oxydoréduction), soit entre les réactifs et des radicaux formés eux-mêmes par transfert électronique (réactions radicalaires). Les entités ainsi formées peuvent ensuite réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e., oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e., réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées. Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes (Equations I.26- I.28)[63,64]



La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère les  $\text{HO}^\bullet$  à partir des groupes  $\text{OH}^-$  présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes (Equations I.29-I.34):



Le radical  $\text{HO}^{\cdot}$  peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré (Equations I.35-I.37), [65]:



Les entités  $\text{e}^-_{\text{CB}}$  et  $\text{h}^+_{\text{VB}}$  peuvent toutes deux contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur, car leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder respectivement de nombreuses molécules organiques : entre +0,5 et -1,5V/ENH, et entre +1 et 3,5 V/ENH, respectivement [66]. En outre, ils participent à la formation de radicaux dans le milieu. Ainsi, les trous peuvent réagir avec des ions hydroxydes ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxyles, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par des molécules d'oxygène pour générer des radicaux ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ou du peroxyde d'hydrogène en présence ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) de protons ainsi formés jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats en solution [67]. En fait, en vue d'une minéralisation, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont  $\text{h}^+_{\text{VB}}$  et  $\text{HO}^{\cdot}$

- Désorption des produits de réaction.
- Transfert des produits dans la phase fluide.

#### I.2.4 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire ( $\text{e}^-_{\text{BC}}$ ,  $\text{h}^+_{\text{VB}}$ ) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semiconducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie. Étant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée

le plus efficacement possible. Le piégeage des électrons et/ou les trous rend la photo-catalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée [68] (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous). La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

#### I.2.4.1 Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline

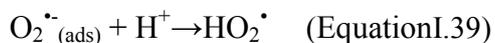
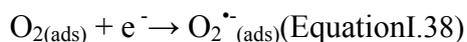
Les irrégularités du réseau cristallin situées à la surface et dans la masse du photocatalyseur sont associées à des états électroniques dont l'énergie diffère de ceux du semiconducteur. Le niveau d'énergie des états étant situé dans la bande interdite du semiconducteur, ces états constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet d'éviter la recombinaison [69]. Les défauts de la structure cristalline sont approximativement au nombre de  $10^{18}$  par  $\text{cm}^3$  dans les semi-conducteurs commerciaux. La nature et le nombre de sites défectueux est un paramètre difficilement contrôlable qui dépend grandement de la méthode de synthèse du matériau.

#### I.2.4.2 Piégeage des trous par un donneur d'électron

Dans le cas du piégeage des trous, la recombinaison étant réduite, l'électron peut alors être transféré. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons (triéthylamine, hydroquinone,  $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorbés à la surface du photocatalyseur [70]. Dans le cas de l'oxydation de  $\text{H}_2\text{O}$ , il y a formation de  $\text{HOH}^{+\bullet}$  qui se fragmente rapidement pour donner un radical  $\text{HO}^\bullet$  et un proton [71].

#### I.2.4.3 Piégeage des électrons par un accepteur

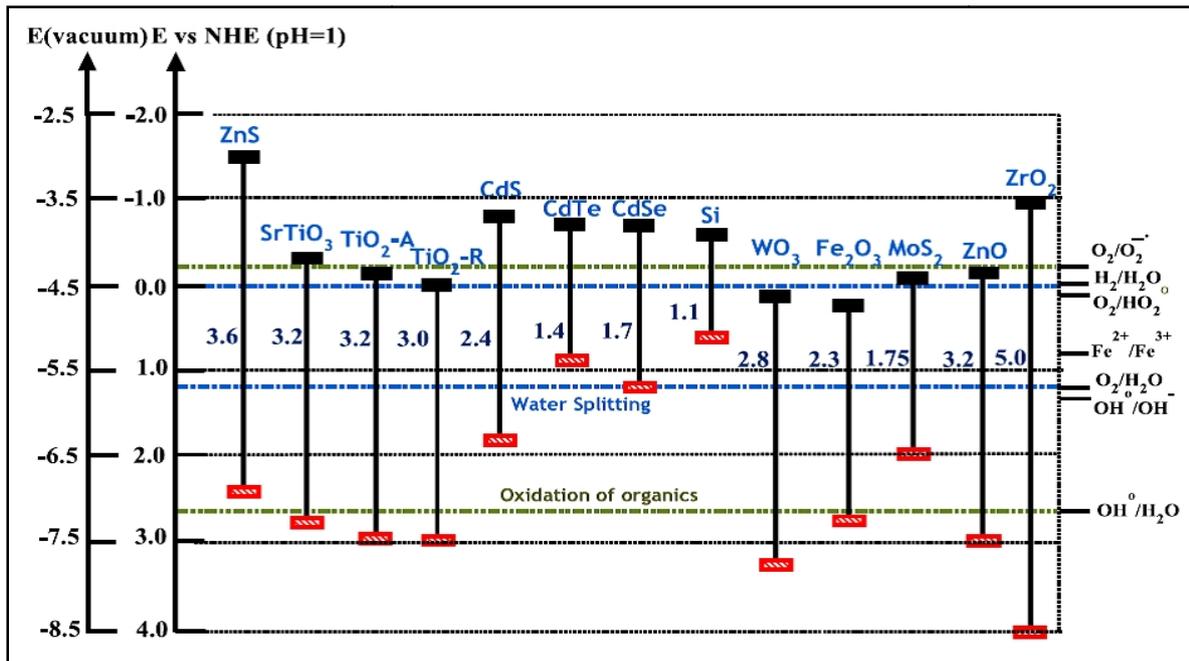
Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , le potentiel rédox de la bande de conduction est très proche du potentiel de réduction de l'oxygène [72]. C'est pour cette raison que l'oxygène sert de piège à électrons dans de nombreuses réactions photocatalytiques. L'anion superoxyde et le radical hydroperoxyde sont formés (Equations I.38 et I.39)



L'activité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs, dépend d'une part des propriétés propres au matériau : (i) structure cristalline, (ii) surface spécifique, (iii) taille des particules, (iv) porosité, (v) acido-basicité de sa surface et (vi) taux de recouvrement de sa surface par l'eau ou les radicaux hydroxyles [73]; et d'autre part de paramètres relatifs aux conditions expérimentales : (i) masse de catalyseur, (ii) longueur d'onde d'irradiation, (iii) concentrations initiales des réactants, (iv) température du système, (v) intensité de l'irradiation, (vi) pression partielle d'oxygène, (vii) teneur en eau du milieu réactionnel pour les réactions en phase gazeuse [63] et (viii) la conception du photo-réacteur.

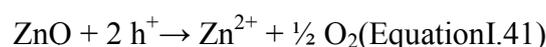
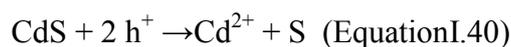
### I.3 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et la non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur. Les semi-conducteurs doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence. Les oxydes des métaux de transition, des semi-conducteurs  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{MoO}_3$ , et des calcogènes  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{PbS}$  et  $\text{HgS}$  absorbent des rayonnements lumineux d'énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont semi-conducteurs, ils sont capables de restituer l'énergie sous forme de paires électron ( $e^-_{\text{BV}}$ )/trou ( $h^+_{\text{BC}}$ ). L'efficacité de ces oxydes de transition vis-à-vis d'un grand nombre de réactions chimiques a déjà été testée [74-79]. Toutefois, en fonction des recommandations thermodynamiques, les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) du semi-conducteur photocatalyseur doivent être positionnées de telle façon que, les potentiels d'oxydation du radical hydroxyle ( $E_0(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}) = +2,8\text{V/ENH}$ ) et de réduction du radical superoxyde ( $E_0(\text{O}_2/\text{O}_2\cdot^-) = -0,28\text{V/ENH}$ ), se situent bien à l'intérieur de la largeur de bande interdite. En d'autres termes, le potentiel redox de trou BV doit être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyles et que celui des électrons BC doit être suffisamment négatif pour générer des radicaux superoxydes. Sur la **figure. I.3** sont représentés les potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs et les potentiels redox decouples.

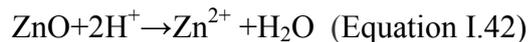


**Figure I.3 :** Potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs à pH 1 et les potentiels redox découplés.

Des études pour l'application solaire s'intéressent malgré tout aux calcogènes (CdS, CdSe) car ils possèdent de faibles bandes interdites. Malheureusement, ils se corrodent facilement même si l'ajout de sulfures et sulfites réduit en partie ce phénomène. De plus, le relargage d'ions toxiques tels que  $Cd^{2+}$  en solution rend CdS inutilisable à des fins dépolluantes [80]. De même, l'hématite,  $\alpha-Fe_2O_3$ , qui possède une bande de valence très oxydante (2,3 eV) et une bande de conduction à grand pouvoir réducteur (0V) [81] et l'oxyde de zinc, ZnO, très similaire au dioxyde de titane par la position de ses bandes électroniques, pourraient être des photocatalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible. Néanmoins, ils sont beaucoup moins stables à court terme vis-à-vis la photocorrosion chimique. En effet, ZnO et CdS ont un seul état d'oxydation stable (+2), et sont donc sujets à la décomposition par des trous  $h^+_{VB}$ , selon les réactions suivantes (Equations I.40 et I.41) [82].



Par ailleurs, ZnO peut subir une dissolution acide donnant lieu  $Zn(OH)_2$  à la surface, ce qui conduit à l'adsorption du matériau (Equation I.42) [83]:



Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) existe sous sept variétés cristallines : l'anatase, labrookite, le rutile, la forme  $\text{TiO}_2$ -II, la forme hollandite, la forme ramsdellite et la forme  $\text{TiO}_2$ -B. Il est présent dans la nature combiné à d'autres oxydes sous une forme rhomboédrique, la brookite, est une forme instable et difficilement isolable de  $\text{TiO}_2$ , et sous deux formes tétraogonales : le rutile et l'anatase, forme métastable, qui se transforme en rutile à haute température ( $600^\circ\text{C}$ ). Les formes  $\text{TiO}_2$ -B, ramsdellite, hollandite et  $\text{TiO}_2$ -II sont obtenues uniquement par hydrolyse de tétratitanate de potassium ou par voie hydrothermale sous haute pression. L'anatase est la forme cristalline la plus active en photocatalyse des formes précédentes. La largeur de la bande interdite (band gap) est de : 3,02 eV pour le rutile et de 3,2 eV pour l'anatase. Sous l'effet de l'irradiation, le  $\text{TiO}_2$  peut absorber les rayonnements UV par des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm pour l'anatase et à 400 nm pour le rutile. En effet, la position de BC de l'anatase est plus négative par rapport au rutile, ce qui lui confère un potentiel de réduction plus élevée. D'autres critères tels que le faible coût, disponibilité sur le marché, facilité de synthèse, moindre toxicité par rapport à d'autres oxydes font que  $\text{TiO}_2$  est un photocatalyseur de choix pour des réactions de dégradation photocatalytique.

#### I.4 Applications de la photocatalyse

L'objet de ce paragraphe n'est pas d'en faire une liste exhaustive mais simplement de donner une idée des nombreuses perspectives qu'offre ce procédé photocatalytique. Le champ d'action de la photocatalyse est très étendu et ses implications très nombreuses dans les applications grand public et industrielles. Citons notamment :

**La dépollution** : Depuis la publication des travaux de Fujishima et Honda en 1972 [45], plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène en utilisant un photocatalyseur bifonctionnel du type Pt/ $\text{TiO}_2$  [84,85]. Un des enjeux actuels dans cette production d'hydrogène, est finalement d'utiliser le rayonnement solaire en utilisant un photocatalyseur capable d'absorber les photons émis dans le Visible [86,87]. L'utilisation du rayonnement solaire fait par ailleurs parti des grands axes de recherche en photocatalyse notamment dans les processus de potabilisation de l'eau et de décontamination [88]. En effet, le procédé qui a largement fait ses preuves dans l'élimination de la contamination bactérienne en irradiation artificielle [89], promet des perspectives particulièrement intéressantes en utilisant le soleil comme source naturelle et gratuite

derayonnement, notamment pour les pays dans lesquels 4500 à 5000 enfants meurent chaque jour du manque d'accès à l'eau potable [90]. La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte. Les procédés d'oxydation sont les plus courants pour fonctionnaliser certains réactifs notamment les alcanes et leurs produits d'oxydation [85]. Cependant, sous certaines conditions (absence d'oxygène, source de proton, *etc.*) mais tout de même dans une moindre mesure, il est également possible de réaliser des réactions de réduction. Mahdavi et al. ont ainsi mis en œuvre la réduction de la nitrocoumarine en aminocoumarine par photocatalyse dans l'éthanol [91]. Certains auteurs ont même proposé la réduction du CO<sub>2</sub> en contact avec la vapeur d'eau en hydrocarbures gazeux. Tan et al. [92] ont mis en évidence qu'en utilisant des grains de TiO<sub>2</sub> et un rayonnement UV-C (254 nm) il était alors possible de produire du méthane à pression et température ambiantes. Enfin, on ne peut parler des applications de la photocatalyse sans évoquer le cas de la dégradation des polluants de l'air et de l'eau. Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent.

**La décontamination au niveau biologique :** Il s'agit, comme pour la dépollution au niveau chimique, d'un des domaines de la photocatalyse auquel est consacré un nombre de travaux sans cesse croissant du fait des nombreuses possibilités d'applications. Comme mentionné précédemment, la photocatalyse présente l'intérêt de pouvoir assurer un traitement continu, en présence humaine, sans apports chimiques et quasiment sans dangers. Cela concerne le traitement de l'air, de l'eau, mais aussi celui des surfaces (sols et murs) et celui des emballages à contact alimentaire [92]. Par ailleurs, la décontamination par photocatalyse a été largement plus approfondie et ses mécanismes plus étudiés dans le domaine du traitement de l'eau et des surfaces. On note à ce sujet une forte contradiction entre les nombreux dispositifs de décontamination commercialisés pour le traitement de l'air et le manque d'information, voir les lacunes de connaissances et de compétences en amont. En effet, on assiste dans certains cas à une démarche de commercialisation plutôt opportuniste qu'à une démarche normale d'étude, d'optimisation et de développement souvent médiocres des dispositifs que l'on trouve sur le marché.

**Les matériaux autonettoyants :** Cette application concerne principalement le verre [84], les ciments [93] et les peintures [94]. Dans cette optique, de plus en plus de travaux

abordent le développement de plastiques autonettoyants destinés à être utilisés à l'extérieur (utilisation de la lumière solaire)

**Les traitements antibuée :** Les propriétés superhydrophiles de certains photocatalyseurs illuminés ( $E_{\lambda} > E_{\text{gap}}$ ) font que la buée ne se maintient pas à leur surface sous forme de gouttelettes, mais s'étale immédiatement sous forme de film transparent par modification de l'angle de contact [87].

**Références bibliographiques**

- [1] M.A. Oturan, J. Pinson, J. Bizot, D., Deprez. Terlain B., Reaction of inflammationinhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals. *J. Electroanal. Chem.*, 334 (1992) 103-109.
- [2] M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trevin. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of anorganic micropollutant, pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 96-102.
- [3] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9 (1987) 335-352.
- [4] D. Robert, S. Malato. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *ci. Total. Environ.*, 291 (2002) 85-97.
- [5] K. Choi, S. Ghosh, J. Lim, C. M. Lee. Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O<sub>3</sub> and ECR plasma. *Appl. Surf. Sci.*, 206 (2003) 355-364.
- [6] S.G. Schrank, J.N. Ribeiro dos Santos, D. Santos Souza, E.E. Santos Souza. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. *J. Photochem. Photobio A: Chem.*, 186 (2007) 125-129.
- [7] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.J. Aaron. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". *Chemosphere*, 73 (2008) 1550-1556.
- [8] A. A. Kesraoui, N. Bellakhal, N. Oturan, M. Dachraoui, M.A. Oturan. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. *Desalination*, 250 (2010) 450-455.
- [9] M. Henze, P. Harremoes, J. la Cour Jansen, E. Arvin. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany, (2002).
- [10] G.V. Buxton, C.L. Grennstock, W.P. Helman, A.B. Ross. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 17 (1988) 513-886.

