



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955 – Skikda

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

Faculté de technologie

كلية التكنولوجيا

Département de génie des procédés

قسم هندسة الطرائق

Réf : D012123022D

Thèse

En vue de l'obtention du diplôme

Doctorat 3^{ème} Cycle - LMD

En Génie des Procédés

Option : Catalyse

Présentée par :

M^{lle} Gouasmia Abir

Dégradation photocatalytique et électrochimique des polluants en présence des catalyseurs monométalliques et bimétalliques

Soutenue le : 23/11/2023

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		Etablissement
M ^{me} Ammouchi Nesrine	MCA	Présidente	Université de Skikda
M ^{me} Zouaoui Emna	Professeur	Rapporteur	Université de Skikda
M ^{me} Sobhi Chafia	Professeur	Co-rapporteur	Université de Skikda
M ^{me} Marsa Zoubida	MCA	Examinatrice	Université de Skikda
Mr. Bendjefal Hacene	MCA	Examineur	ENSET-Skikda
Mr. Haddad Ahmed	MRA	Invité	CRTI- Alger

Année Universitaire 2023-2024

Résumé

Dans ce travail de thèse, deux procédés d'oxydation avancée POAs (photocatalyse hétérogène et procédé électrochimique) ont été appliqués dans la dégradation d'un polluant organique (Vert de Malachite VM) en solution aqueuse, en utilisant trois catalyseurs à base de cuivre. Les deux premiers oxydes (CuO et CuCo_2O_4) ont été synthétisés par la méthode de Co-précipitation et le dernier (CuFe_2O_4) par la méthode de sol-gel-auto-combustion. Les principales caractéristiques de nos échantillons ont été identifiées par DRX, IR-TF, UV-DRS, MEB-EDX, BET, et VSM. La présence des phases Monoclinic, Cubic, et Tétragonal dans CuO , CuCo_2O_4 , et CuFe_2O_4 , respectivement ont été montrés avec des énergies de gap de 1,49; 1,44 et 1,68 eV respectivement. Dans une première partie, le CuO et CuCo_2O_4 ont été évalué dans la dégradation photocatalytique de VM sous irradiation solaire et micro-ondes, dont les résultats montrent une excellente activité catalytique de CuO par rapport au CuCo_2O_4 dans la plus part des tests étudiés (effet de concentration initial, masse de catalyseur, et source d'irradiation). La réaction de dégradation est décrite par une cinétique du premier ordre. Le catalyseur de CuFe_2O_4 a été utilisé pour la modification d'une électrode à pâte de carbone (CuFe-EPC) afin de le tester dans l'oxydation électrochimique de VM. La bonne stabilité et l'électroactivité de l'électrode modifiée ont été montrées. CuFeEPC présente activité électrocatalytique puissante en électro-oxydation de VM dans des conditions optimales (pH libre, 10 ppm de VM, 10 V de potentiel, et 15 min d'électrolyse).

Mots-clés : Dégradation photocatalytique, procédé électrochimique, vert de malachite, catalyseurs à base de cuivre, électrode modifiée.

Abstract

In this thesis work, two advanced oxidation processes (AOPs) (heterogeneous photocatalysis and electrochemical process) were applied in the degradation of an organic pollutant (Malachite green MG) in aqueous solution, using three catalysts based on copper. The two first oxides (CuO and CuCo₂O₄) were synthesized by the co-precipitation method and the last (CuFe₂O₄) by the sol-gel-auto-combustion method. The main characteristics of our samples have been identified by XRD, FTIR, DRS-UV, SEM-EDX, BET, and VSM. The presence of the Monoclinic, Cubic, and Tetragonal phases in CuO, CuCo₂O₄, and CuFe₂O₄, respectively were shown with gap energies values of 1.49, 1.44, and 1.68 eV respectively. In a first part, the CuO and CuCo₂O₄ were evaluated in the photocatalytic degradation of MG under solar and microwave radiation, where the results show an excellent catalytic activity of CuO compared to CuCo₂O₄ in most of the studied tests (effect of initial concentration, catalyst mass, and source of irradiation). The degradation reaction is described by a first order kinetics. The CuFe₂O₄ catalyst was used to modify a carbon paste electrode (CuFe-CPE) in order to test it in the electrochemical oxidation of MG. The good stability and electroactivity of the modified electrode have been shown. CuFeCPE presents powerful electrocatalytic activity in MG electro-oxidation under optimal conditions (free pH, 10 ppm of MG, 10 V of potential, and 15 min of electrolysis).

Keywords: photocatalytic degradation, electrochemical process, malachite green, copper-based catalysts, modified electrode.

ملخص

في هذا البحث، تم تطبيق عمليتي أكسدة متقدمتين (AOPs) (التحفيز الضوئي غير المتجانس والعملية الكهروكيميائية) في تحلل ملوث عضوي (أخضر الملاكيت MG) في محلول مائي، باستخدام ثلاثة محفزات مكونة من النحاس. تم تصنيع أول محفزين (CuO و CuCo_2O_4) بواسطة طريقة الترسيب المشترك والمحفز الأخير (CuFe_2O_4) بواسطة طريقة الاحتراق التلقائي للجيل الهلامي. تم تحديد الخصائص الرئيسية لعيناتنا بواسطة XRD و FTIR و DRS-UV و SEM-EDX و BET و VSM. تم توضيح وجود التركيبة أحادية الميل، والمكعبة، ورباعية الزوايا في CuO و CuCo_2O_4 و CuFe_2O_4 على التوالي بقيم طاقات فجوة تبلغ 1,49 و 1,44 و 1,68 eV. في الجزء الأول، تم تقييم CuO و CuCo_2O_4 في التحلل التحفيزي الضوئي لـ MG تحت الإشعاع الشمسي والأمواج القصيرة، حيث أظهرت النتائج نشاطاً تحفيزياً ممتازاً لـ CuO مقارنة بـ CuCo_2O_4 في معظم الاختبارات المدروسة (تأثير التركيز الأولي، كتلة المحفز، ومصدر الإشعاع). تم وصف تفاعل التحلل بواسطة حركية من الدرجة الأولى. تم استخدام محفز CuFe_2O_4 لتعديل قطب معجون الكربون (CuFe-CPE) من أجل اختباره في الأكسدة الكهروكيميائية لـ MG. تم عرض الاستقرار الجيد والنشاط الكهربائي للإلكترود المعدل. يقدم CuFeCPE نشاطاً كهربائياً قوياً في الأكسدة الكهروكيميائية MG في الشروط المثالية (pH حر في المحلول، 10ppm من MG، 10V من التوتر، و 15 دقيقة من التحليل الكهربائي).

الكلمات المفتاحية: التحلل التحفيزي الضوئي، العملية الكهروكيميائية، أخضر الملاكيت، المحفزات القائمة على النحاس، القطب المعدل.

Je dédie ce modeste travail

*À mes exemples éternels, À mes sources de joie et de bonheur, et À ceux qui me sont les plus chers du monde : À mon père **RABAH** et ma mère **FADILA** ;*

Je vous remercie vraiment de tout mon cœur pour vos soutiens, encouragements, et tout ce que vous m'apportez dans la vie. Maman et papa, sans vous je n'en serais pas là aujourd'hui.

*À mes frères **Khalil** et **Hamdi***

*À mes sœurs **Nesrine** et **Hana***

*À ma nièce **Linouch** et mon neveu **Nidhal***

*À tous les membres des familles : **Gouasmia** et **Lalaibia** chacun par son nom*

*À mes sœurs de cœur : **Dalila**, **Naila**, et **warda***

À tous ceux et celles qui m'aime

À tous ceux qui m'a soutenue de près ou de loin pour mener à terme ce travail.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de **Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI)**, Université de 20 Aout 1955- Skikda- et au **Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI)**, Alger, Algérie.

Merci mon **Dieu** tout puissant de m'avoir guidé dans le chemin droit, et de m'avoir donné le courage, la force, la patience et la volonté pour accomplir ce modeste travail.

Tout d'abord, je tiens à exprimer de tout mon cœur mes grands remerciements à ma directrice de thèse madame **Zouaoui Emna**, professeur à l'université de Skikda, pour m'avoir proposée ce sujet de thèse et m'encadrée tout au long de ce travail. Merci pour les nombreuses idées, et les précieux conseils qui m'ont aidé à la progression de ces travaux de recherche. Merci pour sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse. Tout simplement, j'ai un grand plaisir de travailler sous sa direction.

Je remercie également ma co-directrice de thèse madame **Sobhi chafia**, professeur à l'université de Skikda, pour leur soutien et pour m'avoir accordée leur confiance.

J'adresse mes sincères reconnaissances à monsieur **Haddad Ahmed**, Maître de recherches class A au centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) pour m'avoir accepté de travailler avec son équipe de recherche et pour son contribution à la réalisation de cette thèse. Ses nombreux conseils et son aide m'ont beaucoup apporté.

J'exprime ma profonde gratitude à madame **Ammouchi Nesrine**, Maître de conférences A et doyenne de la faculté de Technologie à l'université de Skikda pour m'avoir acceptée de présider le jury de ma soutenance.

Mes vifs remerciements à monsieur **Bendjeffal Hacene**, Maître de conférences A à l'Ecole National Supérieure d'Enseignement Technologique (ENSET) et madame **Marsa Zoubida**, Maître de conférences A à l'université de Skikda pour m'avoir accepté d'examiner et évaluer ce travail.

Enfin, je voudrais exprimer mes chaleureux remerciements aux collègues, chercheurs, techniciens, étudiants et toute personne ayant contribué de près ou de loin à ma formation doctorale au sein de l'université de Skikda et au centre de recherche en Technologies industrielles.

A tous, encore une fois, merci infiniment.

Liste de Figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations et Symboles

Table des Matières

Introduction Générale.....	2
Références Bibliographiques.....	5

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Introduction.....	7
I.2 Procédés de dégradation des polluants.....	7
I.3 Procédés de traitement classiques.....	7
I.3.1 Procédés physiques.....	7
I.3.2 Procédés chimiques.....	8
I.3.3 Procédés biologiques.....	8
I.4 Procédés d'oxydation avancée POAs	8
I.4.1 Définition et principe.....	8
I.4.2 Radicaux hydroxyles.....	9
I.4.3 Classification des POAs.....	11
I.4.4 Avantages et inconvénients des POAs.....	12
I.5 Photocatalyse.....	12
I.5.1 Photocatalyse hétérogène.....	12
I.5.2 Principe de photocatalyse hétérogène.....	13
I.5.3 Effet des paramètres opérationnels sur le processus photocatalytique.....	14
I.5.4 Semi-conducteurs utilisés en photocatalyse hétérogène.....	15
I.5.5. Photocatalyse solaire.....	16
I.5.6 Photocatalyse couplée avec d'autres procédés	17
I.6 Procédés d'Oxydation Electrochimique.....	17
I.6.1 Principe de fonctionnement.....	18
I.6.1.1 Oxydation Direct.....	19
I.6.1.2 Oxydation indirect.....	19

I.6.2 Facteurs affectant le système d'oxydation électrochimique.....	20
I.7 Nanoparticules d'oxydes Semi-conducteurs à base de cuivre.....	21
I.7.1 Caractéristiques des nanoparticules à base de cuivre.....	21
I.7.1.1 Propriétés de l'oxyde cuivrique	21
I.7.1.2 Propriétés de spinelle CuM_2O_4 (M : Métal de transition).....	23
I.7.2 Principales méthodes de synthèse des nanoparticules à base de cuivre	24
I.8 Polluants étudiés.....	24
I.8.1 Vert de Malachite.....	24
I.9 Aperçu sur les travaux réalisés sur la dégradation photocatalytique et électrochimique des colorants.....	26
I.10 Conclusion.....	28
Références Bibliographique	30

Chapitre II : Techniques et Méthodologies Expérimentales

II.1 Produits chimiques et Matériaux utilisés.....	46
II.1.1 Produits chimiques.....	46
II.1.2 Matériaux.....	47
II.2 Méthodes de synthèse des nanoparticules.....	47
II.2.1 Méthodes de précipitation et co-précipitation.....	47
II.2.2 Méthode Sol-gel auto-combustion.....	48
II.3 Techniques de caractérisation et appareillages.....	49
II.3.1 Techniques structurales et morphologiques.....	49
II.3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	49
II.3.1.2 Analyse par le microscope électronique à balayage couplé avec spectroscopie X à dispersion d'énergie (MEB EDX).....	52
II.3.1.3 Analyse par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	54
II.3.2 Techniques optiques.....	55
II.3.2.3 Spectroscopie de réflectance diffuse (UV-DRS).....	55
II.3.3 Techniques texturales.....	57

II.3.3.1 Analyse par adsorption/désorption d'azotes.....	57
II.3.4 Techniques magnétiques.....	59
II.3.4.1 Analyse par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	59
II.4 Méthodologies expérimentales.....	61
II.4.1 Dispositifs Photocatalytiques.....	61
II.4.2 Dispositif électrochimique.....	63
II.4.2.1 Cellule électrochimique.....	64
II.4.2.2 Solution d'électrolyte.....	64
II.4.2.3 Electrodes utilisés.....	65
II.4.2.3.1 Electrode de travail.....	65
II.4.2.3.2 Préparation d'électrode de travail.....	65
II.4.2.4 Caractérisations électrochimiques.....	66
II.4.2.4.1 Voltaampérométrie cyclique (VC).....	66
II.4.2.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	67
II.5 Préparation des solutions a traitée.....	67
II.6 Techniques analytiques.....	67
II.6.1 Spectroscopie UV-Visible.....	67
Références Bibliographiques.....	69

Chapitre III : Préparation et Caractérisation

III.1 Synthèse des semi-conducteurs à base de cuivre.....	72
III.1.1 Synthèse des semi-conducteurs CuO et CuCo ₂ O ₄ par Co-précipitation.....	72
III.1.2 Synthèse de CuFe ₂ O ₄ par sol-gel auto-combustion.....	73
III.2 Caractérisation physico-chimique des semi-conducteurs préparés.....	74
III.2.1 Caractérisation de CuO et CuCo ₂ O ₄	74
III.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	74
III.2.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge en transformé de Fourier (IR-TF).....	76
III.2.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	77
III.2.1.4 Analyse de la composition élémentaire par EDX.....	80

III.2.1.5 Détermination de bande interdite par spectroscopie de réflectance diffuse (UV-DRS).....	81
III.2.2.6 Analyse par adsorption-désorption d'azote.....	82
III.2.2 Caractérisation de CuFe_2O_4	84
III.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	84
III.2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge en transformé de Fourier (IR-TF)..	85
III.2.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	86
III.2.2.4 Analyse de la composition élémentaire par EDX.....	88
III.2.2.5 Détermination de bande interdite par spectroscopie de réflectance diffuse (UV-DRS).....	88
III.2.2.6 Analyse par adsorption-désorption d'azote.....	89
III.2.2.7 Analyse par magnétomètre à échantillon vibrant.....	90
Références Bibliographiques.....	92

Chapitre IV : Résultats Catalytiques et Discussions

Partie A : Dégradation photocatalytique du Vert de Malachite sous irradiation solaire et Micro-ondes en présence de CuO et CuCo_2O_4

IV.1 Introduction.....	95
IV.2 Etude spectrale de Vert de Malachite (VM).....	95
IV.3 Dégradation photocatalytique de VM.....	96
IV.3.1 photodégradation sous irradiation solaire.....	96
IV.3.1.1 Paramètres influençant la dégradation de VM.....	96
IV.3.1.1.1 Effet de la concentration initial.....	96
IV.3.1.1.2 Effet de la masse de photocatalyseur.....	98
IV.3.2 Photodégradation sous irradiation de Micro-ondes.....	99
IV.3.2.1 Effet de la puissance de Micro-ondes.....	99
IV.3.1.2 Effet de la concentration initial.....	100
IV.3.1.3 Effet de la masse de photocatalyseur.....	101
IV.4 Etude cinétique.....	102
IV.5 Réutilisabilité et stabilité des photocatalyseurs.....	104
IV.6 Conclusion.....	105

***Partie B : Dégradation électrochimique du Vert de Malachite en utilisant une électrode à
pâte de carbone modifiée avec l'oxyde de CuFe_2O_4***

IV.7 Introduction.....	107
IV.8 Caractérisations électrochimiques.....	107
IV.8.1 Analyse par voltampérométrie cyclique (VC).....	107
IV.8.1.1 Effet de la vitesse de balayage.....	109
IV.8.1.2 Stabilité électrochimique de l'électrode.....	111
IV.8.2 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	112
IV.9 Dégradation électrochimique du VM.....	113
IV.9.1 Effet du potentiel appliqué.....	113
IV.9.2 Effet du pH de solution.....	114
IV.9.3 Effet du temps d'électrolyse.....	115
IV.10 Conclusion.....	116
Références Bibliographiques.....	117
Conclusion Générale.....	120

Liste des Figures

Chapitre I		
Figure I.1	Processus de formation des radicaux hydroxyles OH [•]	10
Figure I.2	Classification des procédés d'oxydation avancée (POAs)	11
Figure I.3	Mécanisme de la photocatalyse hétérogène	14
Figure I.4	Positions des bandes de valence et de conduction pour certains semi-conducteurs en comparaison avec différents couples redox à pH=10	16
Figure I.5	Mécanismes directs et indirects de l'oxydation électrochimique des polluants	18
Figure I.6	Structure cristalline de CuO	22
Figure I.7	Structure cristalline d'un spinelle oxyde	23
Figure I.8	Structure moléculaire de vert de malachite	25
Chapitre II		
Figure II.1	Diffractomètre ULTIMAT IV Rigaku.	50
Figure II.2	Schéma représentatif des composants d'un diffractomètre des rayons X	51
Figure II.3	Appareille de MEB couplé à l'EDX	52
Figure II.4	Schéma représentatif de principe de fonctionnement du MEB	53
Figure II.5	Spectrophotomètre de Perkin-Elmer 1720-x	55
Figure II.6	Spectrophotomètre UV-Vis Jasco V650	56
Figure II.7	Instrument d'adsorption-désorption Autosorb IQ	58

Figure II.8	Magnétomètre a échantillon vibrant (type lakeshore 7404)	60
Figure II.9	Image schématique du magnétomètre à échantillon vibrant	61
Figure II.10	Schéma de montage des tests photocatalytiques sous irradiation solaire	62
Figure II.11	Schéma de montage des tests photocatalytiques sous irradiation micro-ondes	62
Figure II.12	Montage électrochimique utilisé pour l'électro-oxydation de VM	63
Figure II.13	Schéma de la cellule électrochimique	64
Figure II.14	Préparation des électrodes a pâte de carbone modifiée	66
Figure II.15	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV	68
Chapitre III		
Figure III.1	Schéma présentatif de la préparation des semi-conducteurs (CuO et CuCo ₂ O ₄) par Co-précipitation	73
Figure III.2	Schéma présentatif de la préparation de CuFe ₂ O ₄ par sol-gel auto-combustion	74
Figure III.3	Diffractogramme de Cu-500 et CuCo-500 préparés par co-précipitation	75
Figure III.4	Les spectres infrarouges de (a) Cu-500 et (b) CuCo-500	77
Figure III.5	Imagerie MEB de Cu-500 par (a) détecteur ETD et (b) détecteur CBS	78
Figure III.6	Imagerie MEB de CuCo-500 par (a) détecteur ETD et (b) détecteur CBS	79
Figure III.7	Les spectres EDX du Cu-500 (a) et CuCo-500 (b)	80
Figure III.8	Les spectres UV-DRS (a) et plot de $(\alpha h\nu)^2$ Vs. $h\nu$ (b) de Cu-500 et CuCo-500	82