- [11] E. G. Janzen, Y. Kotake, R.D. Hinton. Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN type spin traps. *Free Radic. Biol. Med.*, 12 (1992) 169-173.
- [12] L.M. Dorfman, G.E. Adams. Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat Bur. Stand., (USA)* 46 (1973).
- [13] E.J. Land, M. Ebert. Pulse radiolysis of aqueous phenol. *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1181-1190.
- [14] E. Brillas, I. Sires, M.A. Oturan. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.*, 109 (2009) 6570–6631.
- [15] J. Staehelin, J. Hoigné. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. and Technol.*, 16, (1982) 676-680.
- [16] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mat.*, 92 (2000) 33-50.
- [17] A. Henglein. Sonochemistry-historical developments and modern aspects. *Ultrasonics*, 25 (1987) 6-16.
- [18] N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube. Removal of hydroxylamine by processes generating HO<sup>•</sup> radicals in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 129 (1999) 105-110.
- [19] R. Sauleda, E. Brillas. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup> and UVA light. *Applied Catalysis Environmental B*, 29 (2001) 135-145.
- [20] G.R. Peyton, W.H. Glaze. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation, Part 3. Photolysis of aqueous ozone, mechanism of photolytic ozonation. *Environ. Sci. Technol.*, 22, (1988) 761-767.
- [21] J.C. Boyce. Spectroscopy in the vacuum ultraviolet. *Revs. Mod. Phys.*, 13 (1941) 1- 57.
- [22] J.A.R. Samson. *Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, (1967).
- [23] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.
- [24] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovo, M.R.A. da Silva, R.D. Villa, M.C. de Oliveira. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Quimica Nova*, 30 (2007) 400-408.

- [25] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay. Advanced oxidation processes for organiccontaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.*, 37 (2007) 273-275.
- [26] R. Bauer, H. Fallmann. The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficientwastewater treatment method. *Research on chemical intermediates*, 2 (1997) 341-354.
- [27] C.G. Joseph, G.L. Puma, A. Bono, K..D. Krishnaiah. Sonophotocatalysis inadvancedoxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 583-589.
- [28] S. Parsons. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. (Ed.)IWA, London, (2004).
- [29] F. Luck, M. Djafer, N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, B. Legube. Destsruction ofpollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. *Wat. Sci.Technol.*, 35 (1997, 287-292.
- [30] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi. Wet air oxidation. *Ind. Eng Chem. Res.*, 34,(1995), 2-48.
- [31] S.B. Garland. An evaluation of the use of a combination of ozone, ultraviolet radiation, and hydrogen peroxide to remove chlorinated hydrocarbons from groundwater at the department of Energy. Kansas City Plant, Natl., Tech. Inform. Ser., U.S., Dept. of Commerce, DE89-011567, (1989).
- [32] A. Hirvonen, T. Tuhkanen, M. Ettala, S. Korhonen, P. Kallioski. Evaluation of a fieldscale UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation system for the purification of groundwater contaminated by PCE. *Environ. Technol.*, 19 (1998) 821-828.
- [33] G.U. Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sup>•</sup>) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data*, 17, 2, (1988), 513-759.
- [34] E. J Land, M. Ebert, Pulse radiolysis studies of aqueous phenol: Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl, *Trans. Faraday Soc.*, (1967), 63, 1181- 1190.
- [35] A.B Ross, A. Farhataziz, Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Natl. Stand. Ref. Data Ser.,USA Natl. Bur. Stand.*, 59 (1977) 1-22.
- [36] R. Atkinson, Kinetics and Mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, American Institute of Physics, New York, (1989).

- [37] C. Von Sonntag, H.P. Schuchmann, Peroxyl radicals in aqueous solution. In Peroxyl radicals, ed., J. Wiley and Sons, New York, (1997) 173-234.
- [38] C. Von Sonntag, H.P. Scuchmann. Elucidation of peroxy radicals reactions in aqueous solution with radiation chemistry technology. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1229-1253.
- [39] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross. Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref data*, 14 (1985) 1041-1100.
- [40] D.T. Sawyer, J.S. Valentine. How super is superoxide. *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 393- 400.
- [41] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák. Principles of electrochemistry. 2<sup>ème</sup> édition, Edit. J. Wiley and Sons, (1993).
- [42] M.A.Green, K.Emry, D.L.King, S.Igari, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 11 (2003), 347.
- [43] A. Mills, S., Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997)1-35.
- [44] J. Peral, X. Domènech, D.F. Ollis. Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 70 (1997) 117.
- [45] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (1972) 37.
- [46] F.H. Hussein, G. Pattenden, R. Rudham, J.J. Russell. Photo-oxidation of alcohols catalysed by platinised titanium dioxide. *Tetrahedron Letters*, 25 (1984) 3363-3364.
- [47] S. Nishimoto, B. Ohtani, T. Yoshikawa, T. Kagiya. Photocatalytic conversion of primary amines to secondary amines and cyclization of polymethylene- $\alpha,\omega$ -diamines by an aqueous suspension of titanium(IV) oxide/platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 105 (2002) 7180-7182.
- [48] J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16 (1976) 697-701.
- [49] H. Courbon, M. Formenti, P. Pichat. Study of oxygen isotopic exchange over ultraviolet irradiated anatase samples and comparison with the photooxidation of isobutane into acetone. *The Journal of Physical Chemistry*, 81 (2002) 550-554.

- [50] H. Courbon, J.M. Herrmann, P. Pichat. Effect of platinum deposits on oxygen adsorption and oxygen isotope exchange over variously pretreated, ultravioletilluminated powder titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (2002) 5210-5214.
- [51] S.N. Frank , A.J. Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.*, 81(1977)1484–1488.
- [52] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Sciences & Technology*. 25 (1991)1522-1529.
- [53] C.Y. Hsiao, C.L. Lee, D.F.Ollis. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), and carbon tetrachloride ( $\text{CCl}_4$ ) with illuminated  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. *J. Catal.*, 82 (1983) 418–423.
- [54] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, 17 (1993)7-20.
- [55] A.G. Rincón, C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer. Interaction between *E. coli* inactivation and DBP-precursors -- dihydroxybenzene isomers -- in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139 (2001) 233-241.
- [56] M. Anpo, T. Nomura, Y. Shioya, M. Che, D. Murphy, E. Giamello. De-NO<sub>x</sub>-ING Photocatalysis - Excited States of Copper Ions Anchored onto Zeolite and Their Role in Photocatalytic Decomposition of no at 275 K, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, (1993) 2155.
- [57] B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [58] Kitano M, Matsuoka M, Ueshima M, Anpo M *Appl Catal A: Gen* 325 (2007) 1–14.
- [59] A.T. Hodgson, H. Destailats, T. Hotchi, W.J. Fisk. Evaluation of a Combined Ultraviolet Photocatalytic Oxidation (UVPCO)/Chemisorbent Air Cleaner for Indoor Air Applications. Lawrence Berkeley National Laboratory, (2007) 62202.
- [60] W-K. Jo, C.-H., Yang. Feasibility of a tandem photocatalytic oxidationadsorption system for removal of monoaromatic compounds at concentrations in the sub-ppm-range. *Chemosphere*, 77(2009) 236-241.
- [61] F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, C. Guillard, A Rousseau. Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84( 2008) 813.

- [62] L.F. Gonzalez, V. Sarria, O.F. Sanchez. Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO<sub>2</sub>/UV. *Bioresource Technology*, 101(2010) 3493-3499.
- [63] J. M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129
- [64] S. Wen, J. Zhao, G. Sheng, J. Fu, P. Peng. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces. *Chemosphere*, 46 (2002) 871-877.
- [65] Z. Hua, Z. Manping, X. Zongfeng, G. Low. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos. *Water Research*, 29 (1995) 2681-2688.
- [66] M. R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environment applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [67] S. Wen, J. Zhao, G. Sheng, J. Fu, P. Peng. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces. *Chemosphere*, 46 (2002) 871-877.
- [68] Y. Nosaka, M.A. Fox. Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *J. Phys. Chem.*, 92(1988) 1893-1897.
- [69] M. Archer, N. Nozick, Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion, Imperial college press, 3( 2008).
- [70] T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida. Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols. *J. Chem. Communic.*, (1989) 831-832.
- [71] D.F Ollis, H. AL-Ekabi. Photocatalytic treatment of water and air. Elsevier, Amsterdam, (1993)117.
- [72] H. Gerischer, A. Heller. Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO<sub>2</sub> particles by sunlight in aerated water. *J. Electrochemical Soc.*, 139 (1992) 113-118.
- [73] C. Wu, Y. Yue, X. Den, W Hua, Z. Gao. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*, 93-95(2004) 863-869.
- [74] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [75] K. Rajeshwar, N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan. Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance. *Chemistry of Materials*, 13(2001) 2765-2782.

- [76] S. Biswas, M.F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, A. Fujishima. Influence of Cd/S ratio on photocatalytic activity of high-vacuum-annealed CdS–TiO<sub>2</sub> thin film. *Physica status solidi (a)*, 205 (2008) 2028.
- [77] A. Fujishima, X. Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 750.
- [78] D. Li, H. Haneda. Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO and WO<sub>3</sub>-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160 (2003) 203-212.
- [79] J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, F. Honggang. Deactivation and regeneration of ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> or SO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 275 (2004) 49-54.
- [80] N. Kakuta, J.M. White, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, S.E. Webber, M. Finlayson. Surface analysis of semiconductor-incorporated polymer systems. 1. Nafion and cadmium sulfide-Nafion. *J. Phys. Chem.*, 89, (1985), 48-52.
- [81] J. Bandara, J.A. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light - Comparison with titanium oxide. *Appl. Catal. B : Envir.*, 34 (2001) 321-333.
- [82] A. Kudo, Y. Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 253–278.
- [83] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 7683–7696.
- [84] Herrmann J.-M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. *Topics in Catalysis*, 39 (2006) 3-10.
- [85] J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629.
- [86] A. Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> under solar irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15674-15678.
- [87] K. Shimura, H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2467-2481.

- [88] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [89] S. Pigeot-Remy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J. C. Lazzaroni, D. Atlan et C. Guillard. Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. *Applied Catalysis B-Environmental*, 104 (2011) 390-398.
- [90] WHO (World Health Organization). Economic and health effects of increasing coverage of low cost household drinking-water supply and sanitation interventions to countries off-track to meet MDG target. 10 (2007) 53
- [91] F. Mahdavi, T. C. Bruton et Y. Z. Li. Photoinduced reduction of nitro-compounds on semiconductor particles. *Journal of Organic Chemistry*, 58 (1993) 744-746.
- [92] T-S. Sing, L. Zou, E. Hu. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO<sub>2</sub> pellets. *Catalysis Today*, 115 (2006) 269-273.
- [93] J-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz;, B-T Hoai, H. Lachheb; E. Puzenat, C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629.
- [94] A. Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> under solar irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15674-15678.



*Chapitre II*

## II.1. Introduction

Le domaine des oxydes occupe une place importante parmi ceux investis par les laboratoires de chimie et de physique du solide. On peut rencontrer un grand nombre d'oxydes mixtes avec des propriétés physiques remarquables (conductivité électrique, magnétiques...etc.). La catalyse en utilisant ces matériaux est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans plusieurs applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, leur grande réactivité, due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur à celui, par exemple, des métaux nobles. Ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (La CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>) soit directement comme catalyseurs (Ex : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>W<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>17</sub> [1]).

La plupart de ces oxydes mixtes utilisés en catalyse d'oxydation dans des systèmes hétérogènes, sont constitués de métaux de transition avec des états d'oxydation variables (Mo, Ni, Co, Fe, V, Nb...) [2,3]. Il est bien établi que les propriétés de ces matériaux telles que la réductibilité, l'acidité et la basicité ont un effet important sur l'activation des réactifs et que les réactions d'oxydation sélectives nécessitent des propriétés bifonctionnelles du solide [4].

## II.2. Définition

On désigne sous le nom d'oxyde simple, les combinaisons binaires de l'oxygène avec les corps simples, non-métaux et métaux ; les oxydes mixtes sont, quant à eux, le résultat d'une combinaison de l'oxygène avec deux ou plusieurs métaux.

### II.2.1. Classification chimique des oxydes

#### II.2.1.1 Les oxydes non-métaux

La plus part des oxydes métalloïdes, plus ou moins solubles dans l'eau donnent des solutions acides ; ce sont des anhydres d'acides tels que ; le dioxyde de soufre ou

anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$ , et l'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$ , anhydride nitreux  $\text{NO}_2$ , et nitrique  $\text{NO}_5$ .

### II.2.1.2 Les oxydes métalliques

L'étude des propriétés très variées des oxydes métalliques a conduit à distinguer plusieurs catégories :

### II.2.1.3 Les oxydes basiques

Sous l'action des acides ; ils donnent des sels du métal ; ce sont les plus nombreux et on peut citer : les oxydes des métaux alcalins, alcalineux-terreux ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ...) qui, par action de l'eau, donnent les hydroxydes  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### II.2.1.4 Les oxydes acides

Ce sont généralement des oxydes de métaux où la valence du métal est anormalement élevée ; ces oxydes réagissent avec les solutions d'hydroxydes alcalins pour donner des sels très rarement stables, ils sont toujours des oxydants. On peut citer à titre d'exemple l'oxyde  $\text{CrO}_3$  (l'anhydride chromique).

### II.2.1.5 Les oxydes salins

Ce sont ceux dans lesquels l'élément antagoniste de l'oxygène est considéré comme ayant deux nombres différents d'oxydation : ainsi  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$  l'oxyde de plomb (II, IV), que l'on a appelé plombate plombeux, ou encore  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  l'oxyde de fer (II, III), que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux.

### II.2.1.6 Les oxydes indifférents

Ils possèdent un comportement basique au contact des acides et un comportement acide au contact des bases,  $\text{ZnO}$  donne un sel de zinc  $\text{ZnCl}_2$  ou zincate ( $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ) suivant les cas ; de même pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### II.2.1.7 Les sous oxydes

Ils se décomposent spontanément ou par chauffage en donnant un oxyde supérieur à l'élément autre que l'oxygène. (Exemple : L'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

### II.2.1.8 Les peroxydes

Ce sont des oxydes qui contiennent plus d'oxygène que ne l'exige le degré d'oxydation de l'élément ; sous l'action d'une solution acide, ils libèrent du peroxyde

d'hydrogène (eau oxygénée) et c'est pourquoi on leur attribue le groupement –O-O- dans leur formule. Par exemple le peroxyde de sodium Na-O-O-Na.

### Remarque

On peut souvent, obtenir des oxydes métalliques par action de l'oxygène ou de l'air à température plus ou moins élevée sur le métal.

## II.3. Classification structurale des oxydes

Les oxydes possèdent des propriétés remarquables dues à leurs structures. On peut citer à titre d'exemple les trois types de structures.

### II.3.1 Les oxydes mixtes de type ferrites

Ils sont des oxydes magnétiques métalliques complexes de formule générale M-O-(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.

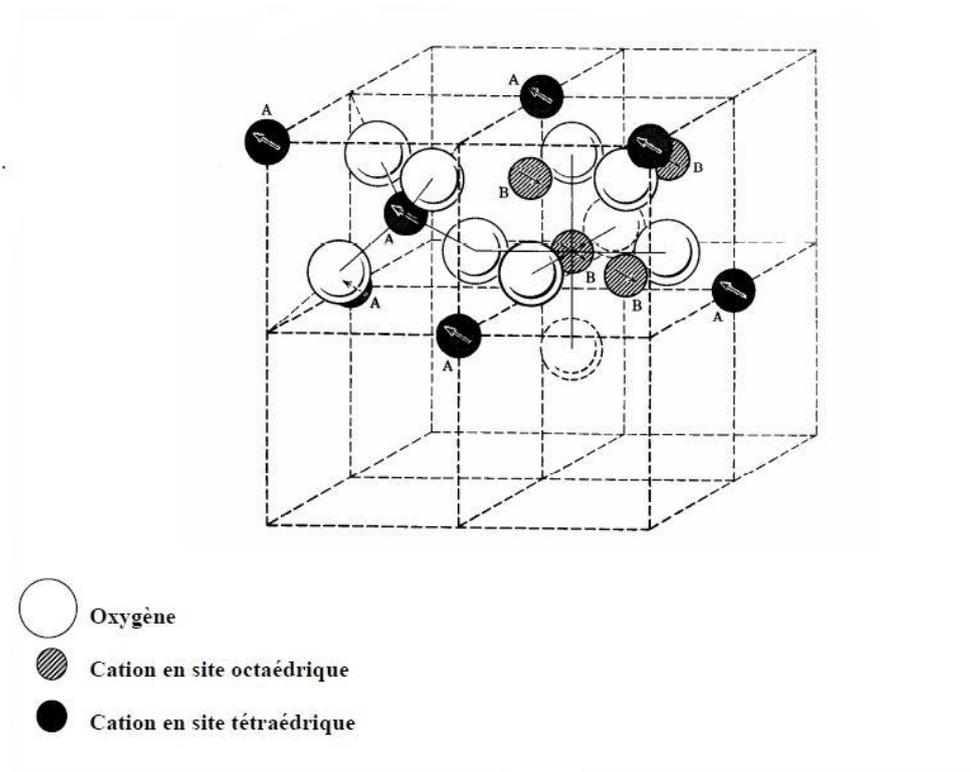
Ou : n : un entier

M : un cation divalent généralement métallique (Zn, Ba, Ni...etc.).