Figure III.9	Isotherme d'adsorption-désorption de Cu-500 et CuCo-500	83
Figure III.10	Diffractogramme de CuFe ₂ O ₄ préparé par sol-gel auto-combustion	84
Figure III.11	Spectre infrarouge de CuFe ₂ O ₄	86
Figure III.12	Imagerie MEB de CuFe ₂ O ₄	87
Figure III.13	Spectre EDX de CuFe ₂ O ₄	88
Figure III.14	Spectre UV-DRS et plot de $(ah\nu)^2$ Vs. $h\nu$ (b) de CuFe ₂ O ₄	89
Figure III.15	Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores de CuFe ₂ O ₄	90
Figure III.16	Courbe d'aimantation (loup d'hystérésis) de CuFe ₂ O ₄	91
Chapitre IV		
Figure IV.1	Spectre d'absorption (a) et courbe d'étalonnage (b) de VM	96
Figure IV.2	Effet de la concentration initial de VM sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs préparés par co-précipitation : (a) 20ppm, (b) 40ppm, et (c) 60ppm [temps d'irradiation 150min, $m_{cata}= 100mg$, et 3ml de H ₂ O ₂]	97
Figure IV.3	Effet de la masse des photocatalyseurs sur la photodégradation du VM : (a) 50, (b) 100, (c) 200, et (d) 300mg 60ppm [temps d'irradiation 150min, 20 ppm du VM, et 3ml de H ₂ O ₂]	99
Figure IV.4	Effet de la puissance de micro-ondes sur la dégradation photocatalytique de VM : (a) 350W, et (b) 500W [temps d'irradiation 7min, 20ppm du VM, $m_{cata}= 100mg$, et 3ml de H ₂ O ₂]	100
Figure IV.5	Effet de la concentration de VM : (a) 20, (b) 40 et (c) 60 ppm [8 min d'irradiation avec 350 W, 100 mg de photocatalyseur et 3 ml de H ₂ O ₂]	101
Figure IV.6	Effet de la quantité de photocatalyseur sur la photodégradation du VM lors de l'utilisation d'une irradiation Micro-ondes de puissance de 350 W : (a) 100, (b) 200 et (c) 300 mg [8 min d'irradiation, 20 ppm de colorant et 3 ml de H ₂ O ₂]	102

Figure IV.7	Profils cinétiques de l'effet de (a) concentration de colorant et (b) masse du catalyseur	103
Figure IV.8	Réutilisation et stabilité cycliques de Cu-500 et CuCo-500 durant la photodégradation de VM	105
Figure IV.9	Voltamogramme cyclique d'EPC et CuFeEPC en absence et présence de 10 ppm de VM, à une vitesse de balayage de 100 mV/s	108
Figure IV.10	Voltampérogramme cyclique à différentes vitesse de balayage	109
Figure IV.11	Courbe de la variation du courant anodique correspondant au pic de d'oxydation du VM sur CuFeEPC en fonction de $v^{1/2}$	110
Figure IV.12	Voltamogrammes cycliques de CuFeEPC durant 100 cycles consécutifs	111
Figure IV.13	Spectre d'impédance électrochimique d'EPC et CuFeEPC	113
Figure IV.14	Effet du potentiel appliqué sur le taux de dégradation de VM	114
Figure IV.15	Effet du pH initial de la solution VM sur le taux de dégradation électrochimique	115
Figure IV.16	Effet du Temps d'électrolyse sur le taux de dégradation électrochimique	116

Liste des Tableaux

Chapitre I		
Tableau I.1	Potentiels d'oxydations des espèces oxydants	9
Tableau I.2	Avantages et désavantages des procédés d'oxydation avancés	12
Tableau I.3	Propriétés et caractéristiques de CuO	22
Tableau I.4	Propriétés physico-chimiques du vert de malachite	25
Chapitre II		
Tableau II.1	Liste des produits	46
Tableau II.2	Avantages et désavantages de la méthode sol-gel auto-combustion	49
Chapitre III		
Tableau III.1	Paramètres cristallographiques des échantillons préparés par co-précipitation	76
Tableau III.2	Analyses chimiques EDX du Cu-500 et CuCo-500	81
Tableau III.3	Propriétés texturales des échantillons (Cu-500 et CuCo-500)	83
Tableau III.4	Les paramètres de réseau et la taille moyenne de CuFe ₂ O ₄	85
Tableau III.5	Caractéristiques texturales de CuFe ₂ O ₄	90
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Valeurs de la constante de vitesse (k) et du coefficient de corrélation (R ²) de toutes les réactions photocatalytiques étudiées suivant le modèle du premier pseudo-ordre	103

Liste des Abréviations et Symboles

Abréviations	Désignations
POAs	Procédés d'Oxydation Avancées
BV	Bande de Valence
BC	Bande de Conduction
E_g	Energie de gap
e⁻	Electrons
T	Température
UV	Ultrat-Violet
VM	Vert de Malachite
DRX	Diffraction des Rayons X
IR-TF	Infrarouge aTransformée de Fourier
MEB-EDX	Microscopie Electronique à Balayage couplée avec spectroscopie X à Dispersion d'Energie
DRS	Spectroscopie de Réflectance Diffuse
VSM	Magnétomètre a Echantillon Vibrant
AT	Auto-Combustion
VC	Voltaampérometrie Cyclique
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ET	Electrode de Travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre Electrode
SBET	Surface spécifique Brunauer, Emmet et Teller
Mr	Aimantation de rémanence
Ms	Aimantation à saturation
Hc	La coercivité
EPCs	Electrodes à pâte de carbone

CuFeEPC	Electrode a pâte de carbone modifiée avec CuFe_2O_4
R^2	Coefficient de corrélation
k	Constante de vitesse



Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau est la plus importante ressource naturelle pour la perpétuation de la vie sur la planète. Environ 2/3 de cette planète est occupée par l'eau [1]. L'augmentation de la population humaine, la croissance rapide du secteur industriel, ainsi, l'utilisation intensive des produits agricoles ont un impact négatif sur la qualité de l'eau. La contamination de l'eau n'est pas un nouveau problème, mais reste toujours un sujet d'actualité.

Les matières organiques et les produits chimiques toxiques issus de branches industrielles différentes comme : l'industrie pétrochimique, textile, automobile, mécanique, et de la production cosmétique [2] constituent la source principale de la pollution de l'eau.

L'industrie de textile est l'un des secteurs industriels classiques les plus consommatrices d'eau. Les eaux de rejets textiles qui sont ensuite libérés dans l'environnement, sont fortement chargées en colorants.

Plus de 800 000 tonnes de colorants sont produits annuellement dans le monde et environ 1 à 17% de la quantité totale sont déchargés dans l'environnement [3,4]. Le fait que ces colorants sont difficiles à se décomposer dans l'eau, et très résistants à la biodégradation à cause de la grande stabilité de leurs structures moléculaires [5], implique que leurs présences dans les eaux usées génèrent une série de problèmes environnementaux et constituent une grave menace pour tous les organismes vivants (plantes, animaux, et les êtres humains)[6] car ils sont essentiellement des polluants organiques. La réponse à ces problèmes nécessite l'application des méthodes de traitement permettant l'élimination totale de ces composés toxiques avant leurs rejets dans l'environnement. Ce type de polluants est réfractaire à la majorité des procédés de traitements conventionnels, qu'ils sont parfois insuffisants et impuissants à le dégrader totalement.

Les techniques classiques dites « traditionnelles » telles que : adsorption, la coagulation, et la technique d'échanges d'ions [7] sont couramment utilisés pour le traitement des colorants mais leurs utilisations est limitée par les grands couts d'exploitation, et la faible efficacité [8], ce qui nécessite l'application de nouveaux systèmes de traitements plus efficaces.

Devant cette situation préoccupante, une stratégie prometteuse très compatible avec l'environnement a été développée et envisagée pour la dégradation des colorants appelée "les procédés d'oxydation avancée POAs". Ces procédés sont des techniques physico-chimiques alternatives capables de produire des changements profonds dans la structure chimique des polluants. Le principe des POAs est basé sur la génération des radicaux libres (OH^\bullet , O_2^\bullet , et h^+)

qui sont des agents oxydants actifs possèdent un grand potentiel d'oxydation, et une forte réactivité vis-à-vis de différents contaminants organiques toxiques[3].

Actuellement, une tendance croissante a été observée dans l'investigation de POAs. Ils sont regroupés selon leurs caractéristiques et divisés en deux grandes classes : procédés Homogènes et Hétérogènes. La Photocatlyse hétérogène et l'oxydation électrochimique sont les techniques d'oxydation avancée les plus connues et ils ont un intérêt particulier pour la destruction de tous types de polluants organiques. Ils ont un grand potentiel d'efficacité, très facile, et simple à utiliser. Les traitements photocatalytiques hétérogènes et les procédés électrochimiques permettant la minéralisation totale des polluants aqueux en CO₂, H₂O, et autres composés minéraux. L'application de ces techniques en présence des nanomatériaux semi-conducteurs (catalyseurs) s'avère très prometteurs et augmente le taux de leurs efficacité.

Au cours des dernières décennies, l'utilisation des catalyseurs hétérogènes a contribué à la réalisation de plusieurs procédés d'oxydation dans le but d'améliorer le rendement réactionnel. L'inclusion de nanomatériaux dans les POAs est due aux leurs propriétés uniques et aux grands avantages qu'ils confèrent aux processus. Certaines caractéristiques des nanomatériaux sont souhaitables comme : la sélectivité, la stabilité, et la réactivité catalytique pour assurer la bonne efficacité de traitement [9]. Dans ce contexte, une variété des catalyseurs hétérogènes ont été utilisés dans les procédés photocatalytiques et électrochimiques depuis leurs découverts. Actuellement, la synthèse de nouveaux semi-conducteurs à base de métaux de transition est largement étudiée pour réaliser de nombreuses techniques de traitement.

L'objectif principal de ce travail est, en premier lieu, de synthétiser des semi-conducteurs à base de cuivre, en utilisant la co-précipitation et sol-gel- auto-combustion comme méthodes de préparation. Par la suite, l'activité catalytique de ces derniers est évaluée dans la dégradation photocatalytique et électrochimique d'un composé issu de l'industrie de textile. Le colorant Vert de Malachite est choisi comme polluant modèle.

Ce manuscrit de thèse a été organisé comme suit :

- Le premier chapitre met en avant l'état de l'art sur la problématique de la pollution de l'environnement ainsi les différents types des procédés de traitement. Ensuite, il décrit les procédés d'oxydations avancée POAs, leurs principes, leurs avantages et inconvénients. Une brève partie est consacrée à définir le procédé photocatalytique et électrochimique en indiquant l'effet de quelques facteurs opérationnels sur le processus de chacun d'eux (concentration initial du polluant, masse du catalyseur,

source lumineuse, pH de solution, le type d'anode, intensité de courant, support électrolyte,.....). Les différentes caractéristiques des semi-conducteurs à base de cuivre sont présentées. A la fin de ce chapitre, nous dressons un aperçu sur quelques travaux de la littérature réalisés sur l'oxydation photocatalytique et électrochimique de Vert de Malachite

- Le deuxième chapitre s'attache à présenter l'ensemble de matériels, produits, et les échantillons sélectionnés pour la réalisation de ce travail de recherche. Dans ce même chapitre, les différentes méthodes de synthèse, les techniques de caractérisations, ainsi que les dispositifs expérimentaux sont décrits en détail.
- Un troisième chapitre expérimental est réservé à décrire les protocoles d'élaboration des semi-conducteurs à base de cuivre par les méthodes de co-précipitation et sol-gel-auto-combustion. Les résultats de caractérisation des matériaux synthétisés par certaines techniques physico-chimiques sont discutés.
- Le quatrième et le dernier chapitre est divisé en deux parties : la première partie est consacrée à étudier la dégradation du Vert de Malachite (VM) par photocatalyse hétérogène en utilisant l'oxyde de cuivre (CuO) et le cuivre cobaltite (CuCo_2O_4) sous une irradiation solaire et micro-ondes. L'influence de différents facteurs expérimentaux sur la cinétique de la réaction photocatalytique est discutée. La deuxième partie est focalisée à la discussion des résultats de l'oxydation électrochimique (anodique) de VM sur une électrode à pâte de carbone modifiée par des nanoparticules de CuFe_2O_4 (CuFeCPE). la caractérisation électrochimique d'électrode fabriquée ainsi l'effet des paramètres opératoires sur l'électro-oxydation est étudié.

Références Bibliographiques :

- [1] R. Y. Deshmukh, P. Sharma, and P. R. Dhote, “Water Pollution And Its Effects: A Glimpse,” vol. 20, no. 6, pp. 3574–3582, 2021, doi: 10.17051/ilkonline.2021.06.337.
- [2] N. Fessi, “Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering,” *Thèse Dr. l’Université GABES*, p. 161, 2019.
- [3] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and C. R. Mosrati, “Journal of Water Science Les colorants textiles sources de contamination de l’ eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods Les colorants textiles sources de contamination de l’ eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,” 2023.
- [4] P. V Messina and P. C. Schulz, “Adsorption of reactive dyes on titania – silica mesoporous materials,” vol. 299, pp. 305–320, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.01.039.
- [5] E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review,” *Environ. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004, doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001.
- [6] O. Moumeni and O. Hamdaoui, “Intensification of sonochemical degradation of malachite green by bromide ions,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 3, pp. 404–409, 2012, doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.08.008.
- [7] T. J. Al-Musawi, P. Rajiv, N. Mengelizadeh, I. A. Mohammed, and D. Balarak, “Development of sonophotocatalytic process for degradation of acid orange 7 dye by using titanium dioxide nanoparticles/graphene oxide nanocomposite as a catalyst,” *J. Environ. Manage.*, vol. 292, no. March, p. 112777, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112777.
- [8] A. I. Alwared and W. S. Jaber, “Spiral path three phase fluidized bed reactor for treating wastewater contaminated with engine oil,” *Appl. Water Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1007/s13201-020-01290-4.
- [9] D. D. Thongam and H. Chaturvedi, “Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis,” *Nano Express*, vol. 2, no. 1, 2021, doi: 10.1088/2632-959X/abeb8d.

Chapitre

Etat de l'art

I

I.1 Introduction :

Le développement industriel intensif dont le monde a été témoin ces dernières années, a causé un grand problème de pollution par l'apparition des composés organiques toxiques dans l'environnement. Ces polluants peuvent entraîner des perturbations dans le système aquatique et constituent un danger majeur pour la santé humaine. Les colorants organiques, les composés phénoliques, les produits cosmétiques, ainsi que les antibiotiques font partie des composés les plus indésirables rejets par l'industrie. Jusqu'à ce jour-là, un grand intérêt se concentre sur la recherche des techniques de traitement plus efficaces afin de réduire le phénomène de pollution tout en respectant les normes de législation mondiale. Dans ce chapitre, nous nous présentons une bibliographie sur les différentes méthodes appliquées pour l'élimination des polluants organiques, leur principes, ainsi que leur avantages et limites.

I.2 Procédés de dégradation des polluants :

La protection de l'environnement contre la pollution causée par la croissance rapide des activités industrielles et l'utilisation excessive des composés organiques pour la synthèse des produits consommables constitue un défi difficile dans la plupart des pays industriels. Face à cette situation et afin de limiter ou réduire ce problème, des procédés de traitement ont été développés pour la dégradation des différents polluants nocifs. Les techniques de traitement classiques ou conventionnelles incluent : les méthodes physiques, chimiques, et biologiques sont des techniques anciennes inefficaces et incapables d'éliminer totalement les polluants. Depuis ces dernières décennies, des nouvelles stratégies ont été proposées notamment les procédés d'oxydation avancées (POAs) et ont été considérés comme des techniques alternatives en raison de leur grande capacité de dégrader efficacement les composés organiques toxiques.

I.3 Procédés de traitement Classiques :

Selon le principe, le taux d'efficacité, la faisabilité, le coût, et l'impact environnemental, ces procédés peuvent être divisés en trois groupes : procédés physiques, chimiques, et biologiques. Chacun de ces procédés ont des avantages et des limites.

I.3.1 Procédés Physiques :

Ces techniques n'interviennent pas dans la modification structurale des polluants. Ils permettent de séparer un ou plusieurs polluants. Ainsi, ils s'agissent de transférer le composé organique d'une phase à une autre. Dans ce type de procédés, il existe différentes méthodes telles que : l'adsorption [1,2], technique membranaire [3,4], et la coagulation-floculation [5].

Malgré leurs facilités d'utilisation et leurs faibles couts, ces procédés sont limités à cause de la forte émission des composés volatiles et leur longue durée de fonctionnement.

I.3.2 Procédés chimiques :

Généralement, Les techniques d'oxydation chimiques classiques sont appliquées comme une étape de prétraitement dans les procédés biologiques. Leurs principe est basé sur l'ajout des agents fortement oxydants comme le chlore (Cl_2), l'Ozone (O_3), et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), qu'ils sont des espèces capables de décomposer les polluants organiques. Cependant, les techniques chimiques restent insuffisantes dans certains cas, et conduisent à la formation des nouveaux composés plus nocifs que le polluant original.

I.3.3 Procédés biologiques :

Les approches de traitement par voie biologique sont basées sur l'utilisation des micro-organismes notamment : les bactéries et les champignons [1,6]. Ces derniers, sont responsables à la biotransformation des contaminants en composés moins toxiques. L'application de ces procédés est limitée lorsque la concentration en polluants est très élevée, où lorsqu'ils contiennent des substances bio-résistants [7]. De plus, la production de grandes quantités des boues biologiques à retraiter, ce qui conduisant l'augmentation du cout reste le majeur inconvénient de ces procédés. Les stratégies biologiques sont classées selon la présence ou l'absence de l'oxygène en aérobie et anaérobie.

I.4 Procédés d'oxydation avancée (POAs) :

Les procédés de traitement traditionnels et conventionnels comme l'oxydation chimique et biologique, sont généralement peu efficace et couteux en raison de leurs demandes de plus de réactifs et grandes consommations de temps et d'énergie. Ces procédés ne permettent pas l'élimination totale des polluants[8–10]. Afin d'améliorer où remplacer ces technologies pour assurer l'élimination totales des contaminants, un grand nombre d'études se concentre sur l'utilisation des procédés d'oxydation avancées (POAs) qu'ils sont constituent comme une technologie alternative actuelle pour la décontamination des eaux usées.

I.4.1 Définition et Principe :

Le terme « procédé d'oxydation avancée POA » a été introduire pour la première fois en 1987 par Glaze et al. comme l'ensemble des techniques physicochimiques capables de changer la structure chimique des polluants [11]. Ces techniques faire partie de la dernière génération des méthodes mise au point dans le domaine de dépollution. Ils sont basés sur la

génération des espèces très réactifs en quantité suffisante à des températures et pression ambiantes [12], responsables à la décomposition des molécules plus récalcitrants en petites molécules biodégradable [13]. Ces espèces sont puissantes, et sont classés par leurs potentiels d'oxydation. Le **Tableau I.1** présent les valeurs du potentiel d'oxydation de principales espèces oxydantes. Le radical hydroxyle OH^\bullet est parmi les oxydants chimiques le plus utilisé dans le milieu aqueux en raison de son grand pouvoir d'oxydation.