Ces oxydes présentent un magnétisme particulier appelé ferrimagnétisme. Ils ont une structure granulaire polycristalline : chaque grain est un cristal de ferrite. Ces matériaux ont une très faible conductibilité. La maille cristalline est formée : des ions d'oxygènes répartis sur une maille cubique à face centrée, et des ions métalliques qui se répartissent dans les interstices laissés par les ions oxygènes **figure II.1**. Les interstices laissés par les ions O<sup>2-</sup>, appelées sites, sont de deux sortes :

Sites A tétraédriques : au centre de 4 ions d'oxygènes.

Sites B octaédriques : au centre de 6 ions d'oxygènes.



**Figure II.1:** la structure cristalline des ferrites

Il existe deux grandes familles de ferrites industrielles : les ferrites douces et les ferrites dures que l'on trouve essentiellement à l'état polycristallin, sous forme de céramique massive. Cette appellation tire son origine des premiers aimants techniques qui étaient fabriqués à partir d'aciers au début du XX<sup>ème</sup> siècle.

Les ferrites dures sont donc employées comme aimants permanents [5]. Les ferrites douces sont utilisées comme noyaux magnétiques faibles pertes pour la réalisation de transformateurs et d'inductances en électronique de puissance. Leur résistivité électrique élevée ( $> 1 \Omega \cdot m$ ) et leur faible coût de fabrication sont à l'origine des nombreuses applications industrielles de ces matériaux.

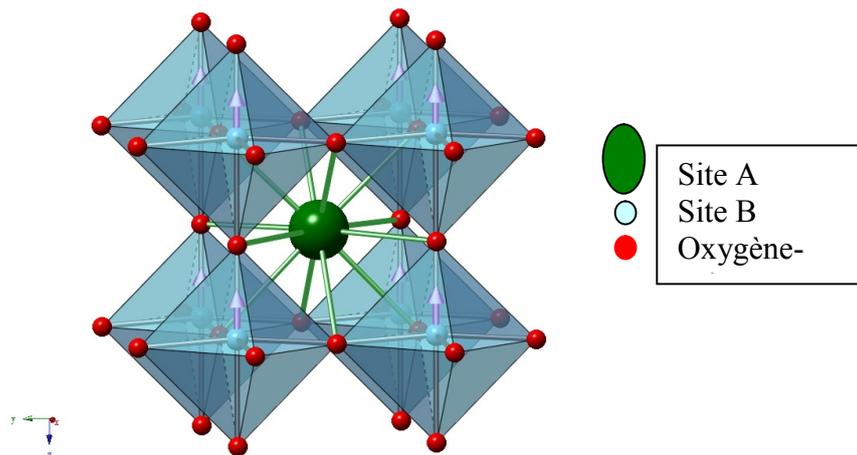
### II.3.2 Les oxydes mixtes de type pérovskites

La **pérovskite**, est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule  $CaTiO_3$ , avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale  $ABO_3$  présentant la même structure. Les

pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B.

Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électro-céramiques), ils ont des propriétés électriques très variées : on connaît des pérovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques, conductrices de type métallique et supraconductrices.

La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique. **figure.2** .Dans la structure pérovskite cubique, les anions ( $O^{2-}$ ) forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par un cation. Le cation B présentera donc une coordinence 6. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A. La coordinence des cations A est 12.



**Figure. II.2** : La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique [6]

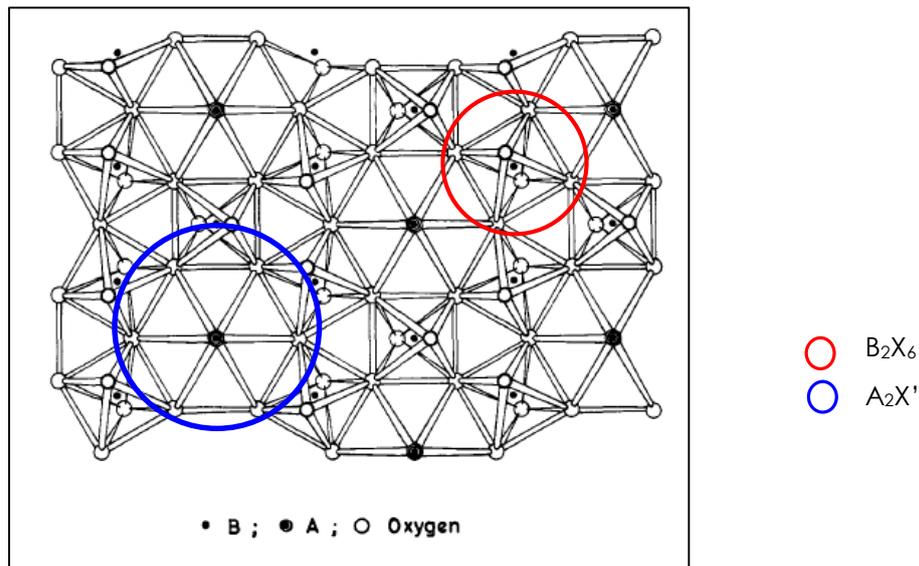
### II.3.3 Les oxydes mixtes de type pyrochlores

Le pyrochlore est un minéral naturel répondant à la formule  $(Na, Ca, U)_2 (Nb, Ta)_2 O_6 (OH, F)$  [JCPDS/13-254], possédant des propriétés physiques remarquables (électriques, diélectriques, magnétiques, magnéto-résistives, optiques, catalytiques etc.) et présente donc un intérêt considérable que souligne la grande diversité des applications dans lesquelles on le retrouve [7].

La formulation généralement employée pour les systèmes d'oxydes de type pyrochlores est  $A_2B_2O_7$  avec le groupe d'espace idéal Fd-3m avec huit molécules par maille ( $Z = 8$ ). La structure peut donc être considérée comme l'imbrication de deux réseaux **figure II.3** :

$B_2X_6$  : octaédrique.

$A_2X'$  : tétraédrique.



**Figure. II.3** : La structure cristalline des pyrochlores.

Plusieurs modèles, souvent mentionnés dans la littérature [7], permettent de décrire la structure pyrochlore.

L'utilisation des oxydes de type pyrochlore dans différentes applications est due aux propriétés intéressantes électriques, magnétiques, diélectriques, optiques et catalytiques. Ces propriétés sont contrôlées par des paramètres comme la taille des ions et leurs polarités, la configuration électronique et parfois le mode et les conditions de préparation des composés comme par exemple, le contrôle de la dimension des particules en vue de contrôler l'activité catalytique.

Les systèmes des oxydes mixtes de type pyrochlores sont utilisés dans les domaines technologiques tels que : la catalyse, les matériaux pour l'électronique, les éléments chauffants et le traitement des déchets radioactifs.

**Références bibliographiques :**

- [1] S. Benadji, Thèse de Doctorat, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B.
- [2] T. Ushikubo, Catal. Today 57, 331 (2000).
- [3] H. Yang, Y. Fan, J. Wu, Y. Chen, J. Mol. Catal. A 227, 279 (2005).
- [4] I. E. Wachs, Y. Chen, J-M. Jehng, L. E. Briand, T. Tanaka, Catal. Today 78, 13 (2003).
- [5] J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels, "Techniques de l'ingénieur", Référence M4601, (2001).
- [6] F.J. Gotor, C. Real, M.J. Dianez et J.M. Criado, « Relationships between the Texture and Structure of BaTiO<sub>3</sub> and Its Tetragonal → Cubic Transition Enthalpy », Journal of Solid State Chemistry, 123, 2, (1996) 301–305
- [7] M.A. Subramanian, G.Aravamudan, G.V. Subba Rao, Prog. Solid St. Chem., 15 (1983) 55



*Partie expérimentale*



*Chapitre III*

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser l'échantillon élaboré par la voie sol-gel et d'en décrire les propriétés d'oxydation hétérogène, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF). Nous s'attacherons à expliquer la démarche expérimentale suivie durant ce travail.

### III.2 Caractérisation

#### III.2.1 Diffraction des Rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires  $d_{hkl}$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg (Equation III.1) montre qu'à chaque famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que :

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

Avec  $d_{hkl}$  Distances réticulaires (en Å),

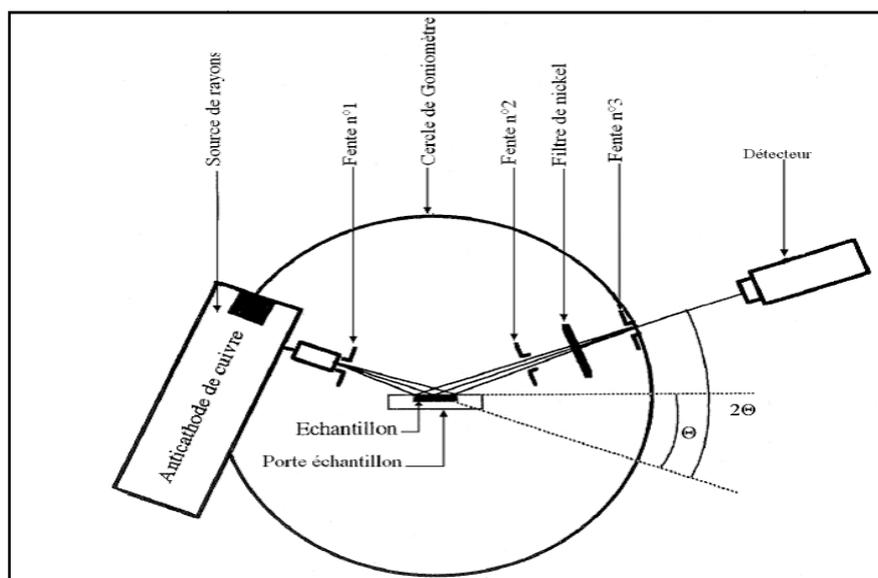
$n$  Ordre de la réflexion,

$\theta$  Angle de Bragg de la raie considéré (en radian),

$\lambda$  Longueur d'onde du rayonnement X ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$ ).

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Bruker AXS muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0,15406 \text{ nm}$  et  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 0,15440 \text{ nm}$ . L'équipement est muni d'un filtre en Ni qui élimine le rayonnement  $K_{\alpha 2}$ , d'une chambre haute température (Anton Paar HTK 1200N) et d'un détecteur linéaire type PSD (Position Sensitive Detector) à dispersion d'énergie de type LynEye. La chambre haute température HTK 16 intégrée au diffractomètre D8 est équipée d'un ruban ou d'une lame chauffante Kanthal (un alliage d'aluminium, fer et chrome) (110\*10\*1 mm)

et de deux thermocouples Pt-10% RhPt pour contrôler la montée de la température. Spécifications techniques de la chambre : température maximum 1600 °C (air, vide et gaz inerte) ; débit de chauffage maximum 5 °C/seconde. L'échantillon est sous forme de poudre sur support plan ou de pastille: le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle  $\theta$ . Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle  $2\theta$ . Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles  $\theta$  et  $2\theta$  sont couplés dans un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de 10° à 70°, avec un pas de mesure est de 0.0148° et le temps de comptage par pas 0,2sec/pas. Les diffractogrammes collectés tous sous air statique à température d'ambiante. Un schéma simplifié de principe du diffractomètre RX est présenté sur la figure III.1.



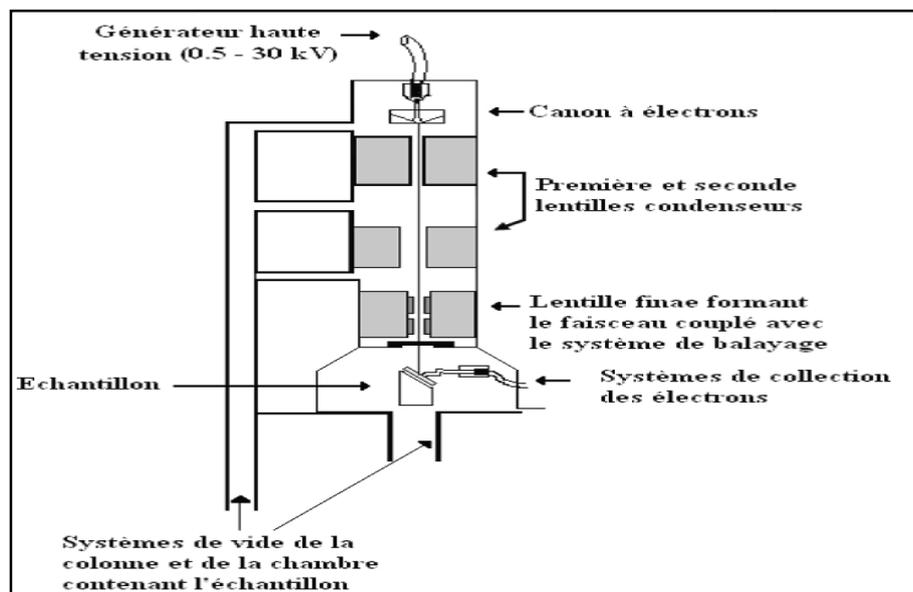
**Figure III.1:** Schéma de principe du diffractomètre RX

## III.2.2 Microscopie électronique à balayage

### III.2.2.1 Principe

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale. Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de

l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes : la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [1]. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés. Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie [2]. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. Un schéma simplifié de principe du dispositif de MEB est illustré sur la **figure III.2**.



**Figure III.2** : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

Les images ont été obtenues sur un microscope électronique à balayage de type Jeol JSM 6360LV. Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en aluminium qui permet l'évacuation des charges. La tension d'accélération du faisceau d'électrons doit être réglée de façon à optimiser l'observation et à limiter les effets de charges. Dans notre cas, elle a été fixée à 15 kV.

### III-2-3-Spectroscopie UV-visible :

L'absorption d'énergie lumineuse par une substance obéit à la loi de Beer Lambert (Equation III.2) :

$$D = \epsilon_{\lambda} l c \quad (\text{III.2})$$

Avec : **D** Absorbance ou densité optique de la solution (sans unités),

$\epsilon_{\lambda}$  Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde ( $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ ),

**c** Concentration du milieu en substance absorbante ( $\text{mol L}^{-1}$ )

**l** Longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.

L'émission du rayonnement dans le domaine visible et UV (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible, une lampe à décharge au deutérium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde plus courtes.

Les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à mono faisceau de type UV mini-1240 (UV-Vis spectromètre SHIMADZU du département de chimie de l'Université de Saida). Ce dernier est piloté par ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190-3200 nm. Les cellules utilisées sont en plastique. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

### III.2.4 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique. C'est une des méthodes les plus répandues utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration

(déformation, élongation) spécifiques des liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Classiquement l'étude d'un échantillon se fait entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . On n'observe pas simplement des pics de transition mais des bandes d'adsorption plus larges car l'énergie des transitions vibrationnelles est plus grande que celle des transitions rotationnelles. Il existe plusieurs modes de vibrations observables par spectroscopie infrarouge :

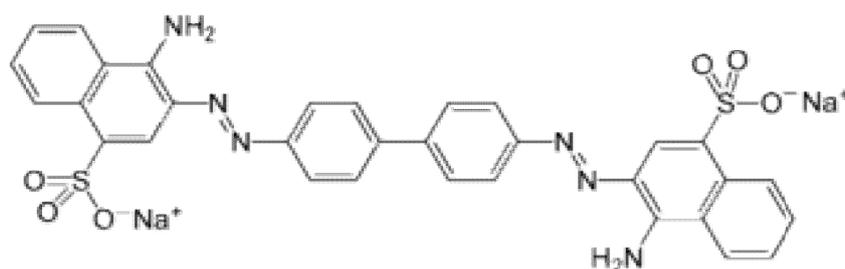
- ✓ Les vibrations d'élongation ( $\nu$ ), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.
- ✓ Les vibrations de déformation ( $\delta$ ).

Les échantillons sont préparés sous forme de dispersion du tamis moléculaire dans une pastille de bromure de potassium KBR (2/200 en poids). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre FTIR-4200 type A transformée de Fourier, dans la gamme de 400 à 4000 $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 10  $\text{cm}^{-1}$ .

### III-3 Tests d'oxydation hétérogène

#### III.3.1 Substrat

Le rouge Congo (RC) est un colorant obtenu par l'action de la diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique, qui vire au bleu en solution acide. La structure moléculaire de ce colorant est présentée sur la **figure III.3**. C'est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques. L'usage du rouge Congo dans les industries en cellulose (tissu du Cotton, pulpe du bois et papier) a longtemps été abandonné principalement à cause de sa toxicité. Le **tableau III.1** regroupe les principales caractéristiques du colorant rouge Congo.