Tableau I.1 : Potentiels d'oxydations des espèces oxydants [7].

Espèces	Potentiel d'oxydation E° (V/ESH)
Fluor (F)	3.03
Radical hydroxyle (OH°)	2.80
Oxygène (O_2)	2.42
Ozone (O_3)	2.07
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1.78
Radical perhydroxyl (H_2O°)	1.70
Permanganate (MnO_4)	1.68
Dioxyde de Chlore (ClO_2)	1.57
Chlore (Cl_2)	1.36
Brome (Br_2)	1.09
Diode (I_2)	0.59

I.4.2 Radicaux Hydroxyles :

Les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) sont des réactifs intermédiaires très forts responsables de la destruction de polluants, et ils présentent une extrême réactivité. La réactivité de ces radicaux avec certain type de récalcitrants, attire l'intérêt des chercheurs pour leur utilisation dans la prévention de la pollution.

Le radical hydroxyle est une espèce qui présente un caractère oxydant très puissant, très actif, et peu sélectif. Il est classé comme la deuxième espèce la plus réactive après l'atome de fluor avec un caractère électrophile et un potentiel de 2.8 eV [14].

Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'oxygène, de peroxyde d'hydrogène, ou à partir de la molécule d'eau. La **Figure I.1** représente le processus de formation des radicaux hydroxyles.

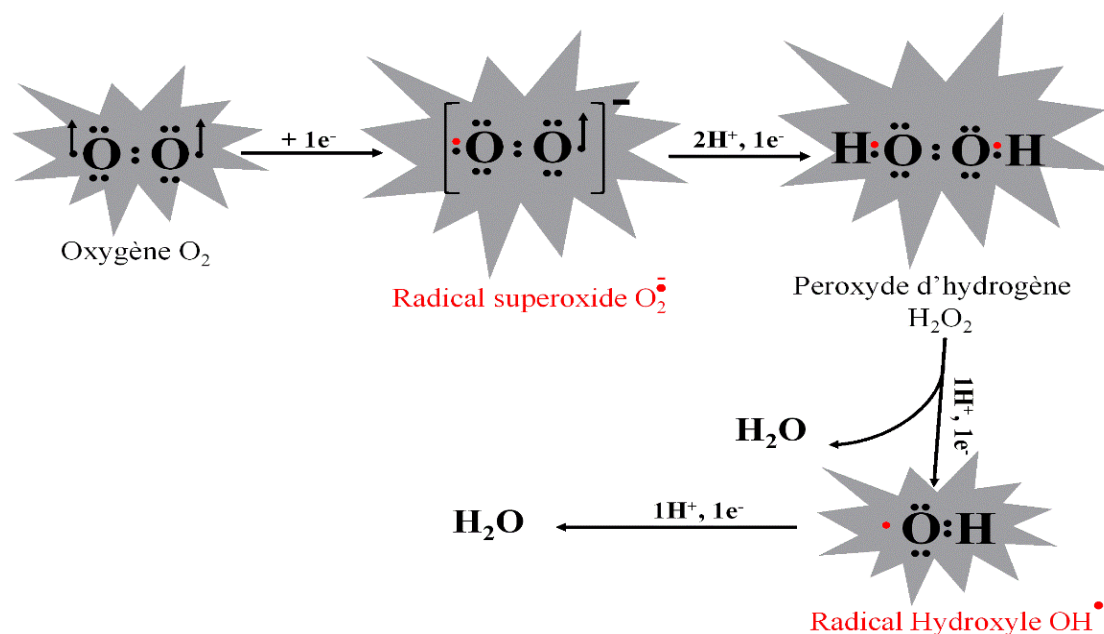
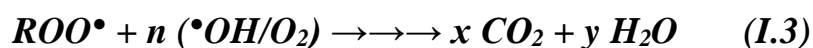


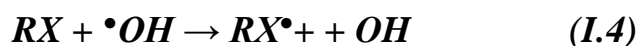
Figure I.1 : Processus de formation des radicaux hydroxyles OH^{\bullet} .

La réaction entre les radicaux hydroxyles OH^{\bullet} et les polluants est très rapide et se fait selon trois voies :

- Par arrachement d'un atome d'hydrogène : cette réaction se fait sur les chaînes hydrocarbonées saturées (C-H, N-H ou O-H) pour former le radical R^{\bullet} qui réagit avec l'oxygène moléculaire pour produire le radical peroxyde ROO^{\bullet} et initier une série de réactions qui conduisent à la minéralisation totale du composé organique [15]:



- Par addition électrophile : cette réaction se produit sur une liaison insaturée d'une chaîne aliphatique insaturée ou sur un composé aromatique.
- Par transfert d'électron qui conduit à la formation du radical cation :



Les radicaux hydroxyles sont les oxydants les plus utilisés en traitement des eaux parcequ'ils sont : non toxique, non corrosif, simple à manipuler, et il ne cause pas une pollution secondaire [15–17] .

I.4.3 Classification des POAs :

Les POAs peuvent être classés selon l'état d'agrégation du système de production des radicaux hydroxyles en deux catégories : procédés homogènes et Hétérogènes (**Figure I.2**). La première catégorie est subdivisée en deux groupes selon la consommation ou non de l'énergie [13,18]. Chacun de ces procédés à une nature et caractéristique différentes. Ils peuvent utilisés seules ou combinés avec d'autres POAs pour assurer une meilleure dégradation et décomposition des polluants en CO_2 et H_2O [19].

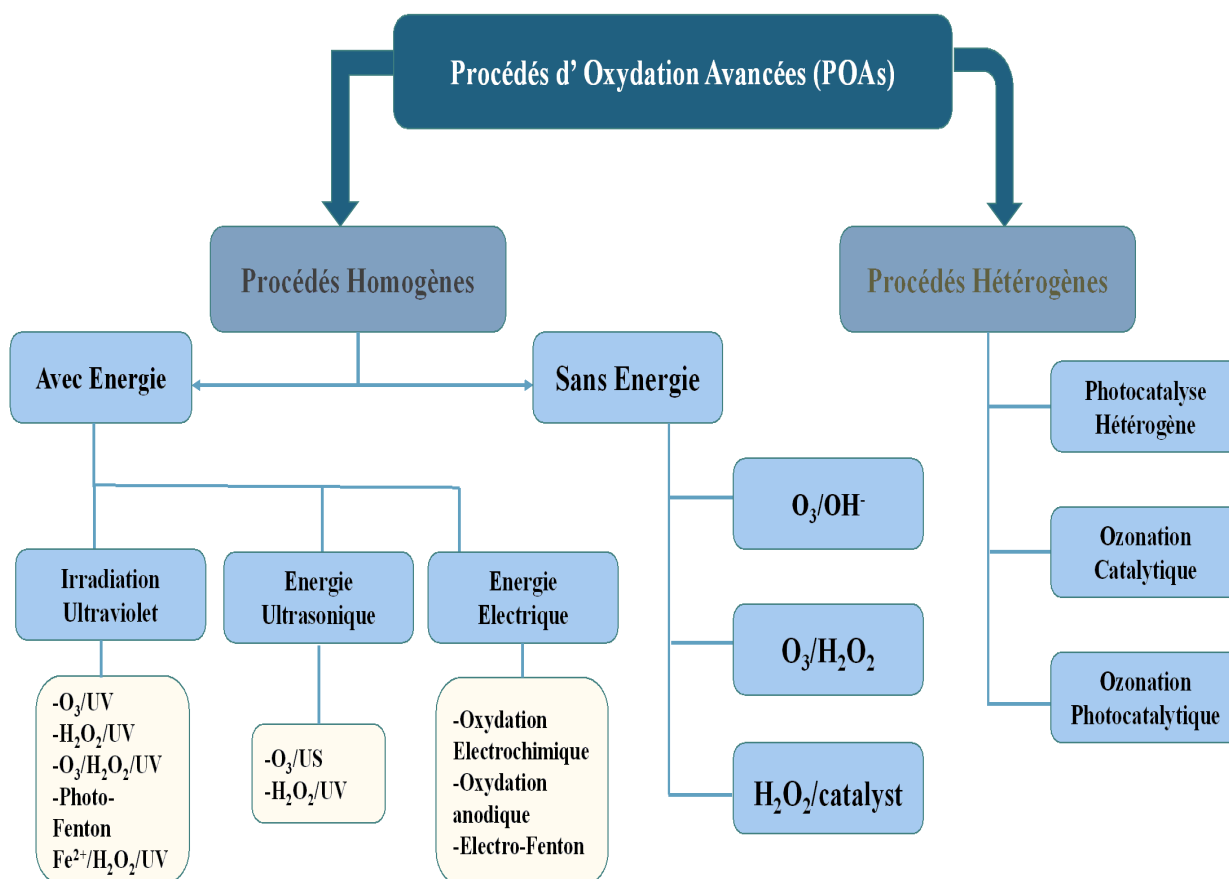


Figure I.2 : Classification des procédés d'oxydation avancée (POAs) [20].

I.4.4 Avantages et Inconvénients des POAs :

Les procédés d'oxydation avancée présentent différents avantages par rapport aux méthodes conventionnelles, mais aussi ils ont d'inconvénients qu'il faut prendre en compte. Le **Tableau I.2** regroupe les principaux avantages et limitations de ces techniques.

Tableau I.2 : Avantages et désavantages des procédés d'oxydation avancés [21,22].

Avantages	Inconvénients
✓ Simplicité de fonctionnement et d'utilisation	✓ Un cout d'investissement élevé
✓ Réaction d'oxydation rapide	✓ Possibilité d'accumulation des sous-produits d'oxydation
✓ Taux de dégradation élevé	✓ La formation des radicaux piégeant réduite l'efficacité du POAs
✓ Minéralisation totale des polluants	✓ leur utilisation est déconseillée pour le traitement des importants volumes
✓ N'introduire pas une pollution secondaire	✓ Grande consommation d'énergie
✓ Formation in-situ des radicaux fortement oxydants	

I.5 Photocatalyse :

La photocatalyse l'une des POAs est une technique utilisée depuis longtemps pour la résolution des problèmes environnementaux. Elle est considérée comme un domaine de recherche très prometteur et un moyen potentiel pour la détection des polluants présents dans l'eau [23–28]. Le terme photocatalyse est désigné comme une réaction chimique accélérée par la présence d'un catalyseur et une source de lumière [29] et elle est classée en deux types : photocatalyse homogène et Hétérogène. le premier type se produit lorsque les réactifs et le catalyseur existent en même phase pendant le déroulement de procédé, tandis que la photocatalyse hétérogène se réalise par la présence d'un catalyseur solide dans un milieu fluide [30].

I.5.1 Photocatalyse Hétérogène :

La photocatalyse hétérogène constitue une alternative intéressante au procédé classique pour la dégradation et la minéralisation des composés réfractaires. Dans les dernières années, elle a reçu une attention particulière dans la dépollution environnementale, principalement en

raison de son grand potentiel à décomposer une vaste gamme de produits chimiques organiques et inorganiques à température et pression ambiantes, sans la production de sous-produits nocifs [31,32]. Ce procédé se passe par l'adsorption de la lumière sur la surface d'une substance appelé « photocatalyseur », cette action est suivi par la génération des espèces oxydant qu'ils sont capable à détruire les composés organiques [33,34].

I.5.2 Principe de photocatalyse hétérogène :

La réaction photocatalytique est une combinaison entre la réaction photochimique et la catalyse [35]. Elle se réalise dans des conditions simples à températures et pressions ambiantes. C'est ce qui la rendait un domaine de recherche très intéressant dans le traitement des eaux usées. La photocatalyse hétérogène nécessite la présence d'un semiconducteur où la réaction se passe à sa surface, ce dernier ne fait pas partie de l'équation stœchiométrique représentant la réaction [36]. Selon les caractéristiques de semiconducteur (photocatalyseur) et le spectre d'émission de la source lumineuse, les électrons migrent de la bande de valence BV (laissant un trou chargé (h^+)) vers la bande de conduction BC pour la création d'une paire électron-trou. L'oxydation des molécules d'eau et groupes hydroxyles par les trous provoque la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet capable de décomposer facilement certaines substances indésirables [37–39] (**Figure I.3**). Le processus photocatalytique se passera en cinq étapes successives [40]:

- I. Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
- II. Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
- III. Réaction dans la phase adsorbée.
- IV. Désorption des produits de réaction.
- V. Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

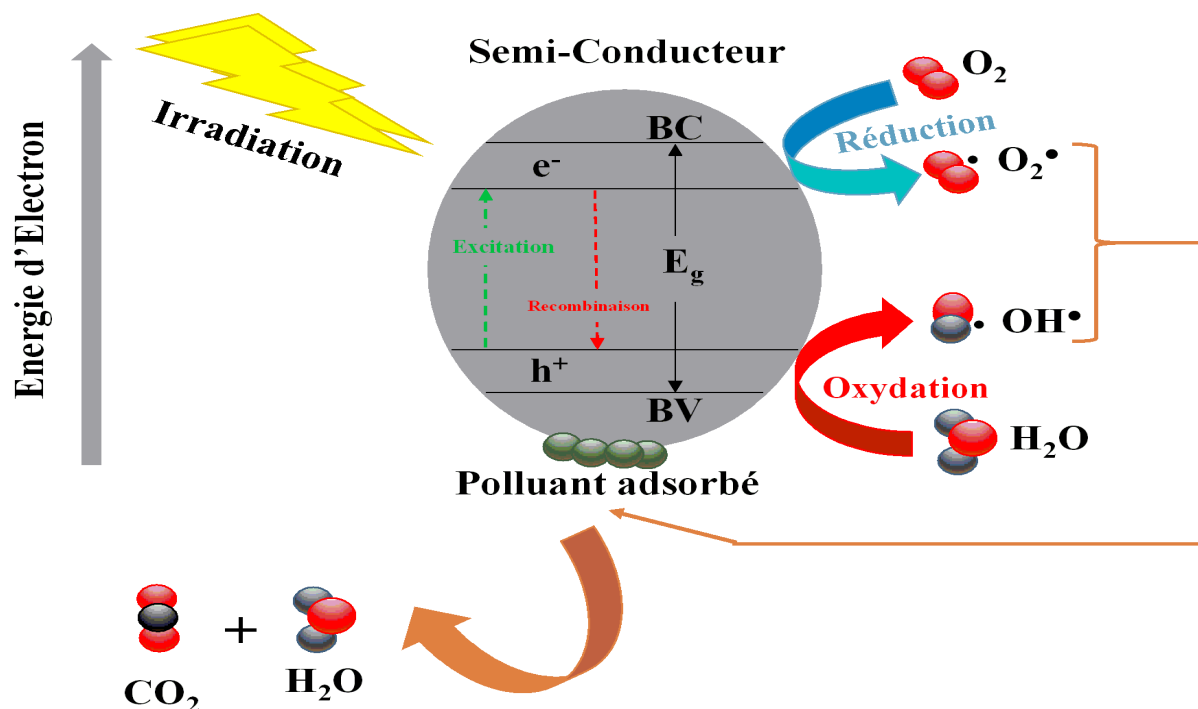


Figure I.3 : Mécanisme de la photocatalyse hétérogène.

I.5.3 Effet des paramètres opérationnels sur le processus photocatalytique :

Certains paramètres opérationnels notamment, la masse du catalyseur, la concentration initiale du polluant, pH de la solution, et l'intensité et source de la lumière, peuvent affecter le taux de dégradation au cours de processus photocatalytique [41].

❖ Masse de photocatalyseur :

La masse du catalyseur joue un rôle très important dans la réaction photocatalytique, car l'efficacité dépend directement de la quantité de photocatalyseur [42]. Quelques travaux de recherche montrent que la vitesse initiale et le rendement de photodégradation sont directement proportionnelles à la masse de catalyseur : le potentiel de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur [32,43,44]. Cependant cette efficacité sera limitée au-dessus d'une certaine quantité dite masse optimale, car la transmission des photons peut être bloquée par la masse supplémentaire du photocatalyseur [45-46].

❖ Concentration initial en polluant :

La concentration du polluant est un facteur essentiel dans les procédés de traitement photocatalytiques. Elle joue directement sur les mécanismes d'adsorption. D'une façon générale, le taux de dégradation de polluant diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale. Donc, plus la concentration en composé est élevée, les sites actifs seront occupés et

l'adsorption devienne importante ce qui rend la pénétration de la lumière sur la surface de photocatalyseur très difficile [47].

❖ **pH de solution :**

Dans la photocatalyse hétérogène, le pH de solution influe sur la vitesse de réaction photocatalytique. Elle peut affecter non seulement la charge superficielle de photocatalyseur et la structure des composés à dégrader, mais aussi les positions des bandes de valence et de conduction [48–50].

❖ **Intensité et source lumineuse :**

La vitesse de réaction de la photodégradation dépend directement du flux lumineuse reçue par le photocatalyseur, afin de générer les paires électrons/trous nécessaires à la création de radicaux libres responsable à la décomposition des polluants ce qui confirme la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique. L'efficacité de dégradation augmente avec l'intensité d'irradiation [51]. Les sources lumineuses sont classées en deux types : sources naturelles (irradiation solaire) et sources artificielles (lampes). L'utilisation d'une irradiation artificielle dans les réactions de dégradation est plus reproductible que la lumière de soleil et donne une grande efficacité. Cependant, en raison de l'abondance et la nature non dangereuse de l'irradiation solaire, plusieurs recherches sont basées à leur utilisation comme une alternative de source lumineuse non couteuse [52,53].

❖ **Température :**

Généralement, le procédé photocatalytique ne nécessite pas une source de chaleur, et donc, la variation de température ne change pas la vitesse de dégradation, même dans les systèmes réalisés sous irradiation solaire. Néanmoins, quelques études montrent que la désorption des produits dans le processus photocatalytique devient une étape limitant à basse température ($-40 < T < 0 \text{ C}^\circ$) [54]. En plus, à des température d'environ 80°C et plus, la recombinaison des porteurs de charges est favorisée et l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur devient difficile [55,56].

I.5.4 Semi-conducteurs utilisés en photocatalyse hétérogène :

La recherche de nouveaux matériaux plus actifs et efficaces possédant une structure électronique à bande interdite large dans le domaine du photocatalyse hétérogène pour le traitement des effluents organiques est un défi très important. Dans ce contexte, divers semi-conducteurs ont été testés dans la photodégradation des polluants en raison de leur stabilité, bande gap étroite, et leur réponse rapide et efficace au rayonnement solaire [57], comme :

ZnO, TiO₂, CdS, WO₃, Cu₂O, ZnS, ZrO₂, CeO₂, et SnO₂etc [58,59]. Selon les applications industrielles et le cout, les semi-conducteurs sont classés en deux groupes : (i) les métaux du groupe non platine, y compris Zn, Ti, Au, Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Ga, Cd, Bi, et Mo, et (ii) les métaux du groupe de platine qu'ils sont Ru, Rh, Pt, Ir, Os, et Pd [60]. Le bon choix d'un semi-conducteur ne dépend pas seulement de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi de la position énergétique de leurs bandes de conduction (BC) et de valence (BV). La **Figure I.4** représente les positions des bandes de conduction et de valence ainsi que les valeurs de bande interdite de différents semi-conducteurs. Récemment de nombreux travaux sont basés sur l'utilisation des oxydes à base de métaux de transition sous forme de nanoparticule, en raison de leurs grandes surfaces spécifiques et leurs tailles de cristallites.