**Figure III.3 :** Structure moléculaire du colorant Rouge Congo.

**Tableau III.1 :** Les principales spécifications de Rouge Congo.

Paramètres	Spécification
Formule moléculaire brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse moléculaire (g/mole)	Masse moléculaire : 696,67g/mol
Couleur	brun rouge
Etat physique	Solide
Aspect	Poudre
Solubilité	25g/L à 20C°
Colorant	Acide
$\lambda$ max	497 nm
pKa	4,00

### III.4 Matériels :

#### III.4.1L'agitateur magnétique :

L'agitation magnétique des suspensions étudiées a été effectuée au moyen d'un agitateur de marque SpeedSafe™ HANNA (**figure III.4**).



**Figure III.4:** Agitateur SpeedSafe™ HANNA.

### III.4.2 pH métrie

- Les mesures de pH (potentiel d'Hydrogène) des solutions ont été menées à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur de marque (HANNA pH 210) (**figure III.5**). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons commerciaux de pH 4,7 et 10. Les ajustements de pH des solutions préparées ont été effectués par des solutions de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (34% ; CISA Espagne)/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (99,99%, CISA Espagne) de différentes concentrations (0,1M, 0,2M et 0,5M).



**Figure III.5:** pH-mètre HANNA pH 210

### III.4.3 Analyse par spectrophotométrie UV/visible

Les spectres d'absorptions UV/VIS ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à mono faisceau du type : modèle UV mini-1240 (UV-Vis

spectromètre SHIMADZU) **figure III.6** les mesures sont effectuées avec des cellules parfaitement transparentes, la longueur d'onde d'absorption caractéristique du colorant RC est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-visible.



**Figure III.6:** Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240 SHIMADZU

#### III.4.4 Centrifugeuse

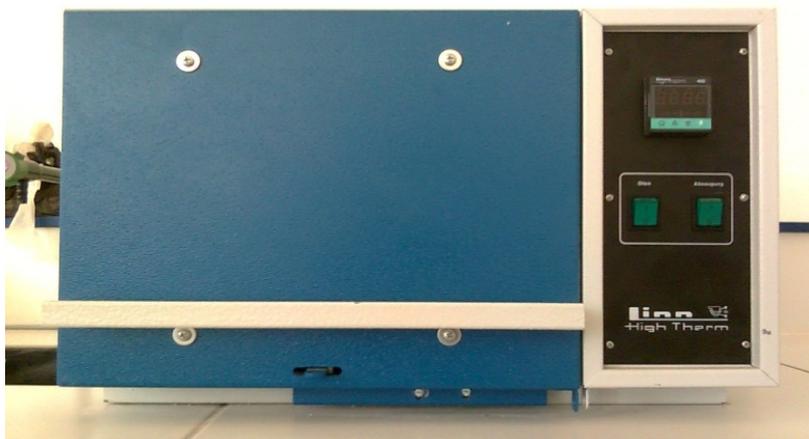
La séparation des phases (solide-liquide) a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de marque EBA-Hetlich avec une vitesse de 3500 tours/min et pendant un temps de 10 min **figure III.7**.



**Figure III.7:** Centrifugeuse (EBA-Hetlich).

### III.4.5 Calcination

La calcination des échantillons a été effectuée à l'aide d'un four à moufle Linn High Therm **figure III.8**. Les rampes de montée et descente sont de 5-10°C/min.



**Figure III.8:** Four à moufle (Linn High Them)

## III.5 Méthodes expérimentales

### III.5.1 Préparation d'une solution mère de RC

La solution mère de RCa a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée de l'ordre de 1g du colorant RC dans 1 litre d'eau distillée. Les dilutions successives ont été effectuées selon les concentrations requises par les expériences. Tous les produits chimiques ont été utilisés sans aucun prétraitement, les différentes solutions étudiées ont été préparées avec l'eau distillée.

#### III.5.1.1 Courbe d'étalonnage

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses fraîchement préparées en RC à différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/l) à pH naturel et à la température ambiante. La courbe d'étalonnage a été tracée en mesurant l'absorbance de la solution, sur des prélèvements de 5 mL de solution RC, à 497nm en utilisant un spectrophotomètre et en appliquant la loi de Beer-Lambert.

### III.5.1.2 Cinétique d'oxydation hétérogène

Toutes les études de dégradation photocatalytique de RC par l'échantillon NZF ont été menées dans un réacteur à batch. 200mL de solution de RC à 20mg/L mélangées avec 0.1gde catalyseur NZFet 4mL du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ont été placés dans un bêcher de200 mL. Le pH de la solution est ajusté entre 7-8 à l'abri de la lumière, à température ambiante et sous agitation magnétique constante pendant 60 min.L'évolution temporelle de la concentration résiduelle de RC ( $C/C_0$ ) =f (t))dans le surnageant a été suivie par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde caractéristique du substrat à  $\lambda_{\max}=500$  nm.

L'efficacité d'oxydation hétérogène etdéterminé à partir d'expressions (EquationIII.3)suivante :

$$\eta (\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100 \quad (\text{III. 3})$$

Avec  $\eta$  : Efficacité d'oxydation hétérogène (%);

$C_0$  et  $C_t$  :Concentration du substrat lors processus d'oxydationhétérogène à  $t=0$  et  $t$  équilibre respectivement.

L'efficacité d'oxydation hétérogène de ce matériau a été réalisée à l'abri de la lumière vis -à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle en l'occurrence : le rouge Congo (RC) par l'analyse spectroscopie UV-visible en fonction des paramètres expérimentaux :(i) le volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (ii) le pH de solution, (iii) la concentration initiale du colorant RC et (iv) la concentration massique du catalyseur NZF.

### III.5.1.3 Modélisation

L'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de dégradation photocatalytique de la plus part des composés organiques est décrite par un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre (Equation III.5):

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = K_{ap} C \quad (\text{III. 5})$$

Avec  $K_{ap}$  : Constante apparente de cinétique de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

L'intégration de l'équation (Equation III.5) dans les conditions aux limites :  $C = C_0$  à  $t = 0$  et  $C = C$  à  $t = t$ , conduit à la relation (Equation III.6) suivante :

$$-\text{Ln} \left( \frac{C}{C_0} \right) = K_{ap} t \quad (\text{III. 6})$$

Le tracé de  $\text{Ln} (C/C_0)$  en fonction du temps ( $t$ ) d'irradiation donne une droite linéaire dont la pente est égale à la constante cinétique apparente  $K_{ap}$ .

La demi-vie ( $t_{1/2}$ ) désigne le temps nécessaire pour que la concentration d'une substance contenue dans un système soit diminuée de la moitié de sa valeur initiale (Equation III.7).

$$t_{1/2} = \left( \frac{\text{Ln} (2)}{K_{ap}} \right) \quad (\text{III. 7})$$

**Références bibliographiques :**

- [1] E. Viccario. Pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [2] S. Massy. Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur  $\text{LiNbO}_3$ . Thèse de l'université de limoges, (2004).



*Chapitre IV*

Ce chapitre est consacré à la caractérisation à multi-échelles, diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) et microscope électronique à balayage (MEB) effectuées sur le composé  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZF) par voie sol-gel. L'étude paramétrique des propriétés d'oxydation hétérogènes de NZF a été réalisée à l'abri de la lumière vis-à-vis de décoloration en solution aqueuse du colorant modèle des rejets industriels (colorants textiles) en l'occurrence : le rouge Congo (RC) par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction des différents paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter l'efficacité du système d'oxydation hétérogène (Fenton) de cette réaction tels que : (i) le volume du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); (ii) le pH de solution; (iii) la concentration initiale en substrat organique et (iv) la concentration massique du catalyseur NZF. Un modèle cinétique de dégradation est proposé, ainsi qu'une comparaison de l'oxydation catalytique de RC avec d'autres procédés d'adsorption (NZF/RC) et photolyse homogène (RC/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

#### IV.1 Elaboration du composé $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF)

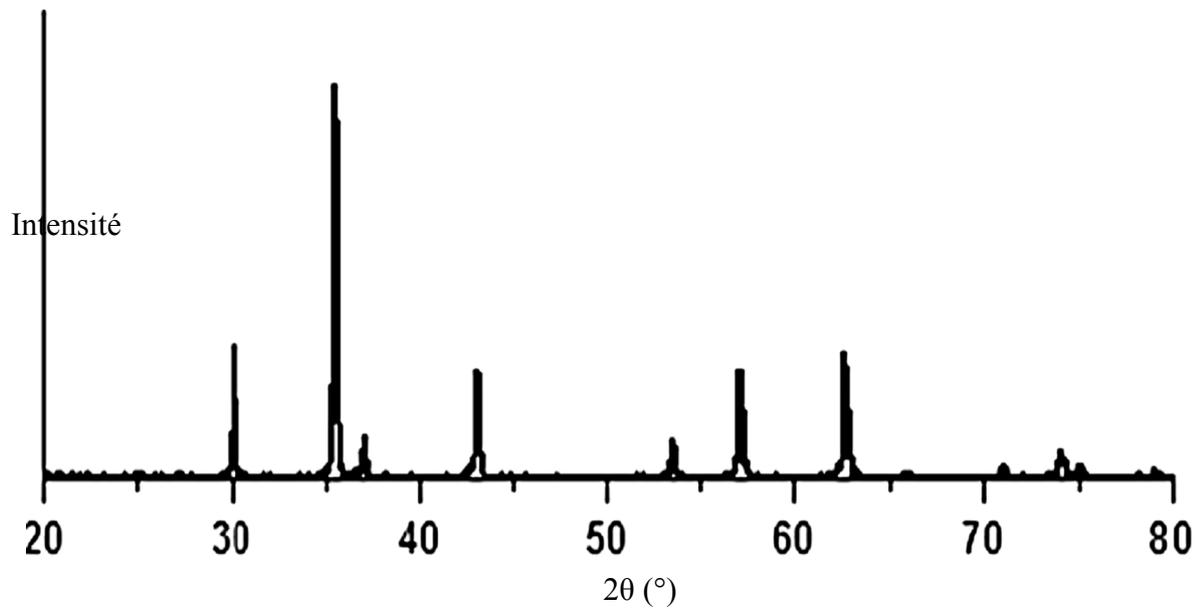
La mise en évidence d'une nouvelle phase NZF par voie sol gel peut être préparée à partir d'un mélange stœchiométrique de trois sels :  $\text{FeCl}_3$  (99%) Prolabo,  $\text{ZnCl}_2$  (99,8%) Prolabo,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,9 %) Prolabo. Chaque sel est dissout dans une quantité appropriée d'eau distillée ou autre solvant afin d'obtenir des solutions claires et limpides avant de les mélanger dans un bêcher et d'y ajouter une quantité équivalente d'acide citrique comme ligand, et ceci pour chaque rapport. Le mélange est ensuite porté sous agitation, avec une température maintenue entre 70 et 80°C pendant 24 heures, jusqu'à obtention d'un gel qui sera séché dans l'étuve puis broyé à l'aide d'un mortier en agate et ensuite mis dans des creusets en alumine pour subir un traitement thermique à une température de 700°C pendant 24 heures, dans un premier temps ensuite le contenu sera chauffé à 800 et 900°C pendant 24 heures, puis broyé et stocké.

A la fin, nous obtenons notre produit sous forme d'une poudre très fine. Après la synthèse du catalyseur, nous avons procédé à sa caractérisation en utilisant les différentes techniques d'analyse à savoir la DRX, IRTF et MEB.

## IV.2 Caractérisation du composé NZF

### IV.2.1 Analyse par DRX

Le composé NZF préparé par voie sol-gel fait l'objet d'une analyse structurale par DRX. La **figure IV.1** représente le diffractogramme de poudre du composé NZF. En effet, l'allure des raies de diffraction révèle que la structure est bien cristallisée et qu'il y a formation d'une solution solide totale de symétrie cubique. L'affinement des paramètres de maille de la solution solide a été effectué à partir de l'indexation du composé de base  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [1] dans une maille cubique de groupe d'espace  $Fd3m$ , conformément au fichier ASTM référence (01-086-2267). Les paramètres de maille a été effectuée sur la phase de type « ferrite » à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en exploitant le programme TREOR 90 (P. E. Werner), un paramètre de maille  $a$  ( $a=b=c$ ) d'environ  $8.2864 \text{ \AA}$  a été trouvé. Toutefois, ce paramètre est inférieur à celui de NZF élaboré par différentes méthodes de synthèse telles que la voie céramique ( $8,400 \text{ \AA}$ ) [2], la chimie humide ( $8,378 \text{ \AA}$ ) [3] et la co-précipitation ( $8,371 \text{ \AA}$ ) [4]. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que la substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  de rayon ionique  $r(\text{Zn}^{2+})=0,74 \text{ \AA}$  par les ions de  $\text{Ni}^{2+}$  de plus petit rayon ionique  $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$  conduit à la formation d'une solution solide NZF sous-stœchiométrique en oxygène. Le calcul de la taille moyenne des cristallites ( $d_{\text{DRX}}$ ) a été réalisé à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction caractéristique en appliquant la formule Scherrer [5]. Une taille moyenne des cristallites ( $d_{\text{DRX}}$ ) de l'ordre de  $81,62 \text{ nm}$  a été enregistrée pour le NZF. Le **tableau IV.1** regroupe les résultats cristallographiques obtenus pour le NZF préparée par voie sol-gel.



**Figure IV.1 :** Spectre de diffraction de la solution solide NZF préparé par voie sol-gel.

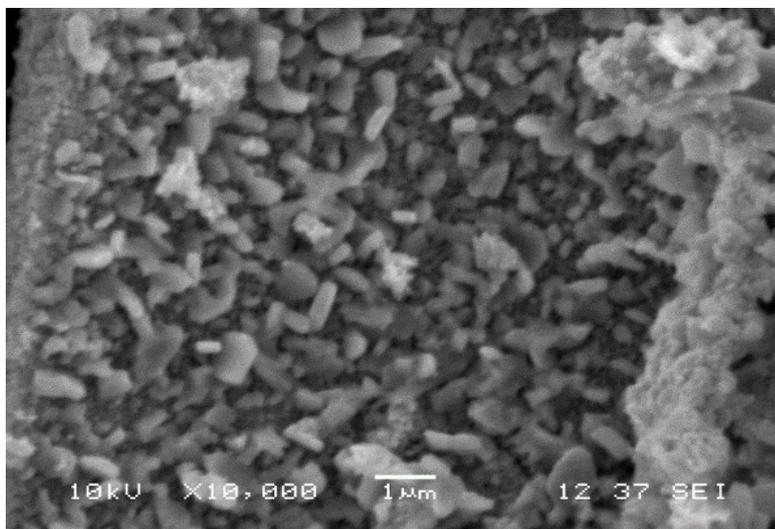
**Tableau IV.1 :** Les caractéristiques cristallographiques de la maille de NZF élaboré par voie par voie sol-gel.

Indice de Miller (hkl)		Angle de diffraction 2θ (°)
(220)		30,10
(311)		35,45
(222)		37,12
(400)		43.09
(422)		53,42
(333)		56,94
(440)		62,53
Paramètres de maille	a (Å)	8,2864
Taille des particules		81,62

$d_{DRX}(nm)$	
---------------	--

### IV.2.2 Analyse par MEB

L'analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage a été réalisée par un appareil type Jeol JSM 6360LV. La **figure IV.2**, donne une photo MEB du composé NZF élaboré par et sol-gel. L'échantillon se présente sous forme de fragments de différentes tailles.



**Figure IV.2** :Photo MEB du composé NZF synthétisé par la méthode sol-gel.

### IV.2.3 Analyse par IRTF

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un appareil de type FTIR-4200 type A dans le domaine situé entre 4000 et 400  $cm^{-1}$ . Les échantillons sont confectionnés sous forme de pastilles circulaires constituées d'une masse avoisinante les 2 mg de produits réparties dans une masse d'environ 200 mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support.

Les spectres IRTF des composés NZF élaborés par voie sol-gel avant et après calcination sont présentés dans les **figures (IV.3)** et **(IV.4)** respectivement.

Le spectre IR enregistré pour l'échantillon obtenu par voie sol-gel et chauffé à 105°C/2h **figure (IV.3)** montre que les précurseurs présentent tous les groupes communs de l'acide citrique ainsi que ceux des sels citrates.

L'acide citrique, en premier lieu apparaît dans les bandes larges 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des acides carboxyliques. La bande étroite située à 1564  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

La présence des sels citrates (ions carboxylates) est distinguée par les deux bandes situées aux environ 1415  $\text{cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations d'élongation asymétrique  $\text{COO}^-$  du complexe monodenté et du complexe ponté, respectivement.

D'autre part des bandes intenses et larges spécifiques à l'acide citrique correspondants aux vibrations 900-910, 860 et 690  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations de flexions  $\gamma(\text{OH})$ , (C-H) et (C-O).

Les bandes d'absorptions à proximité de 1406-1416  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à la chélation du métal par le citrate.

La bande aux alentours de 1060  $\text{cm}^{-1}$  provoquée par la vibration d'élongation  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , la vibration symétrique  $\nu(\text{CO})$  est représentée par la bande de 1250 à 1260  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre infrarouge de la phase NZF élaboré par la voie sol-gel après calcination à 900 °C est donné par la **figure(IV.4)**. Le spectre révèle les vibrations d'élongations O-M et O-M-O sont dévoilées par les bandes situées entre 435 et 675  $\text{cm}^{-1}$ .

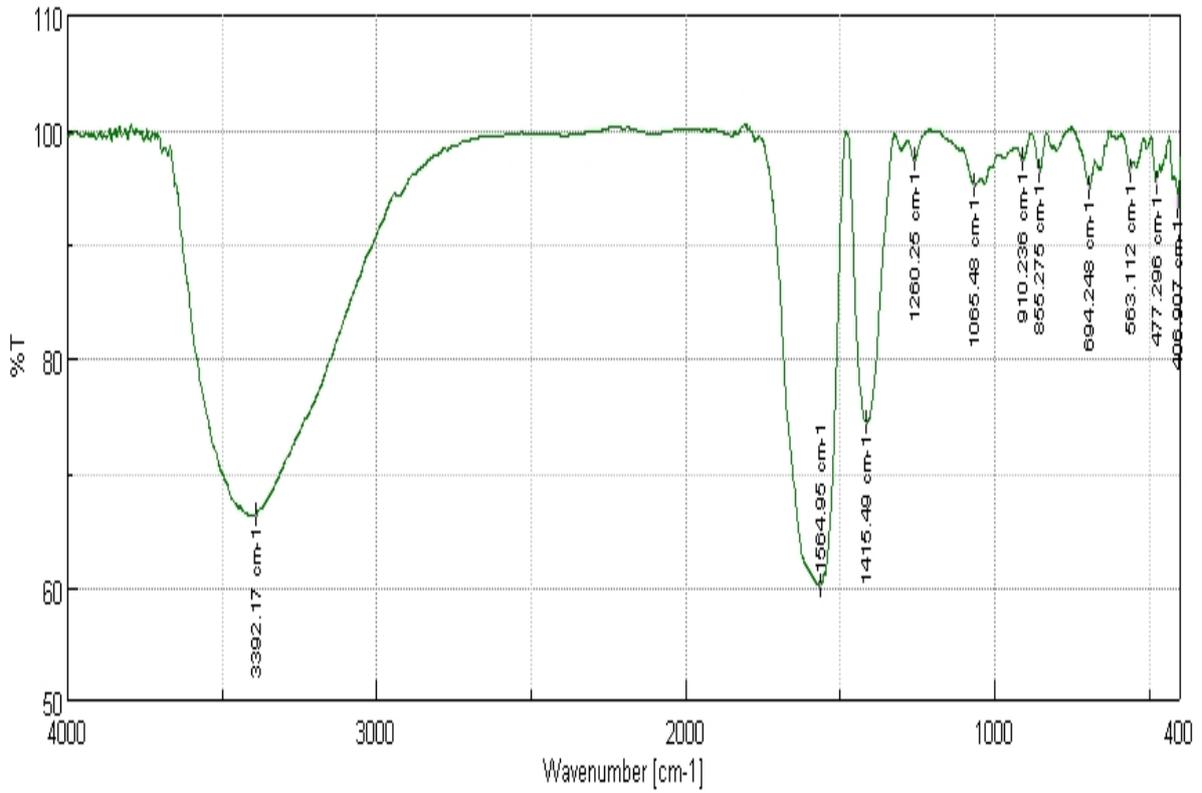


Figure IV.3 : Spectre infrarouge de NZFélaboré par voie sol-gel avantcalcination.

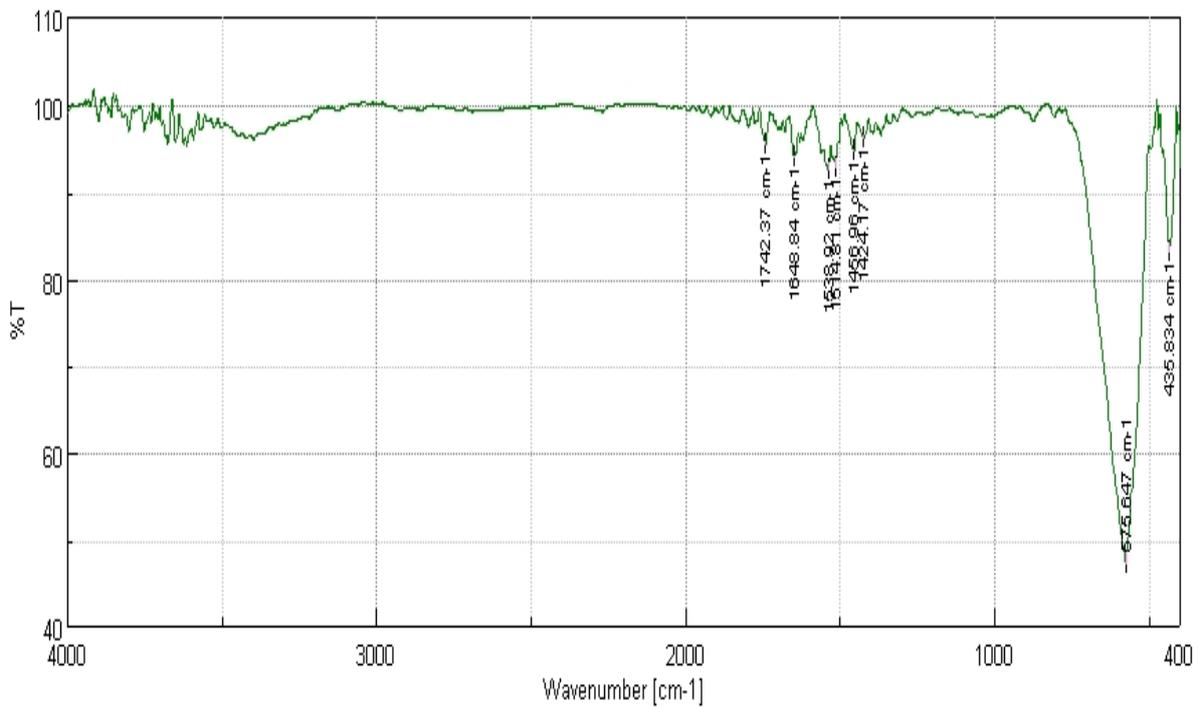


Figure IV.4 : Spectre infrarouge de NZFélaboré par voie sol-gel aprèscalcination.

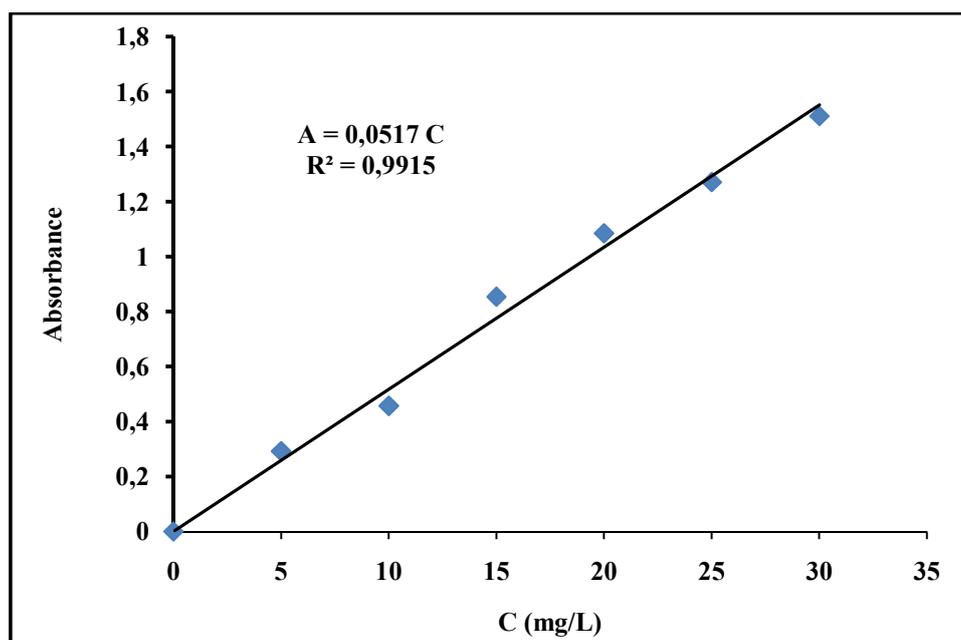
### IV.3 Etude paramétrique de l'oxydation hétérogène de RC par NZF

#### IV.3.1 Courbe d'étalonnage

Le **Tableau IV.2** rapporte les valeurs de l'absorbance obtenues pour différentes concentrations de RC en solution aqueuse. Le tracé de l'absorbance ( $A$ ) en fonction de la concentration du colorant rouge Congo (RC) ( $C$  (mg/L)) est une droite linéaire d'équation  $A=0,0517C$  (**figure IV.5**) avec un coefficient de régression  $R^2=0,9915$ . Ce qui permet de dire que cette droite est en accord avec la courbe théorique de Beer Lambert.

**Tableau IV.2** : Valeurs de l'absorbance obtenues avec différentes concentrations en colorant RC pour le traçage de la courbe d'étalonnage.

C (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0	0,292	0,457	0,854	1,085	1,271	1,511



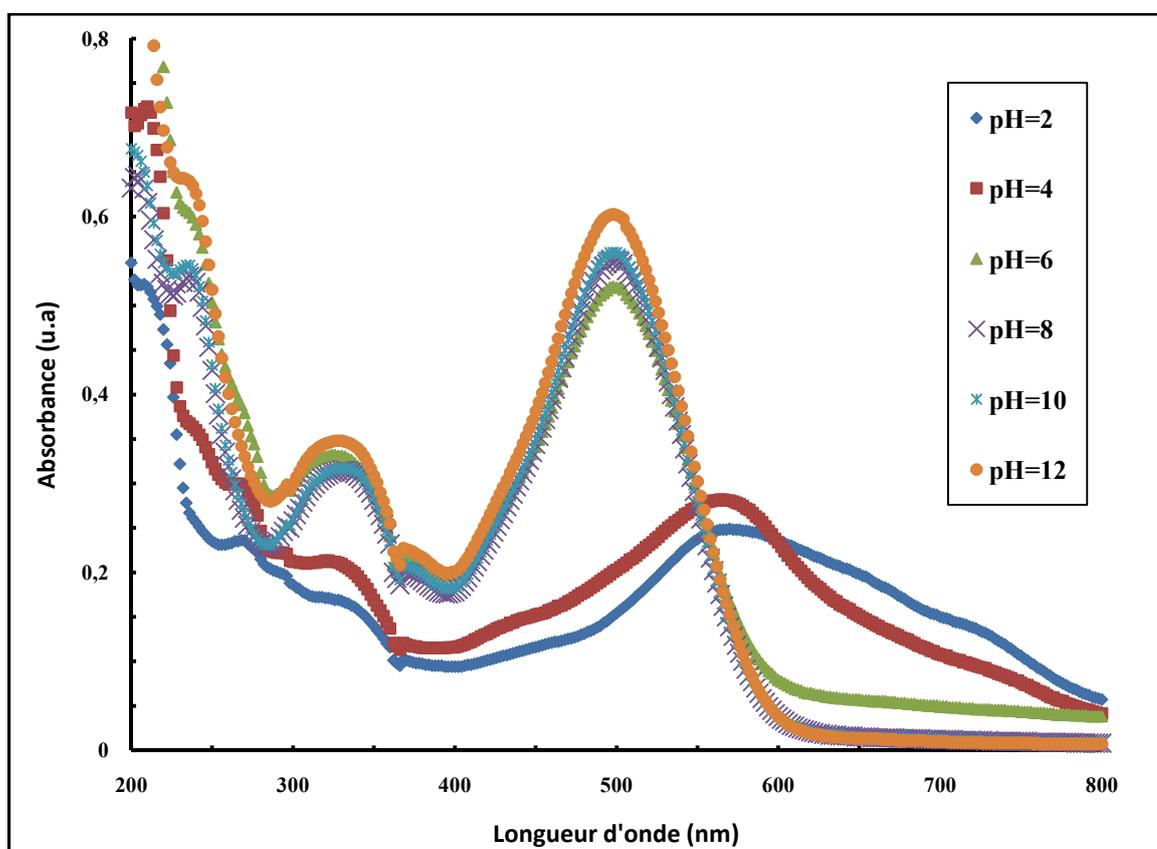
**Figure IV.5** : La courbe d'étalonnage du colorant rouge Congo (RC)

#### IV.3.2 Effet du pH sur le spectre d'absorption UV-visible du colorant RC

L'étude par spectrophotométrie UV-visible de RC en solution aqueuse à différents pH est illustrée sur la **figure IV.6**. Le spectre visible de RC ( $C_0=20$  mg/L et pH naturel= 7,50) montre qu'il est constitué de trois bandes d'absorption ou la plus intense, située à 497 nm, est attribuée à la forme monomère. Les deux autres bandes, localisées à 235 et 347 nm, sont

assignées aux anneaux benzoïques et naphthalène respectivement. L'évolution spectrale de RC en fonction de pH est caractérisée par un effet bathochromique qui s'est manifesté par le déplacement de la bande d'absorption caractéristique de monomère (496-498 nm) à  $\text{pH} \geq 6$  vers les grandes longueurs d'ondes, atteignant 537,5 et 595,5 nm à pH 4 et 2 respectivement.

Ces nouvelles bandes observées à  $\text{pH} < 6$  sont attribuées probablement à la forme dimère de  $(\text{RC}^-)_2$  du colorant. En effet, la décoloration du substrat rouge Congopar oxydation hétérogène (système NZF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dépend du pH, et ne peut avoir lieu selon la littérature qu'à un pH compris entre 6 et 12[20].



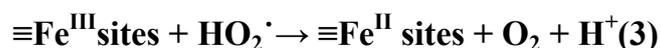
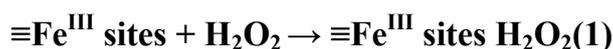
**Figure IV.6 :** Effet de pH sur le spectre UV-visible d'une solution aqueuse de RC. ( $[\text{RC}] = 20 \text{ mg/l}$ ,  $T = 20-25^\circ\text{C}$ ).

### IV.3.3 Effet de $\text{H}_2\text{O}_2$

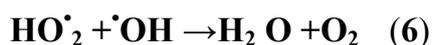
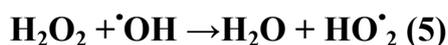
Pour mettre en évidence le rôle des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) dans la décoloration de rouge Congo, nous avons choisi dégrader notre colorant avec le catalyseur NZF en présence de peroxyde d'hydrogène à différents volumes

$v(\text{H}_2\text{O}_2)$  allant 0 à 6mL mais en présence du catalyseur NZF à une concentration massique de 1g/L.

La **figure IV.7**, rapporte l'évolution temporelle de la concentration réduite ( $C/C_0$ ) en fonction du volume de peroxyde d'oxygène  $v(\text{H}_2\text{O}_2)$  lors du processus d'oxydation hétérogène. Toutes les courbes cinétiques montrent la même allure. En effet, l'équilibre est pratiquement atteint après 10 à 20 minutes pour  $v(\text{H}_2\text{O}_2)=0,5$  et 1mL avec des taux décolorés de 54,67, 56,09 et 59,94% respectivement. Ainsi, pour  $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 3$  et 4mL, des taux de décoloration importants de 90,39 et 92,78 % sont obtenus au bout de 50 et 40 minutes respectivement. Ceci implique que, le volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et l'ion Fe ferreux ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) sont optimisés afin que la quantité maximale de radicaux hydroxyles puisse, par la suite, oxyder le colorant rouge Congo selon les réactions (équations 1-4).