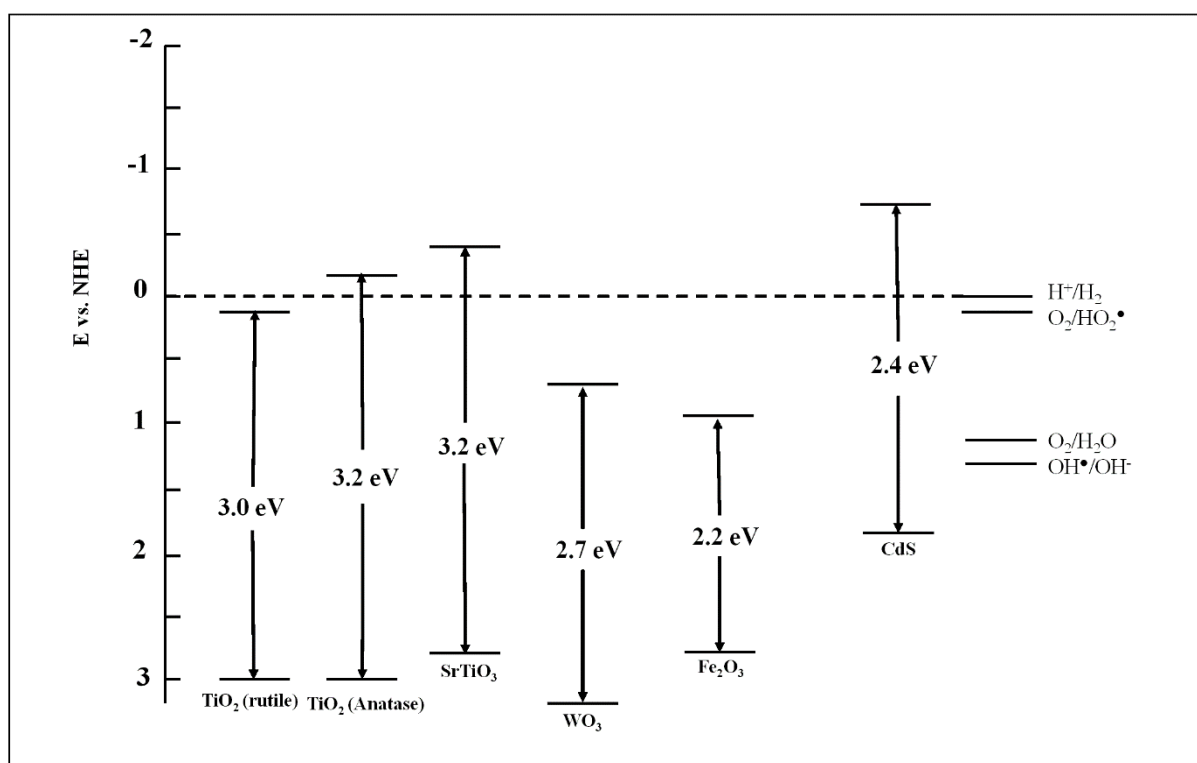


Figure I.4 : Positions des bandes de valence et de conduction pour certains semi-conducteurs en comparaison avec différents couples redox à pH=10 [61].

I.5.5. Photocatalyse solaire :

Pendant la journée, l'irradiation de la lumière du soleil sur la terre comprend une partie du spectre électromagnétique qui contient 45 % de lumière visible, 48 % d'infrarouge et 7 % d'ultraviolet [62]. Cette forme d'énergie peut être utilisée dans les procédés photocatalytiques.

La photocatalyse solaire est considérée comme une technologie alternative à l'utilisation des lampes artificielles pour la génération des photons lors du fonctionnement des unités de traitement, parce qu'elle est une source d'énergie naturelle, très économique, facile à utiliser, et moins coûteuse. Les longueurs d'onde naturelles du rayonnement solaire, principalement celles des longueurs d'onde du rayonnement UV et visible, produisent différentes réactions photochimiques. Le principe de la photocatalyse solaire s'agit de la combinaison de l'énergie solaire et de la catalyse hétérogène afin d'obtenir la minéralisation complète de polluants toxiques.

I.5.6 Photocatalyse couplée avec d'autres procédés :

Une autre approche a été développée dans le domaine du traitement augmente le taux d'efficacité et assure une meilleure minéralisation de polluants basée sur le couplage de photocatalyse hétérogène avec d'autres techniques d'oxydation avancées. La combinaison de deux procédés avancés favorise la production de plus en plus des radicaux hydroxyles par rapport aux quantités générées dans le processus seul. Parmi les méthodes combinées les plus examinées, on peut citer : la Photo-électrocatalyse, et la sonophotocatalyse. Certains chercheurs se sont intéressés à la destruction des contaminants en utilisant ces techniques.

T.J. Al-Musawi et al. ont préparé un nanocomposite de TiO_2/GO et l'ont testé dans la dégradation d'une concentration de 50mg/l de colorant Orange Acide 7 par le procédé sonophotocatalytique. Une minéralisation complète de colorant a été observée après 30 minutes de sonophotocatalyse. Par contre, l'oxydation par photocatalyse seule, ou sonolyse seule ont prouvé une efficacité inférieures [63].

De même **R. Yang et al.** ont visé de synthétiser le semiconducteur ZnO et l'évaluer dans le système sonophotocatalytique pour la dégradation d'Orange de Méthyle. Le taux d'efficacité est plus grand dans le système combiné par comparaison avec la photo où sonodégradation [64].

D'autre part, **Qingyi Zeng et al.** ont étudié la dégradation de quelques polluants organiques par photoélectro-oxydation en utilisant une photoanode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$. Les résultats montrent que la dégradation est très efficace et $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ présente une meilleure performance [65].

I.6 Procédés d'Oxydation Electrochimique :

Le procédé d'oxydation électrochimique est classé parmi les procédés d'oxydation avancées le plus intéressant. Comme leur nom l'indique, ce procédé est basé sur le transfert

d'électron. Il est appliqué à la destruction d'un grand nombre des polluants dans le contexte de respect totale de l'environnement et il présente beaucoup d'avantages par comparaison avec d'autres méthodes de traitements [66]. L'intérêt principal sur l'utilisation de cette technique pour l'électro-dégradation des contaminants est dû au leur potentiel d'efficacité, leur facilité, et leur souplesse d'adaptation. Cependant, l'application de l'électrochimie comme technique de traitement était limitée à cause de sa grande consommation énergétique et son coût élevé.

I.6.1 Principe de fonctionnement :

Le système électrochimique est basé sur la génération des radicaux oxydants par l'application d'un champ électrique afin de dégrader efficacement des composés toxiques ou les transformer en produits non toxiques. Généralement, la production électrochimique des radicaux hydroxyles repose sur deux phénomènes différents : Oxydation directe sur la surface anodique, où l'oxydation indirecte dont le polluant s'oxyde par l'intermédiaire d'espèces actives produites à l'électrode [67,68]. La **Figure I.5** représente les mécanismes directs et indirects d'oxydation électrochimique des polluants.

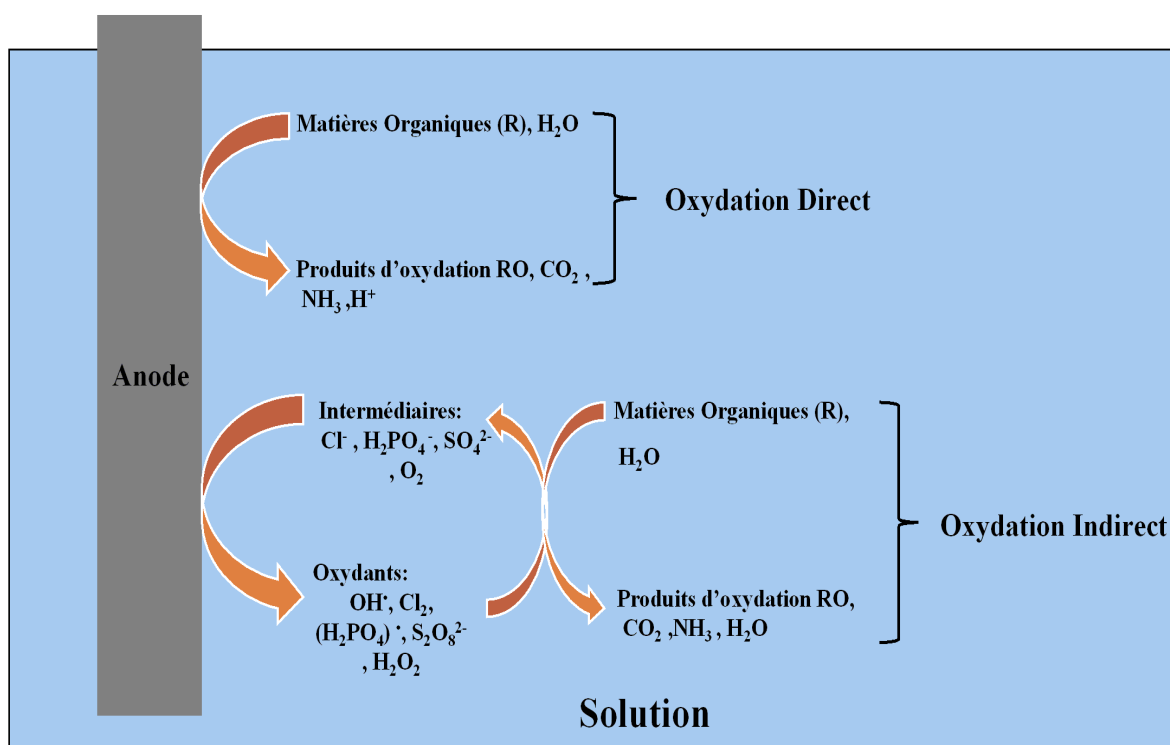
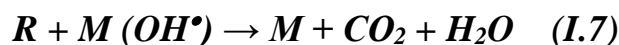


Figure I.5 : Mécanismes directs et indirects de l'oxydation électrochimique des polluants [69].

I.6.1.1 Oxydation Direct :

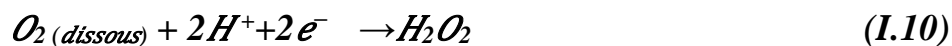
L'oxydation électrochimique de manière directe peut se produire par l'oxydation de la molécule d'eau à la surface de l'anode (M) pour générer des espèces d'oxygènes actives (OH^\bullet), ces dernières réagissent avec les composés réfractaires (R) afin de les oxyder [70]. Ce processus se fait selon les réactions suivantes[69–71]:



L'efficacité de ce type d'oxydation dépend généralement de la caractéristique de l'anode, qu'il nécessite un fort sur-potentiel d'oxygène et il faut être stable à la corrosion afin d'éviter leur désactivation rapide.

I.6.1.2 Oxydation indirect :

La décomposition électrochimique indirecte des matières organiques peut s'effectuer par leur réactions avec des espèces actives intermédiaires génèrent en solution conduisant finalement à leur destruction complète en H_2O et CO_2 ou en d'autres matières non-toxiques [72–75]. Les agents électrochimiques tels que : HClO , HBrO , IOH , I_3^- ou H_2O_2 produits par l'oxydation d'halogénures ou par réduction d'oxygène dissout selon les réactions (8), (9), (10) sont les plus courants [76–79]:



L'efficacité du system d'oxydation indirect est affectée par [82]:

- Le potentiel de courant, qu'il ne soit pas proche de celui correspondant au dégagement d'oxygène.
- La quantité adsorbée de la matière organique à la surface anodique, qu'elle soit plus petite.
- La vitesse d'oxydation des contaminants, qu'elle soit plus élevée que toute réactions secondaires.

I.6.2 Facteurs affectant le système d'oxydation électrochimique :

Lors de l'électro-oxydation des composés réfractaires, nombreux facteurs expérimentaux tels que : le type d'anode, la nature et la concentration initial du polluant, le type d'électrolyte support, et la densité de courant appliquée peuvent limiter le taux d'efficacité du processus.

✓ Effet du type d'anode :

La nature du matériau d'anode est le très important paramètre opérationnel dans le procédé électrochimique, car il influe considérablement leur sélectivité et leur efficacité, Donc le bon choix d'électrode anodique est extrêmement nécessaire [76,83,84]. Selon quelques études, la sélection d'électrode anodique dépend de : (i) Sa grande stabilité et forte résistance à la corrosion, (ii) Sa conductivité électrique suffisante, (iii) son activité catalytique, et (iiii) faible cout et longue durée de vie [85-86]. En effet, Plusieurs type d'électrode ont été testé dans la dégradation électrochimique de polluants [71,74] comme : les électrodes de diamant (BDD) [87], platine (Pt), oxyde de plomb [86] (PbO_2), oxyde d'iridium (IrO_2), et les électrodes à base de carbone [88].

✓ Effet de la nature et la concentration initial du polluant :

Le rendement de la dégradation par électro-oxidation dépend sensiblement de la nature des composés organiques réfractaires et de sa concentration initiale [89]. Généralement, la vitesse de dégradation est améliorée avec l'augmentation de la concentration du polluant. Cependant, cette amélioration est diminuée à partir d'une certaine valeur de concentration, ce qui peut expliquer par la compétition entre les polluants ciblés et les sous-produits pour réagir avec les radicaux hydroxyles générés à l'anode [90].

✓ Effet du type d'électrolyte support :

Le pourcentage de destruction ou dégradation des contaminants est relié directement avec le type d'électrolyte. Le rôle de l'ajout d'électrolyte support dans la solution en polluant est d'améliorer la conductivité ionique [75] et de former des oxydants actifs très puissants [91,86]. Donc le bon choix de l'électrolyte est nécessaire [92]. Plusieurs sels d'électrolyte ont été utilisés dans différents études, parmi eux : Na_2SO_4 et NaCl [93].

✓ Effet de la densité du courant :

La valeur de densité de courant imposé est importante dans l'électrolyse car elle est le seul paramètre qu'il peut contrôler directement dans le system [85]. L'accélération de

l'élimination du polluant au cours de processus est proportionnelle avec l'augmentation de l'intensité du courant parce qu'elle provoque une formation très importante des radicaux hydroxyles a la surface anodique [94].

I.7 Nanoparticules d'oxydes Semi-conducteurs à base de cuivre :

Le développement récent dans le domaine de la science et de la technologie, et principalement la nanotechnologie ont contribué à la résolution des nombreux problèmes dans diverses filières. L'application de la nanotechnologie avec d'autres domaines des sciences (physique, chimie, et biologie) a apporté le concept de synthèse de nanoparticules qu'ils ont portés beaucoup d'attention par les scientifiques dans les applications environnementales. Actuellement, la dépollution par certains procédés d'oxydation avancée est liée directement par le choix des matériaux (nanoparticules). Les nanoparticules à base de métaux de transition tel que : Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Mg,... sont les plus utilisables pour la dégradation des composés organiques en raison de leurs grandes activités catalytiques.

Dans ce projet de thèse, nous avons travaillé sur la synthèse de nanoparticules à base de cuivre (Cu) et étudié leurs réactivités photocatalytique et électrochimique.

I.7.1 Caractéristiques des nanoparticules à base de cuivre :

Le cuivre (Cu), de masse molaire 63,5 g/mol, est l'un des métaux de transition les plus importants en raison de ses caractéristiques uniques : chimiques, électrique, thermique, et optiques [95]. Son abondance naturelle et son faible cout lui confèrent des différents usages [7]. En outre, une variété des réactions chimiques peuvent être favorisé ou catalysé par le métal de Cu en raison de variété de leur état d'oxydation [96]. De plus, leur point d'ébullition très élevé le rendre en conformité avec les réactions de hautes températures et pressions [97,98]. Récemment, les nanoparticules à base de cuivre sont largement appliquées dans divers secteurs. Parmi eux : l'oxyde de cuivre CuO, et l'oxyde cuivreux (Cu₂O) qu'ils sont les semi-conducteurs les plus connues par ses bandes interdites étroites [99]. De plus, une attention particulière par les scientifiques est dirigée vers l'utilisation du spinelle CuM₂O₄ [100].

I.7.1.1 Propriétés de l'oxyde cuivrique :

L'oxyde de cuivre, est un composé chimique de formule CuO, appartient au système monoclinique, avec un groupe cristallographique de 2m ou C2h et un groupe d'espaces C2/c. il est caractérisé par ses paramètres de réseaux : a= 4,683 ; b= 3,4226 ; c= 5,1288 ; $\alpha=\gamma = 90^\circ$,

$\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome de cuivre est coordonné par quatre atomes d'oxygène dans une configuration quadrangulaire approximativement plane [101]. **Figure I.6** représente la structure cristalline de CuO.

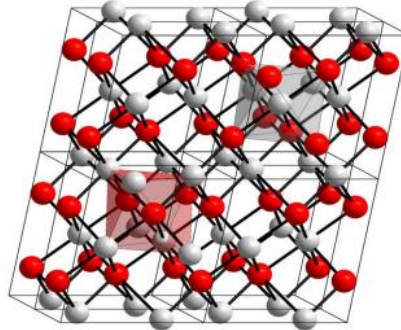


Figure I.6 : Structure cristalline de CuO [102].

Le tableau suivant regroupe les principales propriétés et caractéristiques de CuO.

Tableau I.3 : Propriétés et caractéristiques de CuO.

<p style="text-align: center;">Propriétés Physique</p>	<ul style="list-style-type: none"> - CuO se présente sous forme d'une poudre noire. - Son masse molaire est de 79,55 g/mol et sa densité volumique est de 6,4 g/ml - Son point de fusion est de 1330 C°, où il se décompose en libérant de l'oxygène. - Son point d'ébullition est supérieur à 2000 C°.
<p style="text-align: center;">Propriétés chimiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'hydroxyde d'ammonium, le carbonate d'ammonium et est soluble dans le chlorure d'ammonium et le cyanure de potassium. - L'oxyde de cuivre est amphotère, il peut donc se dissoudre dans les acides et les solutions alcalines, afin

	de former d'autres sels de cuivre.
Propriétés optiques	- Bande interdite variée entre 1,2 et 1,4 eV
Propriétés électriques et magnétiques	- Sa résistivité en fonction de la méthode d'élaboration allant de 1 à 107 W.cm - Le CuO est antiferromagnétique.

1.7.1.2 Propriétés de spinelle CuM_2O_4 (M : Métal de transition) :

Le concept de spinelles a été mis en évidence en XVIIe siècle pour décrire des gemmes rouges, dérivées du mot latin 'spina', à cause de leurs formes octaédriques pointues [103-104]. Les spinelles sont des oxydes de métaux de transitions et ils sont généralement décrits par la formule $\text{A}^{+2}\text{B}^{+3}\text{O}^{-2}_4$, où A et B sont des cations divalents et trivalents respectivement. La **Figure I.7** représente la structure cristalline des spinelles oxydes. Dans le cristal de spinelle, deux positions interstitielles différentes sont présentes : la position du site A où les anions ($\text{X}^{-2} : \text{O}^{-2}$) sont aux sommets d'un tétraèdre et le cation divalent en son centre et la position de site B où des anions divalents sont aux sommets d'un octaèdre et le cation trivalent est au centre. Les cations contiennent un huitième des interstices formés par les tétraédriques et la moitié de ceux qu'ils formés par les octaédriques [105].