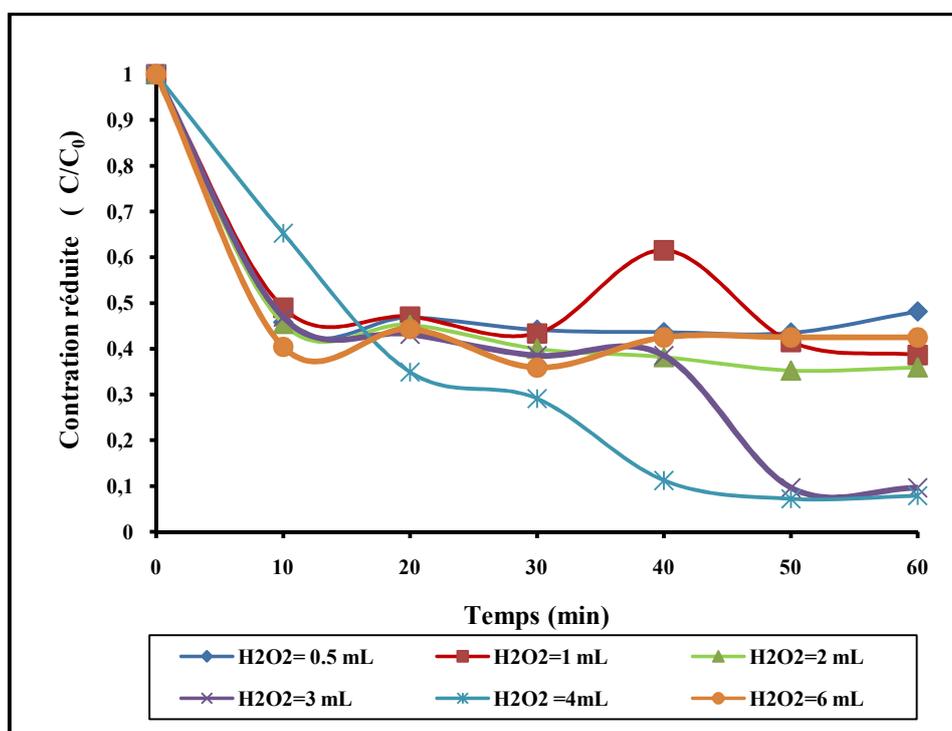
Un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux semble donc nécessaire pour mener à bien l'oxydation de substrats organiques. Toutefois, si l'excès de peroxyde d'hydrogène devient trop important (de  $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 6\text{mL}$ ), celui-ci peut alors devenir un consommateur important de radicaux hydroxyles, selon les réactions (équations 5-6) ci-dessous :



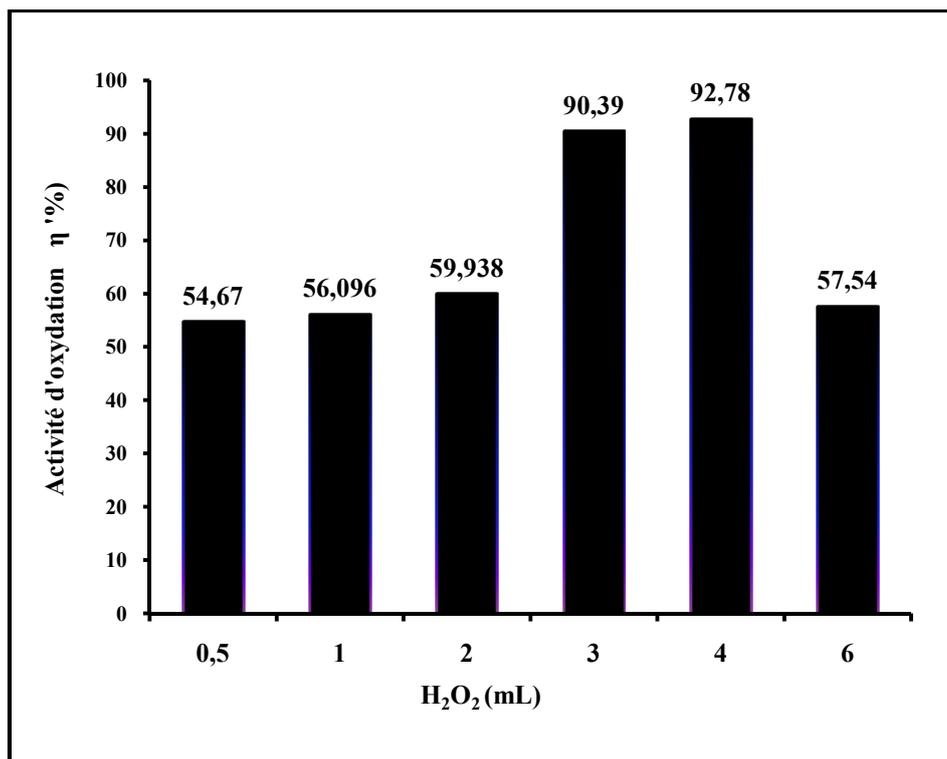
A partir de la **figure IV.7** nous constatons que le meilleur volume de peroxyde d'hydrogène qui permet de décolorer le maximum du colorant rouge Congo est celui de 4 mL.

Les données expérimentales de la cinétique d'oxydation hétérogène du rouge Congo à différents volume de  $H_2O_2$  sont analysées avec le modèle du pseudo-premier ordre ( $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ ). Les constantes cinétique apparente ( $k_1$ ), qui correspondent à la pente des droites représentant les variations de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps (t) ainsi que les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et les coefficients de régressions  $R^2$  sont présentées dans le **tableau IV.3**.

Les résultats montrent que les cinétiques d'oxydation hétérogène de RC tendent à suivre une loi de vitesse du pseudo-premier ordre avec des coefficients de régressions  $R^2$  hautement significatifs.



**Figure IV.7 :** Evolution temporelle de la concentration réduite en RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différents volume de  $H_2O_2$  ( $[NZF]=0,1g/L$ ,  $[RC]=20mg/L$ ,  $T=20-25^{\circ}C$ , temps de contact =60 minutes).



**Figure IV.8 :** Effet de volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le taux de décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène ([NZF]=0,1g/L, [RC]=20mg/L, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).

**Tableau IV.3 :** Les paramètres cinétique de la décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différents volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([NZF]=0,1g/L, [RC]=20mg/L, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).

H2O2	η(%)	K (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>
0,5	54,67	0,152	4,560	-
1	56,09	0,152	4,560	-
2	59,94	0,184	3,767	0,519
3	90,39	0,307	2,257	0,816
<b>4</b>	<b>92,78</b>	<b>0,38</b>	<b>1,82</b>	<b>0,912</b>
6	57,54	0,199	3,483	-

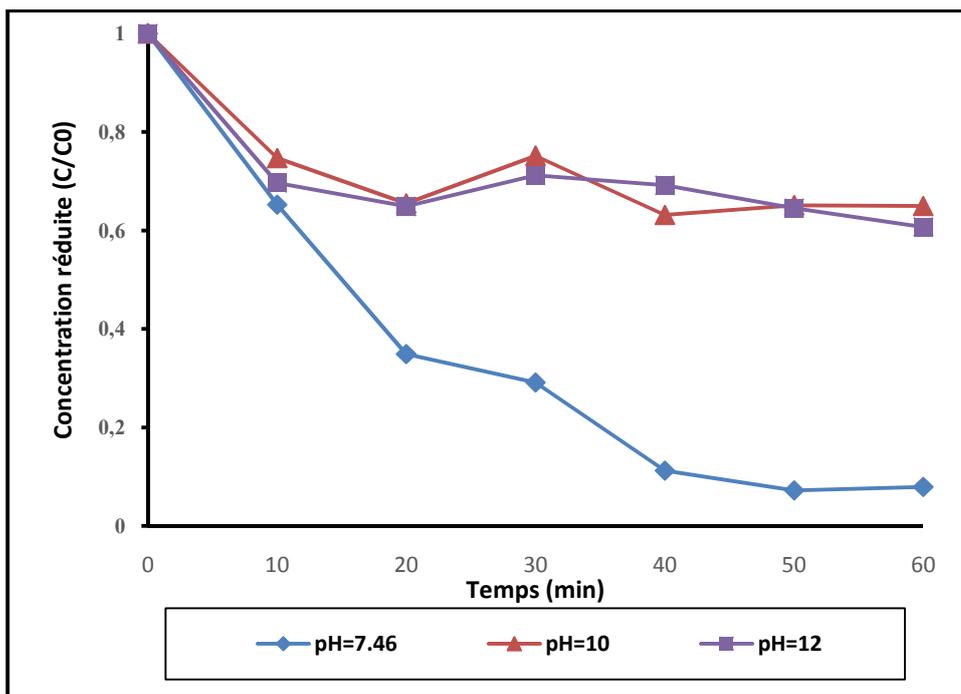
#### IV.3.4 Effet pH de la solution sur l'efficacité d'oxydation hétérogène de NZF

L'efficacité de la dégradation et les formes intermédiaires sont contrôlées par le pH de la solution. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour prévenir la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants.

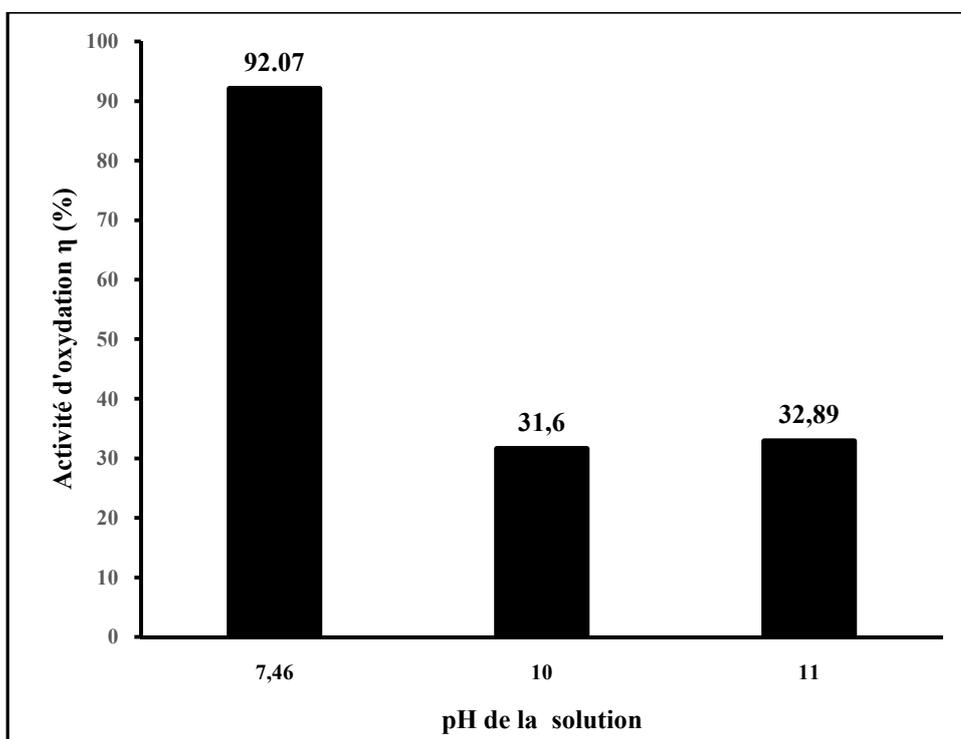
Afin de vérifier l'effet du pH de milieu sur le comportement de rouge Congo, nous avons ajusté ce paramètre à différentes valeurs comprises entre 7,46 et 12. La **figure IV.9** présente l'évolution temporelle de la concentration réduite ( $C/C_0$ ) du RC en fonction de pH de la solution lors du procédé Fenton.

Au vue de la **Figure IV.9**, on remarque que toutes les courbes cinétiques sont quasi- identiques. En effet, nous constatons l'augmentation de pourcentage décoloré avec le temps d'oxydation. L'équilibre d'oxydation est pratiquement atteint après 50 minutes pour le pH 7,46 avec un pourcentage décoloré de 92.07%. En revanche, pour les pH basiques 10 et 12, il a suffi 20 minutes pour atteindre des taux de décoloration de l'ordre de 31.6 et 32.89 % respectivement.

La meilleure efficacité de décoloration de RC est observée pour le pH 7,46. Ce résultat est expliqué par le fait que la valeur faible de pH initial est cruciale pour décomposer plus rapidement le peroxyde d'hydrogène et générer des radicaux hydroxyles susceptibles de dégrader le substrat organique.



**Figure IV.9.** Evolution temporelle de la concentration réduite en RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différents pH de solution ( $[NZF]=0,1g/L$ ,  $[RC]=20mg/L$ ,  $[H_2O_2]=4mL$ ,  $T=20-25^\circ C$ , temps de contact =60minutes).



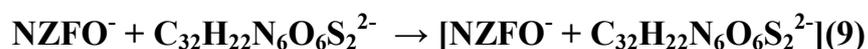
**Figure IV.10.** Effet de pH de la solution sur le taux de décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène ( $[NZF]=0,1g/L$ ,  $[RC]=20mg/l$ ,  $[H_2O_2]=4mL$ ,  $T=20-25^\circ C$ , temps de contact =60minutes)

Par contre, en milieu basique, la dégradation du RC devient plus difficile à cause de de trois raisons principales :

- (i) Le disfonctionnement du procédé d'oxydation hétérogène (Fenton) à pH basique ;
- (ii) Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est instable à pH élevé (solution alcaline) et son auto décomposition donne lieu  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  (équation 7) ;



- (iii) les interactions répulsives entre les sites d'échange de surface de NZF chargée négativement et les espèces anioniques ( $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2^{2-}$ ) (équation 8-9)



Pour la suite de notre travail, la valeur de pH optimale choisie sera donc 7,5.

A partir des résultats expérimentaux issus de la cinétique d'oxydation hétérogène du rouge Congo à différents pH de solution, nous avons testé le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ( $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ ). Les constantes cinétique apparente ( $k_1$ ), qui correspondent à la pente des droites représentant les variations de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps (t) ainsi que les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et les coefficients de régressions  $R^2$  sont présentées dans le **tableau IV.4**.

Les résultats montrent que le modèle du pseudo premier-ordre décrit parfaitement le processus d'oxydation hétérogène de RC ordre avec des coefficients de régressions  $R^2$  significatifs.

**Tableau IV.4 :** Les paramètres cinétique de la décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différents pH de solution ( $[NZF]=0,1\text{g/L}$ ,  $[RC]=20\text{mg/L}$ ,  $[H_2O_2]=4\text{mL}$ ,  $T=20-25^\circ\text{C}$ , temps de contact =60 minutes).

pH de solution	$\eta(\%)$	$K (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	$R^2$
<b>7,46</b>	<b>92.07</b>	<b>0,38</b>	<b>1,82</b>	<b>0,912</b>
<b>10</b>	31,6	0,0777	8,92081313	0,491
<b>12</b>	32,89	0,081	8,5573726	0,433

### IV.3.5 Effet de la concentration initiale du colorant RC

Afin de déterminer une bonne oxydation du substrat organique au cours de traitement par du peroxyde d'hydrogène, une optimisation de la concentration du colorant rouge Congo a été étudiée. Ainsi, nous avons fait varier la concentration du colorant RC de 10 à 50 mg/L tout en suivant la variation de la concentration résiduaire en substrat dans le surnageant en fonction du temps de réaction par la spectrophotométrie UV-Visible.

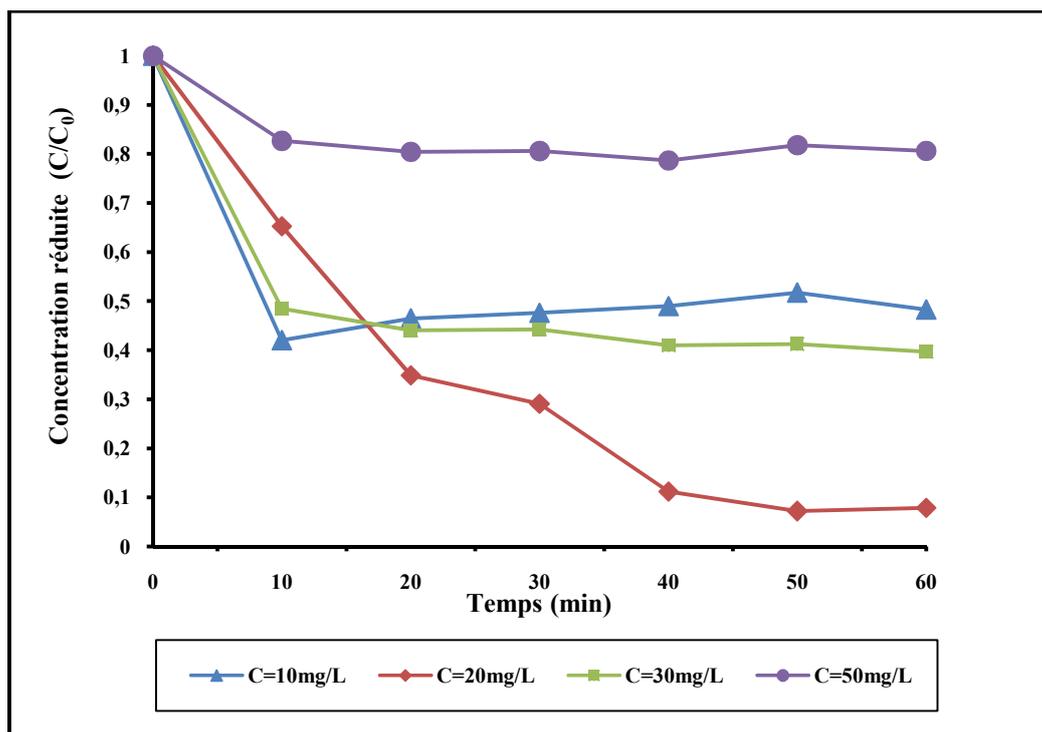
L'évolution temporelle de la concentration réduite ( $C/C_0$ ) en fonction de la concentration initiale de RC au cours du traitement par le procédé d'oxydation hétérogène est présentée sur la **figure IV.11**. A l'examen de ces courbes, il ressort que la cinétique de décoloration de RC par le système NZF/ $H_2O_2$  est sensiblement rapide. En effet, la concentration réduite ( $C/C_0$ ) en colorant RC diminue avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à atteindre un plateau de stabilisation, caractérisant l'équilibre d'oxydation hétérogène. En effet pour les concentrations initiales en RC de 10, 30 et 50 mg/L, l'équilibre est pratiquement atteint au bout de 10 minutes.

La **figure IV.12** met en évidence que le processus de décoloration de RC par le catalyseur exploré dépend fortement de concentrations initiales de RC. En effet, le taux de décoloration augmente de 52,46 à 92,07% lorsque la concentration initiale en

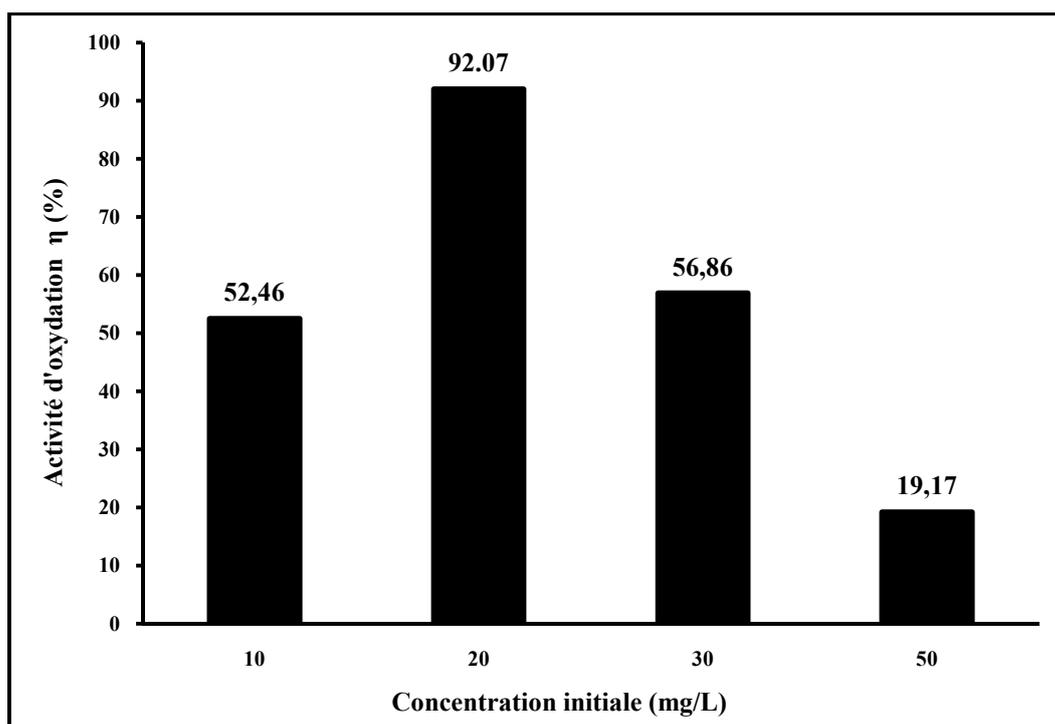
RC passe de 10 à 20 mg/L, puis il diminue progressivement pour atteindre 19.17 % à 50 mg/L.

Aux grandes concentrations de RC (30 et 50 mg/L), le processus de décoloration de RC en présence du système NZF/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus lente dans la mesure où juste environ 56,86 et 19.17 % de RC respectivement ont pu être dégradés au bout de 60 minutes. Ceci, peut s'expliquer par une plus faible réactivité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vis-à-vis de NZF, conséquence de recouvrement de la quasi-totalité des sites actifs disponibles sur la surface du catalyseur NZF par les espèces colorées à travers un effet écran et, par voie de conséquence, l'efficacité de décoloration s'en trouve fortement diminuée.

En revanche, la décoloration de RC est ainsi plus efficace pour 20 mg/L en raison de la présence maximale de radicaux hydroxyles sur la surface du catalyseur NZF pour oxyder le colorant rouge Congo.



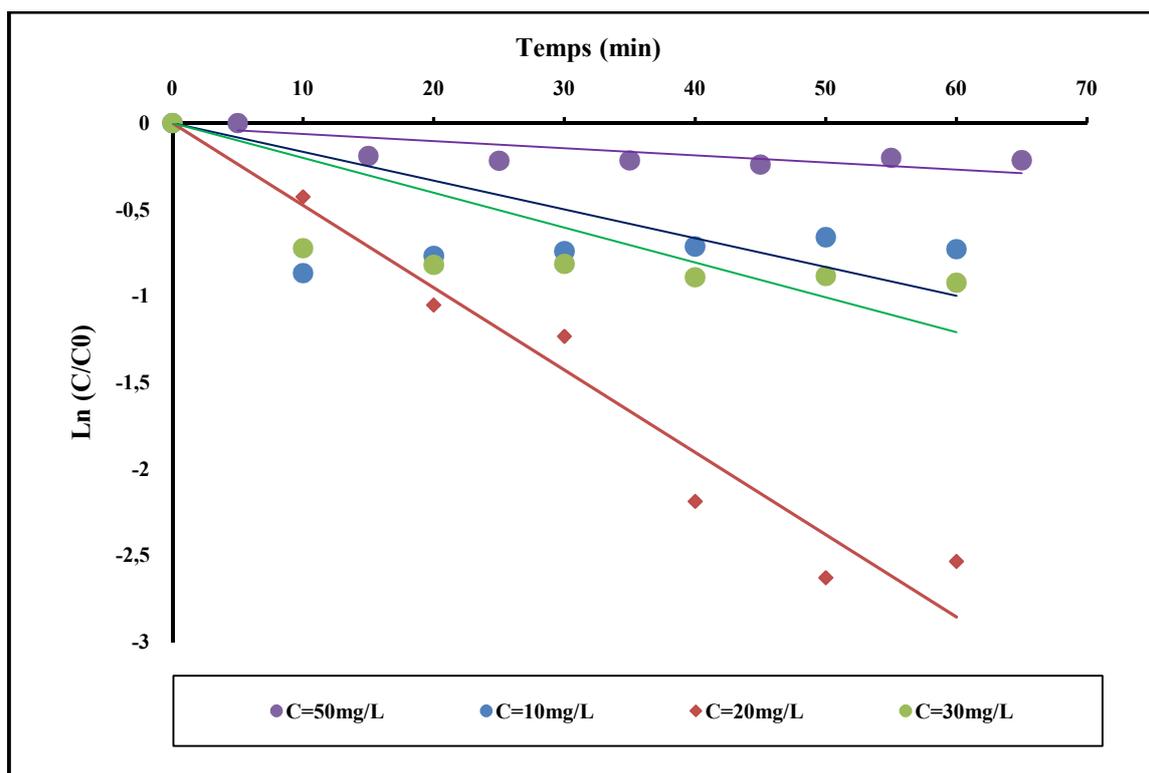
**Figure IV.11 :** Evolution temporelle de la concentration réduite en RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentrations initiales de RC ([NZF]=0,1g/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).



**Figure IV.12** : Effet de la concentration initiales de RC sur le taux de décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène ( $[NZF]=0,1\text{g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4\text{mL}$ ,  $T=20\text{-}25^\circ\text{C}$ , temps de contact =60 minutes).

Ainsi, la concentration initiale de substrat est un paramètre plus déterminant sur la vitesse de décoloration de RC dans le procédé d'oxydation hétérogène. Pour la suite de notre travail, la valeur de la concentration initiale optimale en colorant choisie, sera donc 20 mg/L.

A partir des résultats expérimentaux issus de l'oxydation hétérogène de RC à différentes concentration initiales de RC, nous avons testé le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. La linéarité des courbes **figure IV.13** présentant la variation logarithmique  $\ln C/C_0$  en fonction du temps de contact ( $t$ ) traduit un loi du pseudo-premier- ordre ( $C = C_0 \cdot e^{-k_1 t}$ ). Les paramètres cinétiques (constantes de vitesse  $k_1$ , temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et les coefficients de régressions ( $R^2$ ) sont présentés dans le **tableau IV.5** Les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et du temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) sont respectivement égales à  $0,14 \text{ min}^{-1}$  et  $4,951 \text{ min}$  pour 10 mg/L,  $0,381 \text{ min}^{-1}$ ,  $1,819 \text{ min}$  pour 20 mg/L,  $0,167 \text{ min}^{-1}$  et  $4,150 \text{ min}$  pour 30 mg/L,  $0,041 \text{ min}^{-1}$  et  $16,906 \text{ min}$  pour 50 mg/L.



**Figure IV.13 :**Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration initiales de RC ([NZF]=0,1g/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).

**Tableau IV.5 :**Les paramètres cinétique de la décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration initiales de RC ([NZF]=0,1g/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).

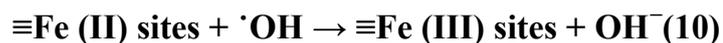
C (mg/L)	η(%)	K (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>
10	52,46	0,14	4,95	-
<b>20</b>	<b>92,07</b>	<b>0,38</b>	<b>1,82</b>	<b>0,912</b>
30	56,86	0,167	4,15	0,401
50	19,17	0,041	16,91	-

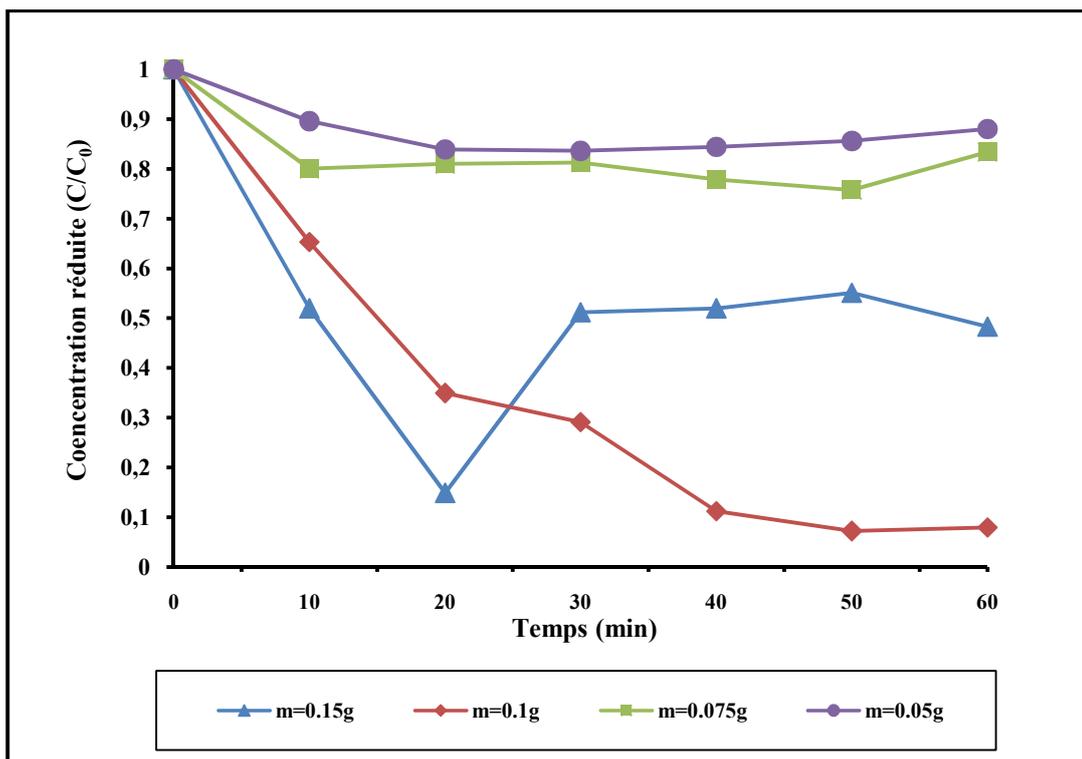
### IV.3.6 Effet de la concentration massique de NZF

L'évolution temporelle de la concentration réduite ( $C/C_0$ ) de RC en fonction de la concentration massique de NZF **figure IV.14** met en évidence la rapidité de la cinétique de décoloration de RC suivi d'un maximum atteint au court de 10-20 minutes, puis la décoloration devient lente pour se stabiliser au bout de 10 minutes pour les masses de 0.05, 0.075 et 0.15 g/L, alors que pour une masse optimale de 0.1 g/L, l'équilibre est pratiquement atteint au bout de 50 minutes.

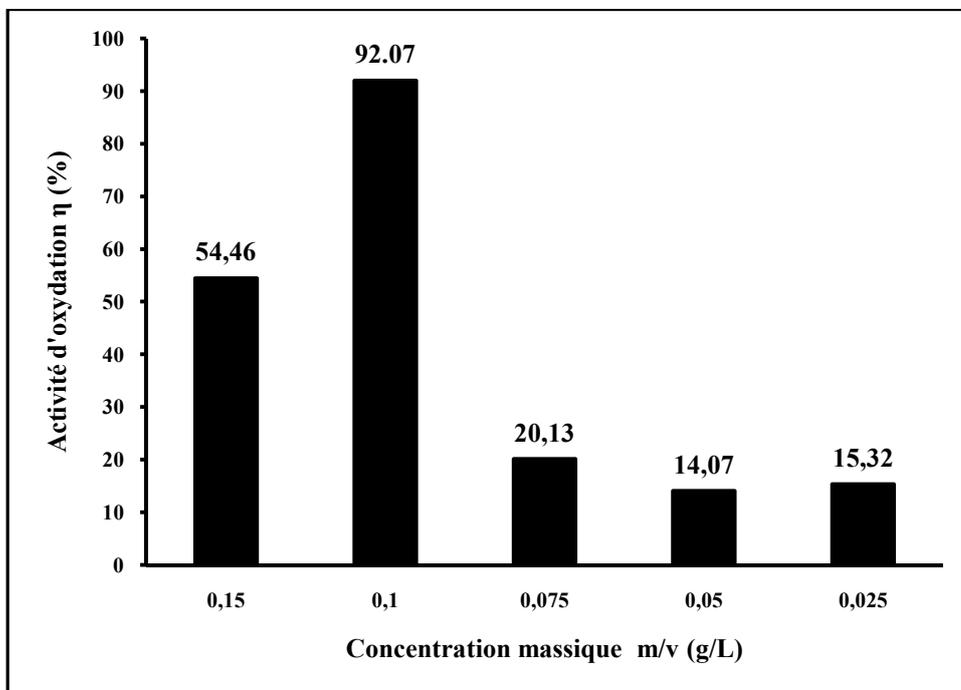
Selon les résultats obtenus, **figures IV.15**, l'efficacité de décoloration augmente de 54.46 à 92.07% quand la concentration massique de NZF varie de 0.05 à 0.1g/l, puis il diminue progressivement pour atteindre 20.13 % à 0.075g/L. Au-delà de 0.1 g/L, l'efficacité de décoloration reste sensiblement constante.