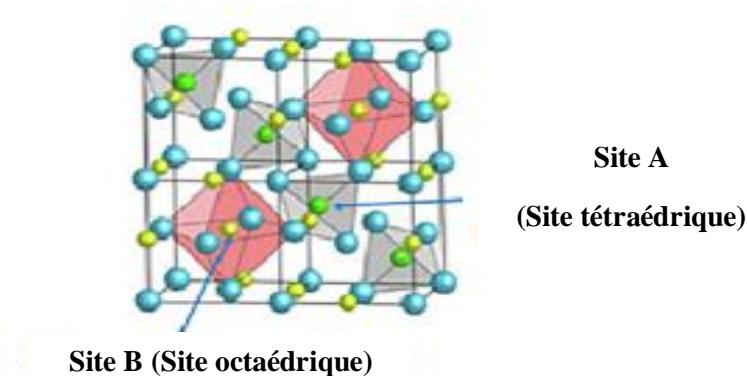


Figure I.7 : Structure cristalline d'un spinelle oxyde.

Les spinelles de cuivre (CuM_2O_4) sont des matériaux très importants, et ils sont étudiés et développés intensivement pour nombreuse applications. Ces oxydes sont des semi-conducteurs de type-p très stables chimiquement et possèdent des faibles largeurs de bande interdite (E_g). Parmi eux, on peut citer : le cuivre cobaltite CuCo_2O_4 , et le cuivre ferrique

CuFe₂O₄. Les propriétés magnétiques, optoélectrique, et catalytique de ces derniers dépendent de ses méthodes de préparation. D'après plusieurs études, CuCo₂O₄ et CuFe₂O₄ ont démontrés un grand potentiel dans le domaine de stockage d'énergies, catalyse, photocatalyse, ... en raison de leurs performances électrochimiques et photocatalytiques intéressantes [104–106].

I.7.2 Principales méthodes de synthèse des nanoparticules à base de cuivre :

La méthode de préparation détermine les propriétés physico-chimiques des nanoparticules, notamment : la structure cristalline, et la surface spécifique. Plusieurs approches physiques, chimiques, et biologiques sont en cours de développement afin d'améliorer les caractéristiques et réduire le cout de fabrication des oxydes. Les méthodes de synthèses de nanoparticules sont classées en deux groupes : Bottom-up groupe dans laquelle des précurseurs au niveau atomique sont utilisés pour synthétiser des nanomatériaux et Top-down groupe dans laquelle un solide en vrac est décomposé en composants de plus en plus petits [109]. D'après la littérature, les oxydes à base de cuivre sont synthétisés par plusieurs méthodes, parmi lesquelles : sol-gel, co-précipitation, hydrothermal, et synthèse par combustion.

I.8 Polluants étudiés :

Les procédés d'oxydations avancées (POAs) ont été considérés comme des méthodes prometteuses pour la remédiation des composés organiques, en particulier, les colorants. Ces derniers, sont l'une des sources majeures de la pollution de l'eau et ils sont difficiles à dégrader dans la nature. Dans ce contexte, ce travail de thèse est dirigé pour étudier l'élimination d'un colorant par voie photocatalytique et électrochimique. Le « Vert de Malachite » a été choisi comme un modèle de polluant.

I.8.1 Le Vert de Malachite :

Le Vert de Malachite (VM) est un colorant cationique soluble dans l'eau et appartient à la famille des triphénylméthanés avec la structure moléculaire représentée dans la **Figure I.8**, il existe sous forme d'une poudre verte cristalline [110]. Le vert de malachite, comme la plupart des colorants, est connu sous plusieurs noms : vert d'aniline, Vert de base 4, Diamant vert B, et Victoria vert B [111]. Le VM est également utilisé comme :

- Colorant pour la teinture du coton, du papier, et des produits en cuire
- Additif et colorant alimentaire
- désinfectant médical et anthelminthique

- Antiseptique et fongicide humaine
- Antiparasitaire, antibactérien et antifongique dans les industries de l'aquaculture

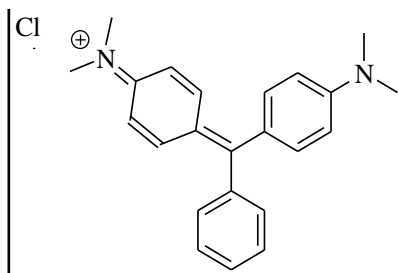


Figure I.8 : Structure moléculaire de vert de malachite.

Les principales propriétés physico-chimiques du VM sont regroupées dans le **Tableau I.4**.

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du vert de malachite.

Propriétés	Valeurs
Formule Brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Nom scientifique	4-[(4-diméthylaminophényl)-phényl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline
Masse Molaire	$364,911 \pm 0,023$ g/mol
Solubilité dans l'eau	110 (g/l) à 25 °C
Point de fusion	≈ 150 °C
Couleur	Bleu-vert
pH	5,8
λ_{max}	617 nm

I.9 Aperçu sur les travaux réalisés sur la dégradation photocatalytique et électrochimique des colorants :

Depuis des dizaines d'années, nombreuses études ont été dirigés pour la résolution des problèmes environnementaux. L'application des procédés d'oxydation avancée (POAs), principalement les techniques photocatalytiques et électrochimiques prend la grande partie dans la dégradation des polluants en général, et les colorants en particulier.

C.C. Chen et al. [112] ont examiné l'activité de TiO_2 dans la photodégradation de vert de malachite (VM) sous 15 W d'irradiation avec UV-365 lampe. Ils ont montré que la dégradation de 50 mg/l de VM a été atteinte 99,99% avec 0,5 g/l du photocatalyseur après 4h d'irradiation. Ainsi, les auteurs ont montré que la forte efficacité photocatalitque est trouvée dans un milieu basic, ça pourrait être dû au effet électrostatique ce qui favorisent la formation plus en plus des OH^\bullet .

M. Asiltürk et al. [113] ont étudié l'effet du dopage de TiO_2 par les ions de Fe^{3+} sur l'efficacité de dégradation de VM sous l'irradiation UV et Visible. Ils ont constaté que les performances photocatalytiques de la surface TiO_2 ont été améliorées par l'ajout du Fe^{3+} ce qui explique l'augmentation du pourcentage de photodegradation dans le cas de TiO_2 dopé par rapport au TiO_2 seul.

En outre, **Y. Liu et al.** [114] ont préparé un photocatalyseur de WO_3 modifiée par le palladium Pd (Pd/WO_3) avec variation de pourcentages massiques (0,1; 0,5; et 1 poids % en Pd) et ils l'ont testé dans la dégradation solaire du VM. 0,5% Pd/WO_3 montre une activité très élevée par rapport aux autres échantillons avec une masse optimale de 150 mg/l.

En 2013, la méthode sol-gel a été utilisé pour synthétisé une série de photocatalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x= 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$) et ont testé par **C. Zhang et al.** [115], pour l'élimination de vert de malachite. Les résultats montrent une dégradation maximale d'environ 97% par $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ avec $x= 0,3$ durant 60 min sous une lumière visible.

Logita et al. [116] présentent la préparation d'un composite de trois nano-oxyde de $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. L'effet de l'absence et la présence du catalyseur sous différents conditions d'irradiation a été étudié. La décoloration la plus élevée du vert de malachite a été observé sous l'irradiation visible en présence de nanocomposite élaboré, cela peut être dû à l'effet du couplage de trois semi-conducteurs.

M. Tsvetkov et al. [117] ont développé des nanoparticules à base de fer. Une série de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ a été élaboré et l'influence de la technique de préparation sur les performances des photocatalyseurs a été étudiée. Ils ont rapportés que la nanoparticule préparée par co-précipitation présente une grande activité photocatalytique lors de l'élimination du colorant de Vert de Malachite en comparaison avec les catalyseurs synthétisés par le traitement mécano-chimique.

La fabrication de Niobate de Sodium ($NaNbO_3$) par méthode d'hydrothermale, et Niobate de Sodium dopé par l'or ($Au/NaNbO_3$) par imprégnation ont été rapportés par **E.S. Baeissa** [118]. La dégradation de 100 mg/l de VM en présence de $Au/NaNbO_3$ atteint 100% dans 40 min, ce qui implique l'important rôle de l'or d'empêcher la recombinaison électron-trou.

En 2020, spinelle de $MgFe_2O_4$ a été préparé par la méthode de réaction à l'état solide par **K.C. Das, et S.S. Dhar** [119]. Ce matériau a été appliqué comme photocatalyseur pour l'élimination de vert de malachite. L'influence de l'ajout de H_2O_2 dans la solution à traiter a été étudiée. La dégradation est maximale en présence de peroxyde d'hydrogène dans 50 second, ça due au OH^\bullet formé par H_2O_2 .

F.Habtamou et al.[120] ont étudié la photodégradation de VM sous l'irradiation de la lumière visible en présence d'un nanocomposite $Ag-ZnO/PANI$ synthétisé par la technique sol-gel suivie par une polymérisation oxydative de polyaniline. Le taux de dégradation d'une concentration de 0,2 g/l de VM atteint 98,58% dans des conditions optimales (concentration en nanocomposite : 0,2 g/l, et pH de solution égale à 8) sous un temps d'irradiation de 120 minutes.

D'autre part, **F. Guenfoud et al.** [121] ont étudié l'électro-oxydation directe de vert de malachite sur l'électrode BDD. Ils ont constaté que l'électro-dégradation influencée par quelques paramètres comme le pH de solution, le type d'électrolyte, et la densité de courant. Dans les conditions optimales de $32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pH égale à 3, et Na_2SO_4 comme électrolyte, la dégradation électrochimique est presque maximale (98%) après 60 min d'électrolyse.

Ainsi, **Kusuma et al.** [122] ont utilisé une électrode de carbone/ TiO_2 pour étudier la dégradation électrochimique de VM. La variation de potentiel, temps, et pH a été effectué pour obtenir les conditions optimales dont le VM est dégradé totalement. Après 30 min d'électrolyse, avec un potentiel appliqué égale à 10, et pH de 7-8, le taux d'élimination de VM atteint 100%.

Dans un autre article, **I. M. SASIDHARAN PILLAI AND A. K. GUPTA** [123] ont développé une nouvelle électrode revêtu sur plaque d'acier doux (MS-PbO₂) pour la destruction de Vert de Malachite par procédés d'oxydation avancée (oxydation électrochimique et photoélectrochimique). Une optimisation de processus a été réalisée pour déterminer les conditions optimales de densité de courant, pH et la concentration d'électrolyte ou la dégradation sera maximale. Les résultats montrent que l'efficacité d'élimination maximale et la demande Chimique en Oxygène (DCO) est de 89,41 % et 90,8 % respectivement à 1,91 mA.cm⁻², 1,56 g/l de NaCl, et pH= 5.

De plus, **A. Ansari and D. Nematollahi** [124] ont étudié l'efficacité de quatre types d'électrode à base de β-PbO₂ préparé par électrodéposition dans la dégradation électrocatalytique de vert de malachite. Le taux de décoloration et DCO atteint 100% et 94% respectivement dans les conditions optimales.

Y.T. Chen et al. [125] ont développé une anode de verre conducteur (FTO) en SnO₂ dopé au fluor afin d'étudier leur activité dans la dégradation de VM. Dans cette étude, le pourcentage de dégradation du VM atteint plus de 98 % par électrolyse dans une solution de NaCl à 6,56 g/L (pH 8,84) avec une densité de courant de 8,61 mA.cm⁻² pendant 20 min.

I.10 Conclusion :

Dans cette partie bibliographique, nous avons présenté les principales notions qui sont en relation avec notre thème de thèse, et qui nous conduisent à une bonne compréhension de ce travail.

- La pollution environnementale en générale, et la pollution de l'eau par les molécules réfractaires en particulier, devient un sujet d'actualité, donc, le développement de nouvelles techniques de traitement est nécessaire pour dégrader les composés organiques toxiques.
- Les procédés d'oxydation avancée sont des technologies alternatives qu'ils ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche.
- Les procédés photocatalytiques et électrochimiques effectués en présence d'un semiconducteur sont les plus couramment utilisés. Ils sont basés sur la génération des radicaux hydroxyles responsables à la destruction efficace des polluants.
- La concentration initiale de polluant, masse de semiconducteur, pH de solution, la température, intensité lumineuse, intensité de courant, et type d'électrode sont les principaux paramètres affectant les processus photocatalytiques et électrochimiques.

Sur la base de cette recherche, nous avons travaillé sur le développement de nouveaux semiconducteurs à base de cuivre (méthodes de préparations, et caractérisations) afin d'étudier leurs réactivités pour la dégradation de Vert de Malachite comme un modèle de polluant par photocatalyse hétérogène et par oxydation électrochimique.

Références Bibliographiques :

- [1] B. Trifi, "Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par To cite this version : Réalisée par Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges gli," 2012.
- [2] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*. 2012.
- [3] X. Cheng, Z. Wang, X. Jiang, Ti. Li, C. Lau, Z. Guo, J. Ma, L. Shao, "Towards sustainable ultrafast molecular-separation membranes: From conventional polymers to emerging materials," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 92, pp. 258–283, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.006.
- [4] A. Khalid, M. Aslam, M. Qyyum, A. Faisal, A. Khan, F. Ahmed, M. Lee, J. Kim, N. Jang, In. Chang, A. Bazmi, M. Yasin, "Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: Recent developments, challenges, and prospects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 105, no. February, pp. 427–443, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.02.002.
- [5] M. Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, A. Soler, J. Ortuño, V. Meseguer, A. Fuentes, "Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid," *Chemosphere*, vol. 58, no. 1, pp. 47–56, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.008.
- [6] A. Navacharoen and A. S. Vangnai, "Biodegradation of diethyl phthalate by an organic-solvent-tolerant *Bacillus subtilis* strain 3C3 and effect of phthalate ester coexistence," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 65, no. 6, pp. 818–826, 2011, doi: 10.1016/j.ibiod.2011.05.005.
- [7] R. Gonçalves, R. Wojcieszak, H. Wender, C. Sato B. Dias, L. Vono, D. Eberhardt, S. Teixeira, L. Rossi, "Easy access to metallic copper nanoparticles with high activity and stability for CO oxidation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 15, pp. 7987–7994, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00129.
- [8] L. Gan, Y. Cheng, T. Palanisami, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Pathways of reductive degradation of crystal violet in wastewater using free-strain *Burkholderia vietnamiensis* C09V," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 17, pp. 10339–10348, 2014, doi: 10.1007/s11356-014-3037-y.

- [9] G. Li, L. Peng, Z. Ding, Y. Liu, Z. Gu, L. Zhang, G. Shi, "Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dyes by a novel *Rhodococcus qingshengii* JB301 isolated from sawdust," *Ann. Microbiol.*, vol. 64, no. 4, pp. 1575–1586, 2014, doi: 10.1007/s13213-014-0801-7.
- [10] L. B. L. Lim, N. Priyantha, C. M. Chan, D. Matassan, H. I. Chieng, and M. R. R. Kooh, "Adsorption Behavior of Methyl Violet 2B Using Duckweed: Equilibrium and Kinetics Studies," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 39, no. 9, pp. 6757–6765, 2014, doi: 10.1007/s13369-014-1224-2.
- [11] W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, 1987, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [12] M. Prados, H. Paillard, and P. Roche, "Hydroxyl Radical Oxidation Processes For The Removal Of Triazine From Natural Water," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 17, no. 2, pp. 183–194, 1995, doi: 10.1080/01919519508547545.
- [13] T. F. C. V. Silva, A. Fonseca, I. Saraiva, V. J. P. Vilar, and R. A. R. Boaventura, "Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale," *Water Res.*, vol. 47, no. 10, pp. 3543–3557, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.04.008.
- [14] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, and E. Garcia-Calvo, "Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art," *Water Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 366–377, 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00173-6.
- [15] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution)," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513–886, 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [16] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant, W. F. Smyth, "Microbial decolourisation and degradation of textile dyes," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 56, no. 1–2, pp. 81–87, 2001, doi: 10.1007/s002530000587.
- [17] W. R. Haag and C. C. David Yao, "Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals

- with Several Drinking Water Contaminants,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 1005–1013, 1992, doi: 10.1021/es00029a021.
- [18] L. A. Bermúdez, J. M. Pascual, M. D. M. M. Martínez, and J. M. P. Capilla, “Effectiveness of advanced oxidation processes in wastewater treatment: State of the art,” *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 15, pp. 1–19, 2021, doi: 10.3390/w13152094.
- [19] H. C. Berrio, “Procesos avanzados de oxidacion aplicados al tratamiento de las aguas residuales de la industria petroquimica: fenton y foto - fenton,” 2019.
- [20] J. M. Poyatos, M. M. Muñio, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, and F. Osorio, “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 205, no. 1–4, pp. 187–204, Jan. 2010, doi: 10.1007/s11270-009-0065-1.
- [21] D. Ma, H. Yi, C. Lai, X. Liu, X. Huo, Z. An, L. Li, Y. Fu, B. Li, M. Zhang, L. Qin, S. Liu, L. Yang, “Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment,” *Chemosphere*, vol. 275, p. 130104, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130104.
- [22] A. Stocking, R. Rodriguez, T. Browne, and D. Ph, “3.0 Advanced Oxidation Processes.”
- [23] S. C. Bouafia and R. Alloune, “Procédé d’oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications,” *Rev. des Energies Renouvelables*, vol. 07, pp. 163–170, 2007.
- [24] F. Parrino, V. Loddo, V. Augugliaro, G. Camera-Roda, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, “Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity,” *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 61, no. 2, pp. 163–213, 2019, doi: 10.1080/01614940.2018.1546445.
- [25] D. Keane, K. McGuigan, P. Ibáñez, M. Polo-López, J. Byrne, P. Dunlop, K. O’Shea, D. Dionysiou, S. Pillai, “Solar photocatalysis for water disinfection: Materials and reactor design,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 5, pp. 1211–1226, 2014, doi: 10.1039/c4cy00006d.
- [26] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96,

- 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [27] T. E. Agustina, H. M. Ang, and V. K. Vareek, "A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 6, no. 4, pp. 264–273, 2005, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003.
- [28] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, Z. Ren, H. Fan, and X. Yang, "Elementary reactions in surface photocatalysis," *Sci. Sin. Chim.*, vol. 48, no. 2, pp. 114–126, 2018, doi: 10.1360/N032017-00181.
- [29] S. N. Ahmed and W. Haider, "Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 34, 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aac6ea.
- [30] A. O. Oluwole, E. O. Omotola, and O. S. Olatunji, "Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation," *BMC Chem.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–29, 2020, doi: 10.1186/s13065-020-00714-1.
- [31] S. Lathasree, A. N. Rao, B. Sivasankar, V. Sadasivam, and K. Rengaraj, "Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 223, no. 1–2, pp. 101–105, 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.08.032.
- [32] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [33] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, and S. Basu, "Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: A comparison study of different type of clays," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 574–580, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.036.
- [34] P. E. Zaruma-Arias, C. M. Núñez-Núñez, L. A. González-Burciaga, and J. B. Proal-Nájera, "Solar Heterogenous Photocatalytic Degradation of Methylthionine Chloride on a Flat Plate Reactor: Effect of pH and H₂O₂ Addition," *Catalysts*, vol. 12, no. 2, p. 132, 2022, doi: 10.3390/catal12020132.

- [35] D. D. Thongam and H. Chaturvedi, "Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis," *Nano Express*, vol. 2, no. 1, 2021, doi: 10.1088/2632-959X/abeb8d.
- [36] M. Castellote and N. Bengtsson, "Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials," *Appl. Titan. Dioxide Photocatal. to Constr. Mater.*, 2011, doi: 10.1007/978-94-007-1297-3.
- [37] G. Iervolino, I. Zammit, V. Vaiano, and L. Rizzo, "Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible-Light-Active Heterogeneous Photocatalysis: A Critical Review," *Top. Curr. Chem.*, vol. 378, no. 1, pp. 225–226, 2020, doi: 10.1007/s41061-019-0272-1.
- [38] A. L. Liu, Z. Q. Li, Z. Q. Wu, and X. H. Xia, "Study on the photocatalytic reaction kinetics in a TiO₂ nanoparticles coated microreactor integrated microfluidics device," *Talanta*, vol. 182, pp. 544–548, 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.028.
- [39] P. Verma and S. K. Samanta, "Facile synthesis of TiO₂-PC composites for enhanced photocatalytic abatement of multiple pollutant dye mixtures: a comprehensive study on the kinetics, mechanism, and effects of environmental factors," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, no. 3, pp. 1963–1988, 2018, doi: 10.1007/s11164-017-3209-8.
- [40] M. Mansour, "Synthese et caracterisations de materiaux a base d'oxyde de bismuth. application a l'adsorption et la photo-catalyse," 2020.
- [41] M. Choquette-Labbé, W. A. Shewa, J. A. Lalman, and S. R. Shanmugam, "Photocatalytic degradation of phenol and phenol derivatives using a Nano-TiO₂ catalyst: Integrating quantitative and qualitative factors using response surface methodology," *Water (Switzerland)*, vol. 6, no. 6, pp. 1785–1806, 2014, doi: 10.3390/w6061785.
- [42] M. Gopi, S. Harikaranahalli Puttaiah, B. Shahmoradi, and A. Maleki, "Preparation and characterization of cost-effective AC/CeO₂ nanocomposites for the degradation of selected industrial dyes," *Appl. Water Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1007/s13201-019-1105-7.
- [43] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends," *Catal. Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.

- [44] T. A. Gad-Allah, S. Kato, S. Satokawa, and T. Kojima, "Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄): Parametric and kinetic studies," *Desalination*, vol. 244, no. 1–3, pp. 1–11, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.04.031.
- [45] M. Saquib and M. Muneer, "Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source," *Dye. Pigment.*, vol. 53, no. 3, pp. 237–249, 2002, doi: 10.1016/S0143-7208(02)00024-4.
- [46] D. Curc , J. Giménez, A. Addardak, S. Cervera-March, and S. Esplugas, "Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants," *Catal. Today*, vol. 76, no. 2–4, pp. 177–188, 2002, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00217-1.
- [47] K. M. Reza, A. Kurny, and F. Gulshan, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1569–1578, 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0367-y.
- [48] N. A. Ab Aziz, P. Palaniandy, H. A. Aziz, and I. Dahlan, "Review of the mechanism and operational factors influencing the degradation process of contaminants in heterogenous photocatalysis," *J. Chem. Res.*, vol. 40, no. 11, pp. 704–712, 2016, doi: 10.3184/174751916X14769685673665.
- [49] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, and C. Vandecasteele, "Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 17, pp. 3733–3738, 2003, doi: 10.1021/es0201754.
- [50] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, "Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 396–428, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
- [51] K. H. Wang, Y. H. Hsieh, C. H. Lin, and C. Y. Chang, "The study of the photocatalytic degradation kinetics for dichloroethylene in vapor phase," *Chemosphere*, vol. 39, no. 9, pp. 1371–1384, 1999, doi: 10.1016/S0045-6535(99)00038-7.
- [52] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, and V. Murugesan, "Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 89, no. 2–3, pp. 303–317, 2002, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00329-6.

- [53] M. Muruganandham and M. Swaminathan, "Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology," *Dye. Pigment.*, vol. 63, no. 3, pp. 315–321, 2004, doi: 10.1016/j.dyepig.2004.03.004.
- [54] S. Bouhadoun, "Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse," *Thèse Dr. l'Université Paris-Saclay*, no. 571, 1999.
- [55] L. Xu *et al.*, "ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2875–2885, 2009, doi: 10.1021/cm900608d.
- [56] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 183, pp. 1–9, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.12.010.
- [57] C. Karthikeyan, P. Arunachalam, K. Ramachandran, A. M. Al-Mayouf, and S. Karuppuchamy, "Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 828, p. 154281, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154281.
- [58] P. Ricci, C. Carbonaro, L. Stagi, M. Salis, A. Casu, S. Enzo, F. Delogu, "Anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ nanoparticles irradiated by visible light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 15, pp. 7850–7857, 2013, doi: 10.1021/jp312325h.
- [59] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4545–4549, 2003, doi: 10.1021/jp0273934.
- [60] S. K. Saraswat, D. D. Rodene, and R. B. Gupta, "Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 89, no. June 2017, pp. 228–248, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.063.
- [61] S. L. H. Andrew Mills, "An overview of semiconductor photocatalysis," *Science (80-.)*, vol. 12, no. 296, pp. 346–347, Aug. 1900, doi: 10.1126/science.12.296.346-a.
- [62] M.-A. Serrano Jareño, "Estudio de irradiancia de bandas del espectro solar. Factores de banda para la caracterización de condiciones atmosféricas en Valencia," *tesi*, 2013.

- [63] T. J. Al-Musawi, P. Rajiv, N. Mengelizadeh, I. A. Mohammed, and D. Balarak, "Development of sonophotocatalytic process for degradation of acid orange 7 dye by using titanium dioxide nanoparticles/graphene oxide nanocomposite as a catalyst," *J. Environ. Manage.*, vol. 292, no. March, p. 112777, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112777.
- [64] H. Yang, "A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms," *Mater. Res. Bull.*, vol. 142, no. April, p. 111406, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111406.
- [65] Q. Zeng, J. Li, L. Li, J. Bai, L. Xia, and B. Zhou, "Synthesis of WO₃/BiVO₄ photoanode using a reaction of bismuth nitrate with peroxovanadate on WO₃ film for efficient photoelectrocatalytic water splitting and organic pollutant degradation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 217, pp. 21–29, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.072.
- [66] E. Brillas, I. Sirés, and M. A. Oturan, "Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 12, pp. 6570–6631, 2009, doi: 10.1021/cr900136g.
- [67] N. A. Salles, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, and A. Amrane, "Relevance of an electrochemical process prior to a biological treatment for the removal of an organophosphorous pesticide, phosmet," *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1–3, pp. 617–623, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.057.
- [68] D. Valero, V. García-García, E. Expósito, A. Aldaz, and V. Montiel, "Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: Direct connection to a PV generator," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 123, pp. 15–22, 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2013.12.023.
- [69] Y. Aimer, "Traitement par oxydation électrochimique des rejets agricoles chargés en pesticides Yassine Aimer To cite this version : HAL Id : tel-02650839," 2020.
- [70] C. Comminellis, "K Jüttner; U Galla; H Schmieder," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 11–12, pp. 1857–1862, 1994.
- [71] C. A. Martínez-Huitle and M. Panizza, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 11, pp. 62–71, 2018, doi: 10.1016/j.coelec.2018.07.010.

- [72] C. A. Martínez-Huitle and S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 12, pp. 1324–1340, 2006, doi: 10.1039/b517632h.
- [73] C. Trellu, Y. Péchaud, N. Oturan, E. Mousset, D. Huguenot, E. van Hullebusch, G. Esposito, M. Oturan, "Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 32–41, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.039.
- [74] I. Bavasso, D. Montanaro, and E. Petrucci, "Ozone-based electrochemical advanced oxidation processes," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 34, no. 3, pp. 256–275, 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2022.101017.
- [75] I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, and M. Panizza, "Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 14, pp. 8336–8367, 2014, doi: 10.1007/s11356-014-2783-1.
- [76] C. A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo, I. Sirés, and O. Scialdone, "Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 24, pp. 13362–13407, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00361.
- [77] E. Brillas and C. A. Martínez-Huitle, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 603–643, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016.
- [78] A. M. S. Solano, C. A. Martínez-Huitle, S. Garcia-Segura, A. El-Ghenymy, and E. Brillas, "Application of electrochemical advanced oxidation processes with a boron-doped diamond anode to degrade acidic solutions of Reactive Blue 15 (Turquoise Blue) dye," *Electrochim. Acta*, vol. 197, pp. 210–220, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.08.052.
- [79] K. Cho, Y. Qu, D. Kwon, H. Zhang, C.A. Cid, A. Aryanfar, M.R. Hoffmann, "Effects of anodic potential and chloride ion on overall reactivity in electrochemical reactors designed for solar-powered wastewater treatment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 4, pp. 2377–2384, 2014, doi: 10.1021/es404137u.
- [80] H. Park, C. D. Vecitis, and M. R. Hoffmann, "Electrochemical water splitting coupled

- with organic compound oxidation: The role of active chlorine species,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 18, pp. 7935–7945, 2009, doi: 10.1021/jp810331w.
- [81] Y. Zhang, Y. Zhao, Z. Chen, L. Wang, P. Wu, and F. Wang, “Electrochemical reduction of nitrate via Cu/Ni composite cathode paired with Ir-Ru/Ti anode: High efficiency and N₂ selectivity,” *Electrochim. Acta*, vol. 291, pp. 151–160, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.08.154.
- [82] S. Saaidia, “Dégradation d’un colorant cationique par photocatalyse, électro oxydation et leur couplage,” *Thèse Dr. en Chim. Anal. Environnement. Univ. Badji Mokhtar-Annaba*, p. 206, 2018.
- [83] C. A. Martínez-huitle and L. S. Andrade, “Revisão,” vol. 34, no. 5, pp. 850–858, 2011.
- [84] C. Comninellis and G. Chen, *Electrochemistry for the environment*. 2010.
- [85] Á. Anglada, A. Urtiaga, and I. Ortiz, “Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 84, no. 12, pp. 1747–1755, 2009, doi: 10.1002/jctb.2214.
- [86] X. Li, D. Pletcher, and F. C. Walsh, “Electrodeposited lead dioxide coatings,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3879–3894, 2011, doi: 10.1039/c0cs00213e.
- [87] X. Yu, M. Zhou, Y. Hu, K. Groenen Serrano, and F. Yu, “Recent updates on electrochemical degradation of bio-refractory organic pollutants using BDD anode: A mini review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 14, pp. 8417–8431, 2014, doi: 10.1007/s11356-014-2820-0.
- [88] T. Kuwana and W. G. French, “Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode,” *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 1, pp. 241–242, 1964, doi: 10.1021/ac60207a006.
- [89] N. Mohan, N. Balasubramanian, and C. A. Basha, “Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 644–651, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.063.
- [90] C. Zhang, L. Liu, J. Wang, F. Rong, and D. Fu, “Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 107, pp. 91–101, 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2013.01.033.

- [91] T. González, J. R. Domínguez, P. Palo, J. Sánchez-Martín, and E. M. Cuerda-Correa, "Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution," *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 197–202, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.07.012.
- [92] C. A. Martínez-Huitle and E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 87, no. 3–4, pp. 105–145, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.09.017.
- [93] V. Khandegar and A. K. Saroha, "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 128, pp. 949–963, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.06.043.
- [94] N. Rabaaoui, Y. Moussaoui, M. S. Allagui, B. Ahmed, and E. Elaloui, "Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 107, no. February, pp. 318–323, 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2013.01.047.
- [95] M. Khalaj, M. Kamali, Z. Khodaparast, and A. Jahanshahi, "Copper-based nanomaterials for environmental decontamination – An overview on technical and toxicological aspects," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 148, no. August 2017, pp. 813–824, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.060.
- [96] M. Gawande, A. Goswami, F. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. Varma, "Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 6, pp. 3722–3811, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00482.
- [97] A. Shaygannia, S. Rana, D. Döhler, F. Jirsa, A. Meister, L. Guadagno, E. Koslowski, M. Bron, W. Binder, "Carbon-Supported Copper Nanomaterials: Recyclable Catalysts for Huisgen [3+2] Cycloaddition Reactions," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 30, pp. 10763–10770, 2015, doi: 10.1002/chem.201501217.
- [98] M. R. Decan, S. Impellizzeri, M. Luisa Marin, and J. C. Scaiano, "Copper nanoparticle heterogeneous catalytic click cycloaddition confirmed by single-molecule spectroscopy," *Nat. Commun.*, vol. 5, 2014, doi: 10.1038/ncomms5612.
- [99] P. J. M. Isherwood, "Copper zinc oxide: Investigation into a p-type mixed metal oxide system," *Vacuum*, vol. 139, pp. 173–177, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.09.026.

- [100] S. Saadi, A. Bouguelia, and M. Trari, "Photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM_2O_4 (M=Al, Cr, Mn, Fe and Co)," *Renew. Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2245–2256, 2006, doi: 10.1016/j.renene.2005.10.014.
- [101] L. Wang, H. Wu, S. R. Desai, and L. Lou, "Electronic structure of small copper oxide clusters: From Cu_2O to Cu_2O_4 ," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 12, pp. 8028–8031, 1996.
- [102] Chapelle A, "Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO_2 ," *Thèse Dr. Sci. Génie des matériaux*, p. Université de Toulouse, 2012.
- [103] S. Dey, G. C. Dhal, D. Mohan, and R. Prasad, "The choice of precursors in the synthesizing of CuMnOx catalysts for maximizing CO oxidation," *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 9, no. 3, pp. 199–214, 2018, doi: 10.1007/s40090-018-0150-7.
- [104] G. Li, L. Li, J. Shi, Y. Yuan, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, "One-pot pyrolytic synthesis of mesoporous $\text{MCo}_2\text{O}_4(4.5)$ (M = Mn, Ni, Fe, Cu) spinels and its high efficient catalytic properties for CO oxidation at low temperature," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 390, pp. 97–104, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.03.012.
- [105] G. Xanthopoulou and G. Vekinis, "Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu-Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 19, no. 1, pp. 37–44, 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(98)00056-3.
- [106] M. Silambarasan, N. Padmanathan, P. S. Ramesh, and D. Geetha, "Spinel CuCo_2O_4 Nanoparticles: Facile One-Step Synthesis, Optical, and Electrochemical properties," *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 9, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/9/095021.
- [107] Z. He, H. Yang, J. Su, Y. Xia, X. Fu, L. Kang, L. Wang, M. Wu, "Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of CuCo_2O_4 nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 288, p. 129375, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.129375.
- [108] M. A. S. Amulya, H. P. Nagaswarupa, M. R. A. Kumar, C. R. Ravikumar, K. B. Kusuma, and S. C. Prashantha, "Evaluation of bifunctional applications of CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized by a sonochemical method," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 148, no. February 2020, p. 109756, 2021, doi: 10.1016/j.jpics.2020.109756.

- [109] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, "Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 170, no. 1–2, pp. 2–27, 2012, doi: 10.1016/j.cis.2011.11.001.
- [110] H. R. Rajabi, O. Khani, M. Shamsipur, and V. Vatanpour, "High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 250–251, pp. 370–378, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.02.007.
- [111] D. J. ALDERMAN, "Malachite green: a review," *J. Fish Dis.*, vol. 8, no. 3, pp. 289–298, 1985, doi: 10.1111/j.1365-2761.1985.tb00945.x.
- [112] C. C. Chen, C. S. Lu, Y. C. Chung, and J. L. Jan, "UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 520–528, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.011.
- [113] M. Asiltürk, F. Sayilkan, and E. Arpaç, "Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 203, no. 1, pp. 64–71, 2009, doi: 10.1016/j.jphotochem.2008.12.021.
- [114] Y. Liu, Y. Ohko, R. Zhang, Y. Yang, and Z. Zhang, "Degradation of malachite green on Pd/WO₃ photocatalysts under simulated solar light," *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 386–391, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.047.
- [115] C. Zhang, H. He, N. Wang, H. Chen, and D. Kong, "Visible-light sensitive La_{1-x}Ba_xCoO₃ photocatalyst for malachite green degradation," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 3685–3689, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.200.
- [116] H. L. Haile, T. Abi, and K. Tesfahun, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of MnO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposite for degradation of malachite green," *African J. Pure Appl. Chem.*, vol. 9, no. 11, pp. 211–222, 2015, doi: 10.5897/ajpac2015.0656.
- [117] M. P. Tsvetkov and K. L. Zaharieva, "Photocatalytic activity of nanostructure zinc ferrite-type catalysts in degradation of Malachite green under UV-light" vol. 47, no. 1, pp. 354–359, 2015.

- [118] E. S. Baecissa, "Photocatalytic degradation of malachite green dye using Au/NaNbO₃ nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 672, pp. 564–570, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.024.
- [119] K. C. Das and S. S. Dhar, "Rapid catalytic degradation of malachite green by MgFe₂O₄ nanoparticles in presence of H₂O₂," *J. Alloys Compd.*, vol. 828, p. 154462, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154462.
- [120] F. Habtamu, S. Berhanu, and T. Mender, "Polyaniline Supported Ag-Doped ZnO Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Kinetics Study for Photocatalytic Degradation of Malachite Green," *J. Chem.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/2451836.
- [121] F. Guenfoud, M. Mokhtari, and H. Akrou, "Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 46, pp. 8–14, 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.04.003.
- [122] H. S. Kusuma, R. I. Sholihuddin, M. Harsini, and H. Darmokoesoemo, "Electrochemical degradation of malachite green dye using carbon/TiO₂ electrodes," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1454–1460, 2016.
- [123] I. M. Sasidharan Pillai and A. K. Gupta, "Electrochemical degradation of malachite green: Multivariate optimization, pathway identification and toxicity analysis," *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 51, no. 13, pp. 1091–1099, 2016, doi: 10.1080/10934529.2016.1199640.
- [124] A. Ansari and D. Nematollahi, "A comprehensive study on the electrocatalytic degradation, electrochemical behavior and degradation mechanism of malachite green using electrodeposited nanostructured B-PbO₂ electrodes," *Water Res.*, vol. 144, pp. 462–473, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.07.056.
- [125] Y. Chen, D. Fan, L. Huang, Y. Li, Z. Qiu, and C. Feng, "Efficient Electrochemical Degradation of Malachite Green Using Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Conductive Glass as Anode," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 15, no. 11, pp. 11437–11453, 2020, doi: 10.20964/2020.11.12.

Chapitre



*Techniques et Méthodologies
Expérimentales*

II

Initialement, cette section présente d'une part, l'ensemble du matériel, et produits utilisés lors de la réalisation de ce travail, et d'une autre part, elle contient une description détaillée sur les principales méthodes d'élaborations et de caractérisations des semi-conducteurs qui ont été sélectionné afin de les utilisé dans les tests photocatalytiques et électrochimiques pour la dégradation de vert de malachite comme étude principale de cette thèse, dont les résultats seront présenté en détail dans les Chapitres III et IV.

De plus, ce chapitre comprend aussi un aperçue sur le principe de fonctionnement des différents techniques de caractérisation physico-chimiques utilisé dans ce cadre de travail. Les caractéristiques structurales, morphologiques, et élémentaires ont été analysées par Diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF), et Microscopie Electronique à Balayage couplé avec spectroscopie X à Dispersion d'Energie (MEB-EDX). Spectroscopie de réflectance diffuse (DRS), ainsi le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), ont été utilisés pour identifier les propriétés optiques et magnétiques des échantillons, respectivement. Les caractéristiques texturales ont été analysé par la technique d'adsorption/désorption d'azote N_2 dans le but de mesurer la surface spécifique des solides.