Une décoloration maximale de l'ordre de 92,07% a été enregistrée en présence de NZF à 0.1g/L. Ce résultat est attribué à la disponibilité massive des sites actifs sur la surface du catalyseur NZF et la génération des radicaux hydroxyles libres selon (eq.4). Par contre, pour une concentration massique de NZF supérieure à 0.1g/L, nous remarquons que, la réaction de Fenton devient plus difficile en raison d'un plus de l'effet de rétention des radicaux  $\cdot\text{OH}$  pendant des réactions secondaires indésirables (**équation 10**) :



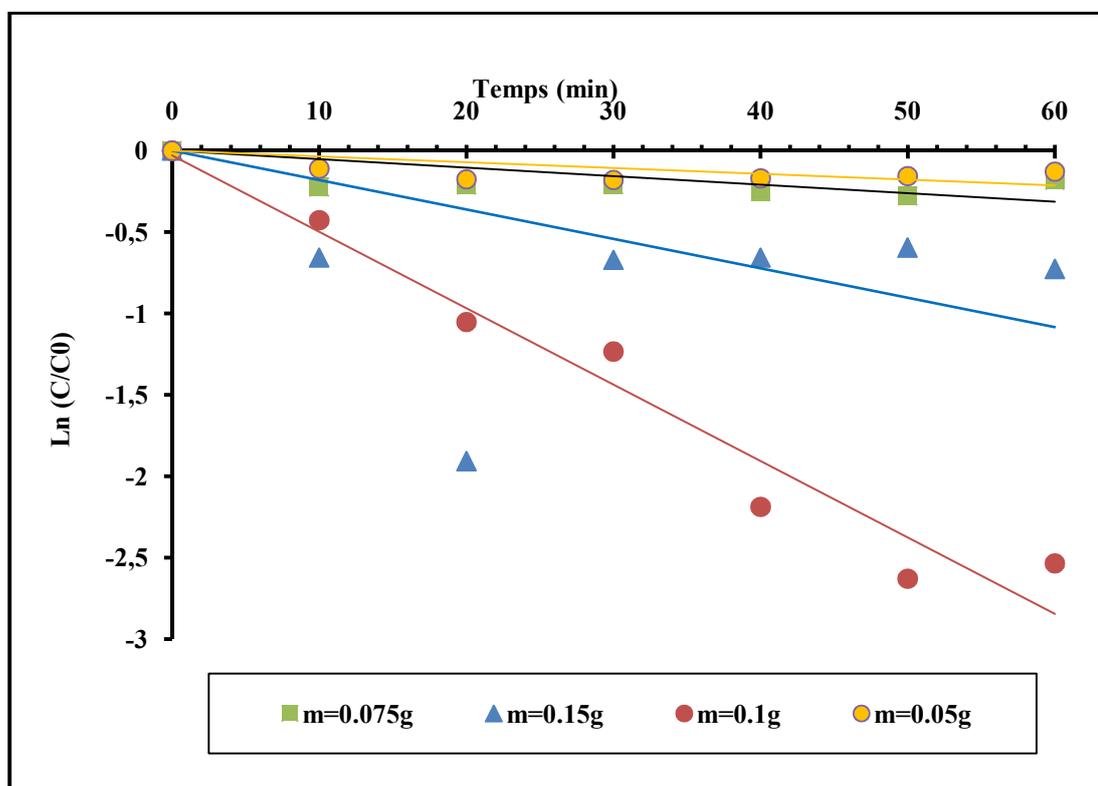


**Figure IV.14 :** Evolution temporelle de la concentration réduite en RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentrations massiques de NZF ([RC]=20mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).



**Figure IV.15 :** Effet de la concentration massiques de NZF sur le taux de décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène ([RC]=20 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4mL, T=20-25°C, temps de contact =60 minutes).

La modélisation des cinétiques de décoloration de RC lors de l'oxydation hétérogène à différentes concentrations massiques de NZF à l'aide de l'équation linéaire de pseudo premier-ordre est illustrée sur la **figure IV.16**. Les paramètres cinétiques (constantes de vitesse  $k_1$ , temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et les coefficients de régressions ( $R^2$ ) sont rassemblés dans le **tableau IV.6**. Ce modèle indique qu'en présence de NZF à différentes concentrations massiques de NZF, la cinétique de décoloration de RC est de l'ordre 1. Le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en du temps d'oxydation donne, pour chaque concentration massique de NZF, une droite quasi-linéaire. Ce résultat montre que la cinétique de la décoloration de RC est réellement du premier pseudo ordre.



**Figure IV.16 :** Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration massique de NZF ( $[RC]=20$  mg/L,  $[H_2O_2]=4$  mL,  $T=20-25^\circ C$ , temps de contact =60 minutes).

**Tableau IV.6** Les paramètres cinétique de la décoloration de RC lors de la réaction Fenton hétérogène à différentes concentration massiques de NZF ( $[RC]=20$  mg/L,  $[H_2O_2]=4$  mL,  $T=20-25^\circ C$ , temps de contact =60 minutes).

m (mg)	m/v (g/L)	$\eta(\%)$	K ( $\text{min}^{-1}$ )	$t^{1/2}$ (min)	R <sup>2</sup>
25	0,25	15,32			
50	0,5	14,07	0,029	23,91	-
75	0,75	20,13	0,043	16,119	-
<b>100</b>	<b>1</b>	<b>92,07</b>	<b>0,38</b>	<b>1,82</b>	<b>0,912</b>
150	1,5	15,32	0,154	4,50	-

**Références bibliographiques**

- [1] S.A. SeyyedEbrahimi , J. Azadmanjiri, Evaluation of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ferrite nanocrystalline powder synthesized by a sol–gel auto-combustion method, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, P. 802–804(2007).
- [2] M. Atif, M. Nadeem, R. Grössinger, R. Sato Turtelli, Studies on the magnetic, magnetostrictive and electrical properties of sol–gel synthesized Zn doped nickel ferrite, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 5720–5724.
- [3] Abdul Samee Fawzi, A.D. Sheikh, V.L. Mathe, Structural, dielectric properties and AC conductivity of  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites, *J. Alloy. Compd.* 502(2010) 231–237.
- [4] Ch. Srinivas a,n, B.V. Tirupanyamb, S.S. Meena c, S.M. Yusuf c, Ch. SeshuBabu a, K.S. Ramakrishna d, D.M. Potukuchi e, D.L. Sastry Structural and magnetic characterization of co-precipitated  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 407 (2016) 135–141
- [5] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Edition Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98-99.

A teal-colored scroll graphic is centered on the page. The scroll is unrolled, with the word "Conclusion" written in a black serif font in the center of the unrolled portion. The scroll has a white outline and a subtle shadow beneath it.

*Conclusion*

### Conclusion générale

L'objectif fondamental de ce travail est traduit par la mise en œuvre d'un matériau innovant à base d'oxydes mixtes judicieusement choisis de type spinelle  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZF) élaboré par voie sol-gel à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24h. La phase ainsi obtenue a été caractérisée par DRX, MEB, IRTF. L'efficacité d'oxydation hétérogène de ce matériau a été réalisée à l'abri de la lumière vis -à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle en l'occurrence : le rouge Congo (RC) par l'analyse spectroscopie UV-visible en fonction des paramètres expérimentaux : (i) le volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (ii) le pH de solution, (iii) la concentration initiale du colorant RC et (iv) la concentration massique du catalyseur NZF.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail permet de dégager les conclusions suivantes :

- 1- Le résultat issu de la caractérisation de DRX a permis d'observer la présence d'une phase unique du composé spinelle  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de **symétrie cubique et de** groupe d'espace Fd3m, conformément au fichier ASTM référence (01-086-2267). Le paramètre de maille « a » et la taille moyenne des cristallites ( $d_{\text{DRX}}$ ) d'environ 8.2864 Å et 81,62 nm ont été trouvés.
- 2- La micrographie MEB de spinelle  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en surface a révélé la présence de fragments de différentes tailles.
- 3- Les analyses par spectroscopie IRTF effectuées sur nos échantillons élaboré par la voie sol-gel après calcination à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24h ont révélé la présence des vibrations d'élongations O-M et O-M-O dans la plage  $410$  et  $640\text{ cm}^{-1}$ .
- 4- L'évolution spectrale de RC en fonction de pH est caractérisée par un effet bathochromique qui s'est manifesté par le déplacement de la bande d'absorption caractéristique de monomère (496-498 nm) à  $\text{pH} \geq 6$  vers les grandes longueurs d'ondes, atteignant 537,5 et 595,5 nm à pH 4 et 2 respectivement.
- 5- Les tests d'efficacité d'oxydation hétérogène ont montré que le RC se manifeste une très faible affinité d'oxydation vis-à-vis du catalyseur  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En revanche, des efficacités maximales de l'ordre de 90,39 % et 92,78 % sont obtenues au bout de 40-50 minutes en présence de 3 et 4 mL d'

$H_2O_2$  respectivement, traduisant une réactivité plus grande du peroxyde de dihydrogène vis-à-vis du catalyseur NZF pour générer des radicaux hydroxyles susceptibles de dégrader le substrat organique.

- 6- La meilleure efficacité de décoloration de RC par le NZF en présence de  $H_2O_2$  est observée à pH 7,46. Par contre, en milieu basique, la dégradation du RC devient plus difficile à cause de l'instabilité du  $H_2O_2$  et son auto décomposition qui donne lieu aux  $H_2O$  et  $O_2$ .
- 7- le processus de décoloration de RC par le catalyseur exploré dépend fortement de concentrations initiales de RC. En effet, le taux de décoloration augmente de 52,46 à 92,07% lorsque la concentration initiale en RC passe de 10 à 20 mg/L, puis il diminue progressivement pour atteindre 19.17 % à 50 mg/L.
- 8- l'efficacité de décoloration augmente de 54.46 à 92.07% quand la concentration massique de NZF varie de 0.05 à 0.1g/l, puis il diminue progressivement pour atteindre 20.13 % à 0.075g/L. Au-delà de 0.1 g/L, l'efficacité de décoloration reste sensiblement constante.
- 9- Le colorant Rouge Congo ne présente pas la même affinité vis-à-vis du catalyseur lors de l'adsorption à l'obscurité pour les deux paramètres : l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) et la température de la solution dans les différents procédés d'oxydation explorés. En effet, l'équilibre d'adsorption est pratiquement obtenu au bout de 30 min de contact.
- 10- L'étude cinétique de décoloration de RC le catalyseur NZF en présence de  $H_2O_2$  (réaction Fenton hétérogène), pour différents paramètres opératoires (volume de  $H_2O_2$ , pH de solution, concentration initiale du colorant RC et concentration massique du catalyseur NZF), met en évidence que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ( $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ ) convient parfaitement de décrire les résultats expérimentaux de l'oxydation hétérogène.

La réaction Fenton hétérogène est une technologie prometteuse pour la décontamination des eaux usées. L'utilisation de peroxyde de dihydrogène, une source massive des radicaux hydroxyles, ainsi que des substances inorganiques (catalyseurs), rend de ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de

désinfection traditionnels. Ce procédé peut être considéré comme une technologie verte.



*Annexe*

## A.1 Les ferrites spinelle de nickel-zinc

Les ferrites se classent en trois sous-familles : les spinelles, les grenats et les ferrites hexagonaux. On les distingue par leurs structures cristallines différentes : cubique pour les spinelles (de type  $MgAl_2O_4$ ) et les grenats (de type  $Mn_3Al_3Si_3O_{12}$ ), hexagonale pour les ferrites hexagonaux (de type  $BaFe_{12}O_{19}$ ). Les ferrites spinelle sont des oxydes magnétiques dont le principal constituant est le fer. Louis Néel fut un des premiers à apporter sa contribution à la compréhension des propriétés magnétiques de ces oxydes.

### A.1.1 Composition chimique

La formule la plus générale de ferrite possédant la structure du minéral spinelle  $MgAl_2O_4$  est  $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$

Où X est un cation divalent

Y est un cation trivalent

O est l'anion oxygène divalent.

Dans le cas des ferrites simples, Y correspond au fer. Les cations trivalents  $Al^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$  peuvent également se substituer au fer en position Y.

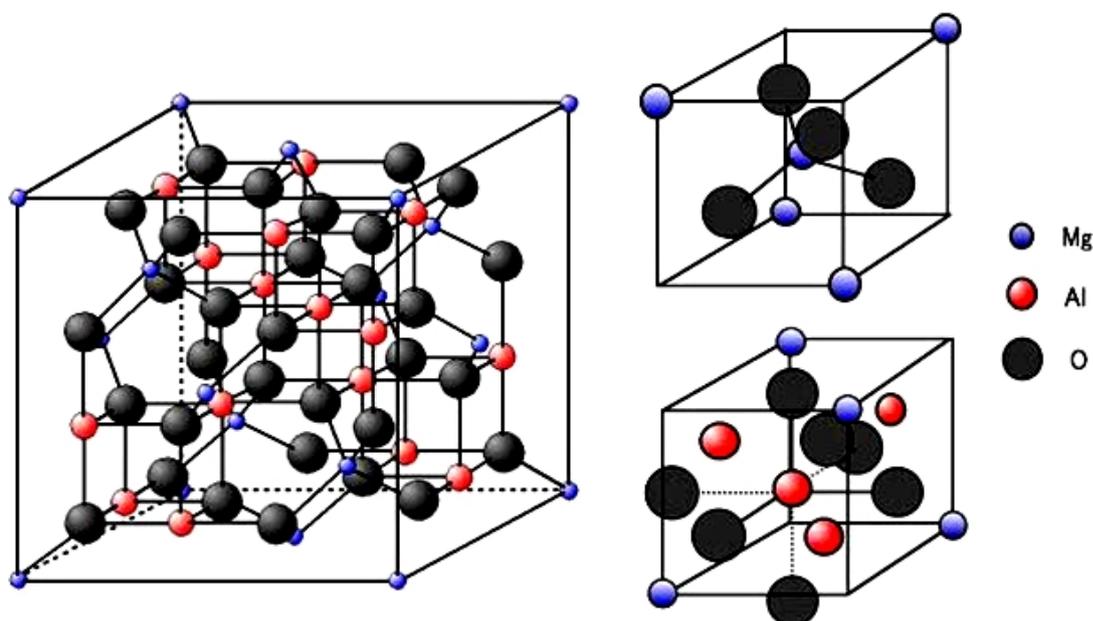
X est un ion divalent de la série des métaux de transition ou  $Mg^{2+}$  dont le rayon ionique est compris entre 0,6 et 0,9 Å. Pour les ferrites les plus courants, il représente  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$ . Une combinaison de différents ions divalents est possible et on parle alors de solution solide de ferrites ou de façon générale de ferrite mixte.

Dans certaines ferrites spinelle, le soufre peut même remplacer l'oxygène.

### A.1.2 Structure cristalline

La structure spinelle tire son nom du minéral  $MgAl_2O_4$  qui cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire du réseau spinelle a une symétrie cubique et contient huit molécules de  $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$  (**Figure I-3**). Son groupe d'espace est  $Fd3m$ . Les anions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Dans ce type d'empilement, deux types de sites interstitiels existent, tétraédriques et octaédriques entourés respectivement par 4 et 6 oxygènes. Dans une maille élémentaire existent 64 sites

tétraédriques (A) et 32 octaédriques (B) dont seulement 8 et 16 respectivement sont occupés.

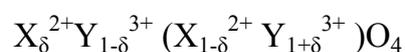


**Figure A.1** :Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique.

Si les 8 ions divalents se trouvent dans les sites tétraédriques et les 16 ions trivalents dans les sites octaédriques, *le spinelle est dit normal*. C'est le cas du minéral  $MgAl_2O_4$ .

Cependant, il existe des spinelles dans lesquels les 8 ions divalents occupent 8 des 16 sites octaédriques et les 16 ions trivalents se répartissent entre sites octaédriques et sites tétraédriques. *Le spinelle est dit inverse*.

La distribution la plus générale des cations peut être représentée par la formule :



où les ions en sites tétraédriques précèdent les parenthèses et ceux en sites octaédriques sont notés entre parenthèses.

Ainsi, pour le ferrite  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  qui est un ferrite mixte partiellement inverse, on a



Puisque la maille primitive contient huit molécules  $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ , on peut établir pour la masse volumique des ferrites la relation :

## ANNEXE

$$\rho = \frac{80M}{\mathcal{N}a^3} (\text{g/cm}^{-3})$$

où M est la masse moléculaire

a le paramètre de maille (Å)

$\eta$  le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ )

Pour une solution solide des ferrites  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $a=8,32$  Å) et  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ( $a=8,44$  Å), on peut obtenir avec une bonne approximation par interpolation linéaire les paramètres de maille des compositions intermédiaires, donc de la masse volumique théorique.

## Résumé

Ces dernières années ont vu l'émergence d'un axe « matériaux innovants » dirigé vers la réalisation de nouveaux matériaux de semi-conducteurs fonctionnelles. L'intégration de ces matériaux nécessite la maîtrise des méthodes d'élaborations et de croissance des nanoparticules dans la matrice des structures à base d'oxydes mixtes. Ce travail hautement pluridisciplinaire s'inscrit dans le cadre fondamentale de la préservation de l'environnement plus concrètement dans l'utilisation des matériaux répondant à des spécifications toujours plus exigeantes en termes de performances techniques spécifiques et particulièrement efficaces dans le domaine de visible. L'objectif essentiel de nos travaux est traduit par l'élaboration, la caractérisation de matériaux multifonctionnels à base d'oxydes mixtes judicieusement choisis en l'occurrence : le système  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZF) élaboré par voie sol-gel. La phase obtenue a été caractérisée par DRX, MEB et IRTF. L'efficacité d'oxydation de ce matériau à l'abri de la lumière vis-à-vis de l'élimination d'un polluant organique modèle en l'occurrence : le rouge Congo (RC) en milieux aqueux est déterminée par l'analyse spectroscopie UV-visible en fonction des paramètres expérimentaux clés ; Le temps de de réaction, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant RC et la concentration massique du catalyseur NZF. Pour vérifier l'applicabilité de modèle du pseudo-premier ordre, une étude cinétique basée sur la variation temporelle de la concentration réduite en fonction des différents paramètres expérimentaux explorés dans ce travail est réalisée.

**Mots clés :**  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , rouge Congo, activité d'oxydation, Fenton hétérogène.