Finalement, ce deuxième chapitre sera terminé par une présentation des méthodologies expérimentales qui comprend les principaux dispositifs relatifs aux tests photocatalytiques et électrochimiques.

II.1 Produits chimiques et matériaux utilisés :**II.1.1 Produits chimiques :**

Tous les réactifs utilisés dans ce travail sont de qualité analytique et utilisés comme l'ont obtenus. Le **Tableau II.1** regroupe les produits, leur formule chimique, et leurs pourcentages de pureté.

Tableau II.1 : Listes des produits.

Produits	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Vert de Malachite	$C_{23}H_{25}ClN_2$	-	Sigma-Aldrich
Nitrate de cuivre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	98%	Biochem Chemopharma
Nitrate de cobalt	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98%	Biochem Chemopharma
Nitrate de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99%	Biochem Chemopharma
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	30%	Biochem Chemopharma
Hydroxyde de sodium	NaOH	90%	Biochem Chemopharma
Acide chloridrique	HCl	37%	Sigma-Aldrich
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	99,5%	Chem-Lab NV
Solution d'ammoniaque	NH_3	25%	Biochem Chemopharma
Chloridrique de Sodium	NaCl	-	Biochem Chemopharma
Huile de paraffine	-	-	Isopharm Algerie
Poudre de carbone	-	-	Commerciale

II.1.2 Matériaux :

Dans le cadre de ce travail, trois échantillons à base de cuivre ont été sélectionnés pour les synthétiser.

Oxyde de cuivre CuO et spinelle de cuivre cobaltite CuCo_2O_4 ont été préparés par la méthode de Co-précipitation et ont été utilisés comme des photocatalyseurs lors de la dégradation de VM par photocatalyse hétérogène. Tandis que, un spinelle de cuivre ferrique CuFe_2O_4 a été élaboré par la technique de sol-gel auto-combustion et destinée aux applications électrochimiques.

II.2 Méthodes de synthèse des nanoparticules :**II.2.1 Méthodes de précipitation et co-précipitation :**

La méthode de précipitation est l'un des moyens anciens le plus cité dans la littérature pour la synthèse des oxydes métalliques. Cette technique repose sur la précipitation à chaud ou froid des ions dans un milieu aqueux par l'ajout d'une base jusqu'à un pH désiré. Le précipité produit sous forme d'oxalate ou hydroxyde est séparé de la phase aqueuse par filtration. Cette dernière est suivie par une étape de lavage afin de régler leur pH, séchage et puis décomposition par calcination en oxyde.

La préparation d'un solide par co-précipitation (désigne la précipitation de deux sels de précurseurs ou plus) se déroule en quatre étapes qui sont : (i) la formation d'un précurseur de charge nulle par polycondensation, (ii) la nucléation : naissance des germes, (iii) croissance des germes obtenus en solution, et (iv) vieillissement : donne les propriétés finale de nanoparticules synthétisés [1].

La composition chimique, la taille, et la forme de nanoparticules préparées par précipitation peuvent être affectés par plusieurs paramètres, inclus :

- Sels de départ
- Température de synthèse
- Nature de la base ajoutée
- Valeur du pH désiré

Ce procédé a été reconnu comme un processus simple, rentable, rapide, et facilement transposable à plus grande échelle pour diverses applications industrielles [2,3]. En plus, il assure la bonne homogénéisation, et facilite la diffusion des réactifs. Cependant, cette technique reste toujours limitée et présente quelques inconvénients tel que : la faible

reproductibilité, agrégation des nanoparticules, et la difficulté de contrôler la taille, la forme, et la cristallinité des particules [4].

II.2.2 Méthode Sol-gel auto-combustion :

La méthode sol-gel auto-combustion est une combinaison d'un procédé chimique sol-gel et une réaction de combustion ultérieure. Elle est utilisée de manière significative pour la synthèse des matériaux. La préparation par sol-gel auto-combustion assure la formation poudres très cristallines et de haute pureté.

La technique sol-gel fait partie de la chimie douce vient du terme « solution – gélification ». Elle a été réalisée pour la première fois en 1845 par Ebelmen pour la conversion de l'acide salicylique en verre solide [5]. Cette technique consiste à transformer une solution liquide (sol) en gel (dite xerogel) par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation a une température proche de l'ambient, afin de préparer des réseaux d'oxydes où ils ont transformé en produits finaux par un traitement thermique [6]. Le processus sol-gel offre l'obtention d'une grande variété des matériaux avec différents configurations tel que : films minces, monolithes, poudres, fibres.

Le procédé d'auto-combustion (AT) est un processus de fabrication simple, facile, et économiquement viable pour la production de différents matériaux utiles dans l'industrie [7]. Cette technique est basée sur une réaction d'auto-propagation avec une faible consommation d'énergie, dont, cette réaction est hautement exothermique et très rapide. Le principe d'auto-combustion repose sur l'ajout d'un agent combustible (urée, acide citrique, glycine...) aux solutions des précurseurs (nitrates). Ce combustible assure une meilleure homogénéité des cations en solution [8]. Une poudre fine volumineuse est obtenue directement après une combustion totale de solutions chauffées suivis par un refroidissement sans passer par les étapes de filtration, lavage, et séchage. Les caractéristiques de la poudre finales peuvent être influencées par la nature d'agent ajouté, la température de réaction, le pH de solution, et le rapport molaire entre le carburant et le métal dans la solution. La simplicité des équipements, la courte durée de réaction, la rapidité de vitesse de chauffage, et l'obtention des produits de haute pureté sont les principaux avantages présentés par la méthode d'auto-combustion.

La combinaison de la méthode sol-gel avec la méthode auto-combustion est considérée comme une technique très intéressante car elle présente certains avantages par rapport aux autres procédés. En retour, ces avantages peuvent être limités par quelques points. Le **Tableau II.2** récapitule certains avantages et désavantages de cette méthode [9].

Tableau II.2 : Avantages et désavantages de la méthode sol-gel auto-combustion.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Processus peu cher - Faible consommation d'énergie - Faciliter de contrôle de la stœchiométrie - Assure l'obtention des poudres oxydes avec taille cristalline nanométrique et une grande surface spécifique 	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de contamination par les résidus carbonés. - Agglomérations des particules - Possibilité de réaction de combustion violente nécessitant une production spéciale

II.3 Techniques de caractérisation et appareillages :

Afin d'identifier nos échantillons, plusieurs techniques de caractérisations sont utilisées. Dans ce qui suit, nous allons présenter les différentes méthodes d'analyses, leur principe de fonctionnement, et les conditions de mesure qui sont utilisés dans le cadre de notre travail.

II.3.1 Techniques structurales et morphologiques :

II.3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

La Diffraction des rayons X est une technique de caractérisation très performante qui a été développé depuis 1912 où Max Vonlaue et ses collaborateurs ; ont obtenu pour la première fois le diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. Cette méthode permet de déterminer les différentes informations structurales, texturales, et la composition d'un matériau cristallisé. Elle est une analyse non destructive des matériaux sous forme de poudre basée sur la loi de Bragg. Les mesures DRX ont été réalisé avec un diffractomètre ULTIMAT IV Rigaku en utilisant une source d'irradiation de Cu K α avec $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Le spectre a été pris sur la plage 2θ entre 20° et 70° avec un taux d'échantillonnage de $3^\circ/\text{min}$ et un pas de $0,01^\circ$ (Figure II.1).



Figure II.1 : Diffractomètre ULTIMAT IV Rigaku.

- **Principe de Fonctionnement :**

Cette méthode est basé sur l'application d'un faisceau de rayons X incident sur un matériau cristallin, où les rayons X se diffractés dans différentes directions spécifiques grâce à la propriété des solides cristallins représentés par l'existence des distances interatomiques du même ordre que la longueur d'onde. Le concept de base de DRX est illustré dans la **Figure II.2.**

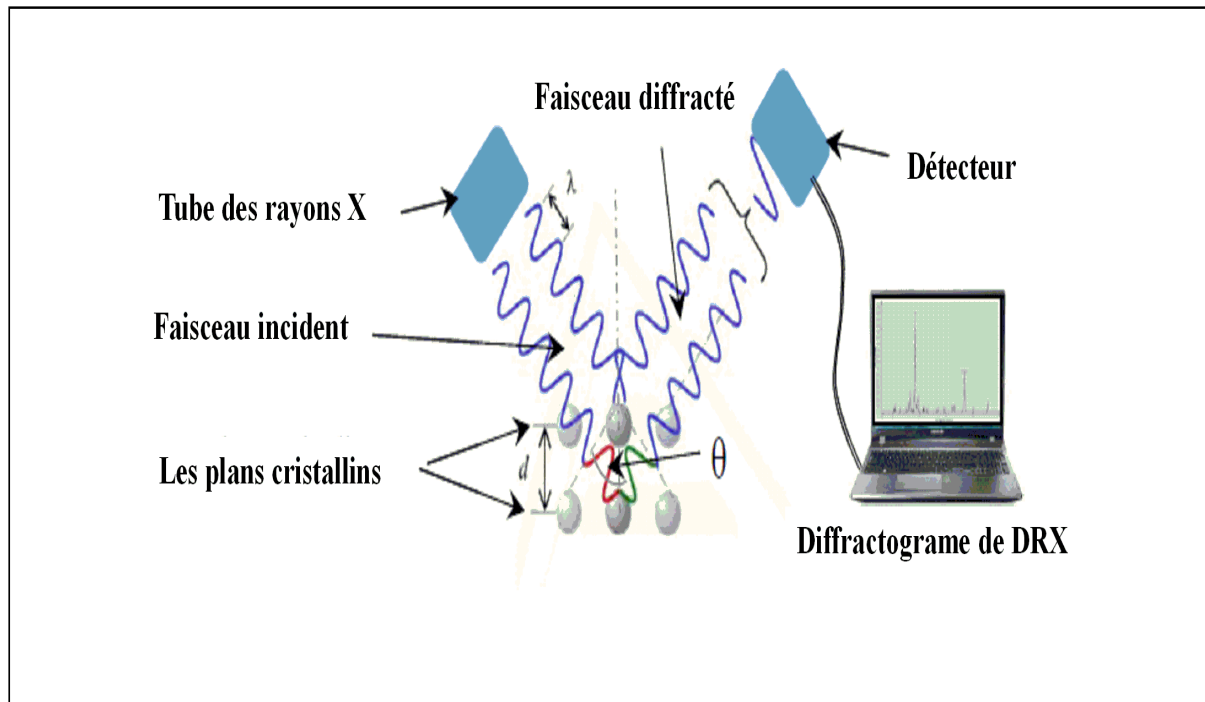


Figure II.2 : Schéma représentatif des composants d'un diffractomètre des rayons X [10].

Dans une analyse DRX, Initialement, après l'emplacement d'échantillon dans une enceinte, un faisceau des rayons X est appliqué sur le solide. Puis, le détecteur mobile est utilisé pour capter et collecter les photons X afin de déterminer l'angle de diffraction. Selon la façon d'interagissent de ces rayons avec les plans, des diverses intensités sont obtenus pour chaque angle sélectionnée. La présence des intensités maximales signifie l'interférence constructive des rayons X ce qui indique l'existence des plans cristallins. Finalement, les distances entre ces plans (d_{hkl}) sont déterminées en appliquant la loi de Bragg :

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

Où :

d_{hkl} : distance inter-réticulaire des plans d'indices de Miller h, k, l.

θ : angle sur une famille de plans cristallins (hkl).

n : nombre entier positif (ordre de diffraction).

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident (Å)

Le traitement des spectres DRX et l'identification des phases cristallins se fait par un logiciel avec une base de données rassemble les propriétés structurales d'un grand nombre des matériaux [11].

II.3.1.2 Analyse par le microscope électronique à balayage couplé avec spectroscopie X à dispersion d'énergie (MEB- EDX) :

- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'analyse microscopique est une technique utilisée pour visualiser en détail les propriétés morphologiques d'un matériau. La microscopie électronique à balayage permet de produire une image à haute résolution (à l'ordre de quelques nanomètres) apporte des informations approfondies sur la surface, la forme et la taille des particules, contrairement à un microscope optique. L'analyse de la surface, structure, et la composition élémentaire des échantillons synthétisés ont été réalisés par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un dispositif énergétique EDX de la marque Thermo Scientific Prisme E (**Figure II.3**).



Figure II.3 : Appareil de MEB couplé à l'EDX.

- **Principe de fonctionnement :**

Le principe général de cette technique est basé sur le déplacement d'un faisceau d'électrons chargé de haute énergie et focalisé sur un échantillon afin de générer des signaux sur sa surface (**Figure II.4**). Chaque point atteint par le faisceau d'électrons incident, plusieurs interactions électron/échantillon se produisent, qui produisant de multiples signaux mesurables. Grâce à l'intervention de différents dispositifs électroniques, les signaux sont collectés, amplifiés et affichés avec la même vitesse de balayage dans un tube à rayons cathodiques, révélant des informations sur la morphologie des particules ainsi que leurs tailles. Chacun de ces signaux obtenus découvrent différentes caractéristiques de la surface analysée.

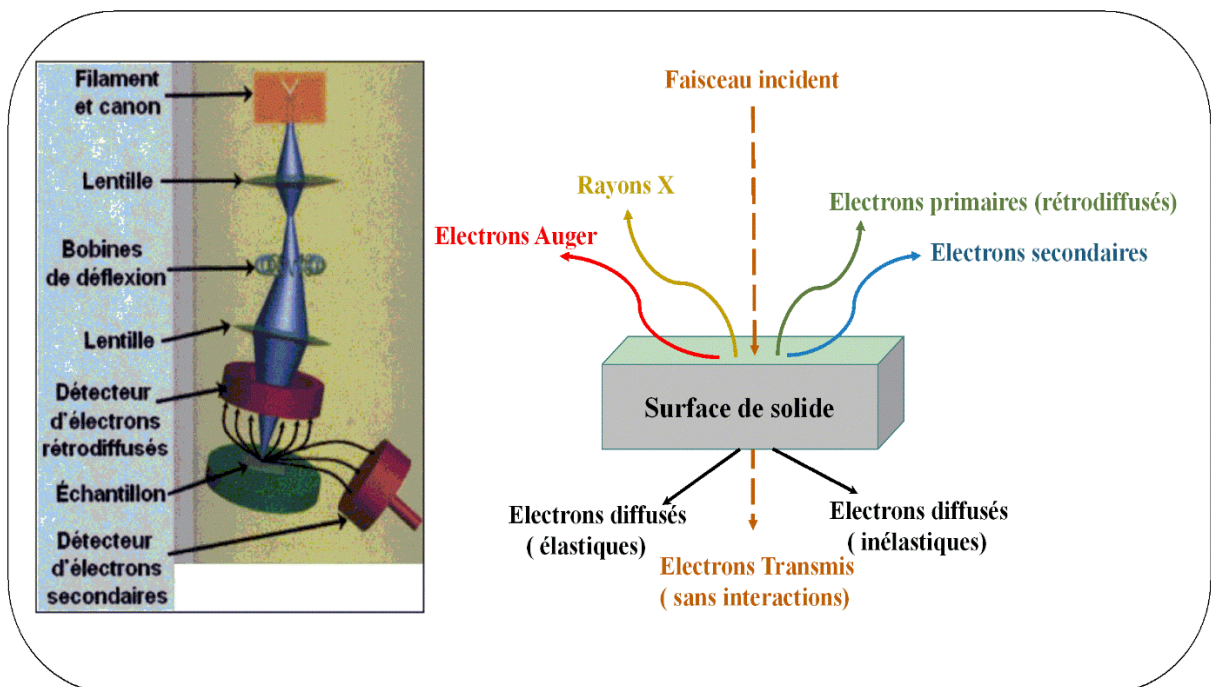


Figure II.4 : Schéma représentatif de principe de fonctionnement du MEB [12,13].

- **spectroscopie X à dispersion d'énergie EDX :**

La spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDX) est une technique utilisée pour analyser la composition chimique et élémentaire d'un échantillon en utilisant des détecteurs EDX couplé avec spectroscopie électronique à balayage. Les détecteurs EDX sont utilisés pour mesurer les énergies des photons émis par les rayons X afin de construire un spectre représentant les pics d'énergie caractéristiques des éléments chimiques détectés.

Le traitement des spectres EDX obtenus ce fait à l'aide d'un logiciel afin de déterminer et calculer les proportions massiques et atomiques des éléments présents dans l'échantillon.

- **Principe de fonctionnement :**

L'EDX est une technique analytique basée sur le principe fondamental selon lequel chaque élément a une structure atomique unique qui se révèle par un ensemble unique de pics à travers un spectre d'émission électromagnétique. Afin de stimuler l'émission de rayons X, l'échantillon doit être bombardé par un faisceau d'électron. En conséquence, des électrons sont émis par les orbitales atomiques internes, cette étape est suivie par la production d'un processus d'agitation et d'instabilité à la suite d'une vacance d'électrons, qui est remplie par des orbitales atomiques supérieures. La différence d'énergie générée entre le niveau externe et interne est libérée sous forme de rayons X. Cette différence d'énergie est l'identification de chaque élément chimique présent dans le solide.

II.3.1.3 Analyse par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est une technique structurale importante basée sur l'utilisation de la région infrarouge de spectre électromagnétique pour l'identification et la caractérisation des divers types des liaisons existes dans une substance. Dans le domaine des sciences de matériaux, cette technique quantitative est utilisée dans le but d'obtenir les principales informations structurales, en particulier, identifier les groupements fonctionnels et les liaisons entre les atomes au sein d'un composé à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

- **Principe de Fonctionnement :**

La spectroscopie infrarouge est basée sur le fait que les molécules ont des fréquences spécifiques auxquelles elles tournent et vibrent, c'est-à-dire que la rotation moléculaire et les mouvements de vibration ont des niveaux d'énergie discrets (modes normaux de vibration). Ainsi, les fréquences vibrationnelles sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle moléculaire, les masses des atomes et, éventuellement, par le couplage vibrationnel associé.

Son principe général consiste à absorber des radiations infrarouge par la molécule de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} qui correspond au domaine de vibration des molécules afin de déterminer les longueurs d'ondes absorbés ainsi les niveaux de cette absorption.

Dans ce travail, les spectres IR en transformé de fourrier ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Perkin-Elmer 1720-x (**Figure II.5**). Les échantillons a analysé sont préparés sur des pastilles KBr, en mélangeant une quantité précise de poudre étudié avec un excès de KBr. La formation de la pastille ce fait par la compression du mélange sous pression. La préparation se termine par une étape de séchage de pastilles obtenues.



Figure II.5 : Spectrophotomètre de Perkin-Elmer 1720-x.

II.3.2 Techniques optiques :

II.3.2.3 Spectroscopie de réflectance diffuse (UV-DRS) :

La spectroscopie de réflectance diffuse (UV-DRS) est une technique utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des matériaux et leurs propriétés optiques. Cette méthode est basée sur l'absorption électronique du rayonnement électromagnétique, lorsqu'elle interagit avec la matière en utilisant la lumière dans la région visible et adjacente (l'ultraviolet UV proche et l'infrarouge se rapprochent). Pour les échantillons solides, la mesure de la réflectance diffuse est très utilisée. La réflexion diffuse est définie comme la fraction de rayonnement incident qui se reflète par l'échantillon dans toutes les directions. Cette méthode est idéale pour la détermination de la bande interdite d'un matériau (E_{bg}).

Pour calculer la diffusion de réflectance, la théorie de Kubelka Munk a été appliquée. Cette théorie relie le rayonnement réfléchi en fonction des constantes d'absorption (k) et de diffusion (S), selon :

$$F(R) = (1-R)^2/(2R) = K/S \quad (II.2)$$

Par la suite, plusieurs approches possibles permettent de traiter les données et de calculer les valeurs de band interdite des matériaux semi-conducteurs. Dans notre travail, le band gap des échantillons préparés a été estimé par la formule de Tauc suivante :

$$[F(R)hv] = A(hv - E_g)^n \quad (II.3)$$

Où $h\nu$ est l'énergie lumineuse, A est constante, E_g est la bande interdite optique, $F(R)$ représente la fonction de Kubelka-Munk, et n est un coefficient associé à une transition électronique qui varie selon le type de transition ($n=2$ pour une transition indirecte autorisée ; $n=3$ pour une transition indirecte interdite ; $n=1/2$ pour une transition directe autorisée et $n=3/2$ pour une transition directe interdite). En utilisant l'expression de Tauc, en traçant $[F(R) \cdot hv]^{1/n}$ en fonction de $h\nu$, la valeur de E_{bg} est obtenue en extrapolant la pente à $[F(R) \cdot hv]^{1/n} = 0$.

Dans ce cadre de thèse, La réflectance diffuse a été enregistrée sur un spectrophotomètre de type Jasco V650 (**Figure II.7**) dans un intervalle de longueur d'onde de 200-700 nm, dans lequel la transmittance, l'absorbance et le réflectance de nos solides ont été mesurés.



Figure II.6 : Spectrophotomètre UV-Vis Jasco V650.

II.3.3 Techniques texturales :

II.3.3.1 Analyse par adsorption/désorption d'azotes :

Les mesures de la surface spécifique, diamètre de pores, et volume poreux sont effectuées par la méthode d'adsorption/désorption d'azote N₂. Cette technique basée sur les phénomènes d'adsorption d'un gaz sur une surface de solide par l'intervention des forces de Van der Waals. La mesure de volume du gaz adsorbé est effectuée à une température constante et en fonction de la pression partielle (P/P_0) ou P représente la pression à l'équilibre du gaz et P_0 est la pression de vapeur saturante. Une opération inverse après l'étape d'adsorption consiste à la désorption des molécules de gaz de la surface. Les valeurs enregistrées de P/P_0 permettent d'obtenir des isothermes d'adsorption-désorption. En réalité, six isothermes ont été identifiées par l'IUPAC, et d'après la forme de ces isothermes on peut distinguer le type des pores présent dans le solide.

Les mesures de physisorption d'N₂ ont été enregistrées en utilisant l'instrument illustré dans la **Figure II.8** de marque Autosorb IQ (model 7, ASiQWin version 5.2x). Dans un premier lieu, une étape de dégazage à 200°C est obligatoire afin de nettoyer et vider les pores. Ensuite les isothermes ont été obtenus à une température de -196 °C, d'après lesquels la surface spécifique, la distribution en taille des pores, les volumes micro, méso ou macroporeux, et le diamètre moyen des pores ont été déterminé par une analyse mathématique de ces isothermes.

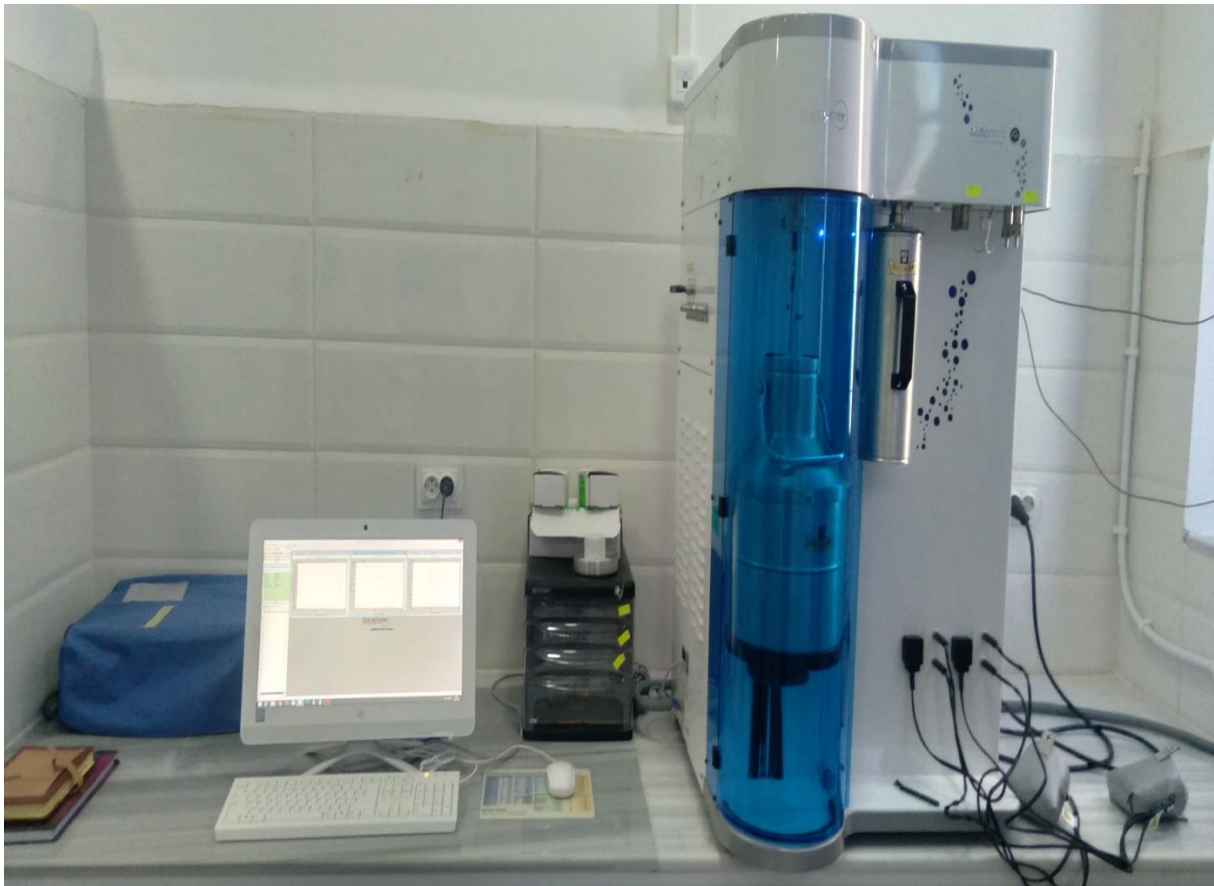


Figure II.7 : Instrument d'adsorption-désorption Autosorb IQ.

Le volume correspondant à l'adsorption de la monocouche a été déterminé sur le domaine de pression relative (P/P_0) comprise entre 0.05 et 0.35 et la surface spécifique a été calculée en utilisant la formule suivante proposée par Brunauer, Emmet et Teller (BET)[14] :

$$C / (V \cdot (P_0 - P)) = 1/V_M + (C-1)P/V_M \cdot P_0 \quad (II.4)$$

Où

P: pression de vapeur à l'équilibre d'azote, exprimée en Pa (Pascal).

P₀: pression de vapeur saturante (Pa) à la température expérimentale (-196°C).

V : volume d'adsorbat de gaz à température et pression normales (STP, 0°C et $1,013 \times 10^5$ Pa) à une valeur donnée de P.

V_M : volume adsorbé au niveau de la couverture monocouche.

C : paramètre thermodynamique (sans dimension) associé à l'interaction de la Molécule de N₂ et de la surface. Ce paramètre est lié à la chaleur d'adsorption N₂.

A partir de la valeur déterminée de volume adsorbé sur la monocouche (V_M), la surface spécifique BET (S_{BET}) est ensuite calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$S_{BET} = V_M \cdot N_A \cdot A_M / V \cdot m \quad (II.5)$$

Où ;

V_M : le volume adsorbé à la couverture monocouche (mL).

N_A : Nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ molécules/mol)

A_M : surface en coupe transversale de la molécule d'adsorbat ($0,162 \times 10^{-18}$ m²/molécule de N₂) et m : masse (g) de la poudre testée.

II.3.4 Techniques magnétiques :

II.3.4.1 Analyse par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) :

L'instrument magnétomètre à échantillon vibrant a été mis en évidence la première fois au niveau de laboratoire Lincoln par Simon Foner en 1955, dans le but de déterminer le comportement, les caractérisations, et les propriétés magnétiques des échantillons. Cette technique repose sur la mesure de la variation d'un flux d'induction magnétique d'un solénoïde en présence du produit. Dans ce travail, un appareil de type lakeshore 7404 (**Figure II.8**) a été utilisé. Le champ magnétique appliqué pour l'obtention de boucles d'hystérésis balayant de -15 kG à +15 kG afin de déterminer les principales propriétés magnétiques tels que : l'aimantation à saturation M_s , Magnétisation de rémanence (M_R) et coercivité (H_C).

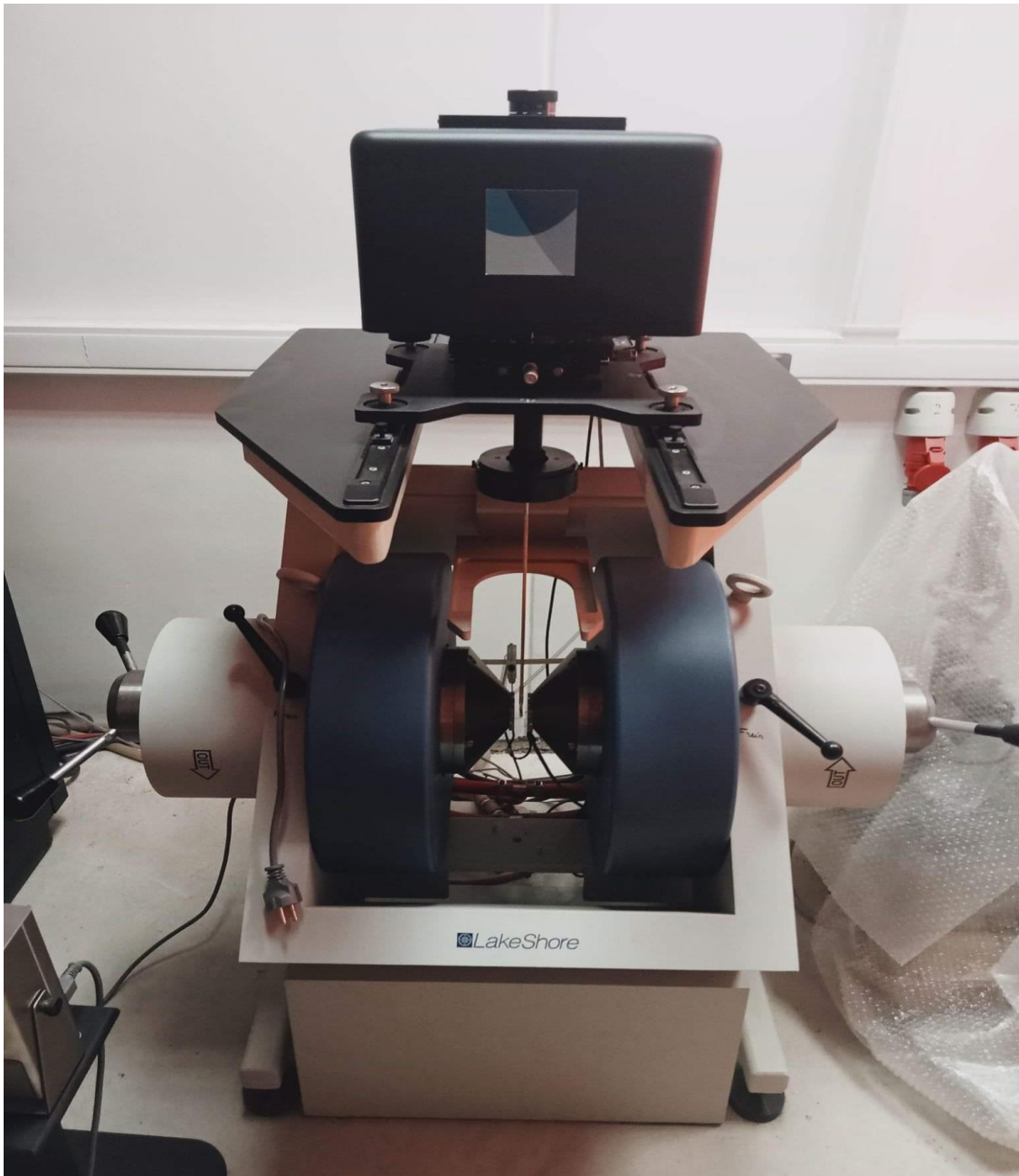


Figure II.8 : Magnétomètre à échantillon vibrant (type lakeshore 7404).

- **Principe de fonctionnement :**

Le fonctionnement d'un «magnétomètre à échantillon vibrant» repose sur la mise en place d'un solide dans un champ magnétique uniforme où leur orientation et leur intensité peuvent être contrôlées. Le VSM est basé sur l'application de la loi de Faraday qui a dit que le changement de flux d'induction passant par une bobine provoque une différence de potentiel aux bornes de cette bobine. La mesure de ce flux d'induction se fait par la vibration verticale à une fréquence connue d'un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure. Selon le principe de réciprocité, ce déplacement de l'échantillon aimanté génère lui-même un champ.

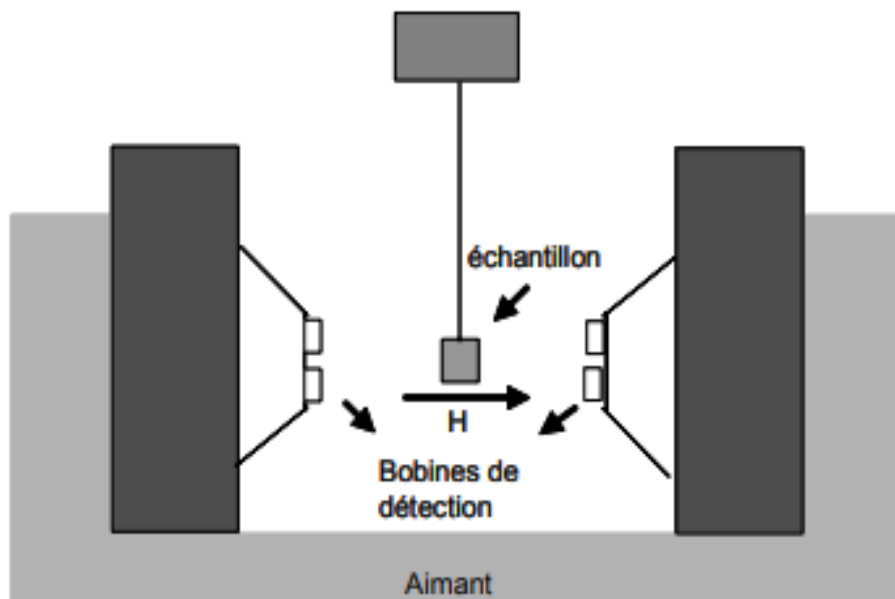


Figure II.9 : Image schématique du magnétomètre à échantillon vibrant.

II.4 Méthodologies expérimentales :

La réactivité des échantillons préparés a été évaluée dans la dégradation de Vert de Malachite (VM) qui a été choisi comme un modèle de polluant. Les méthodologies expérimentales et montages relatifs aux tests photocatalytiques et électrochimiques seront détaillés.

II.4.1 Dispositifs Photocatalytiques :

Les tests de la dégradation du Vert de Malachite par le procédé photocatalytique en présence et absence des photocatalyseurs préparés ont été effectués sous deux irradiations différentes : irradiation solaire, et irradiation Micro-ondes en présence de H_2O_2 . Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans des béchers en verre avec un volume maximal de 500 ml. Le protocole expérimental consiste à introduire un volume avec une concentration bien déterminé de la solution polluée dans le bécher, en rajoutant une quantité requise des photocatalyseurs et un volume de H_2O_2 . Tous les essais ont été réalisés à température ambiante et à pH libre.

D'une part, et dans le cas de l'utilisation des radiations solaires, les solutions préparées de polluant ont été introduites dans les béchers et exposées à la lumière de soleil. La dispersion des poudres des photocatalyseurs dans la solution a été effectuée sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant le traitement. Les expériences ont été réalisées au sein de

l'université de Skikda en avril, mai, et juin durant 11am et 3pm du jour pendant 150 min (Figure II.10).

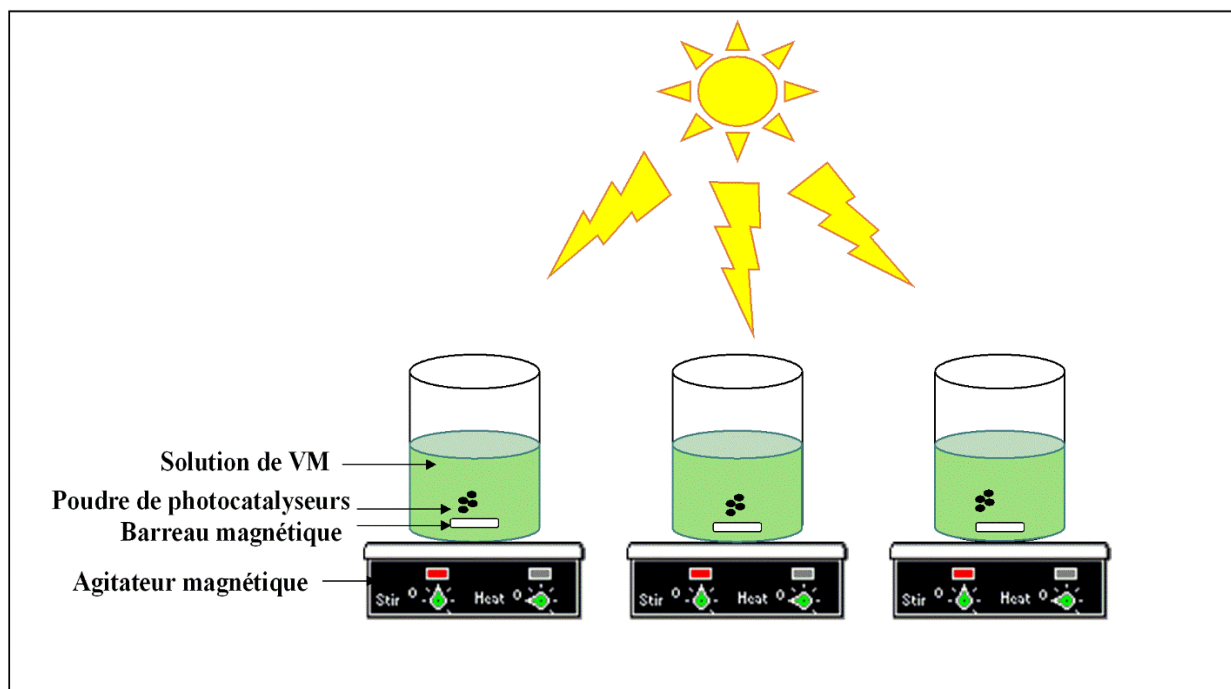


Figure II.10 : Schéma de montage des tests photocatalytiques sous irradiation solaire.

D'autre part, dans les tests de photodegradation par Micro-ondes, les bécher ont été placé à l'intérieur d'une micro-onde domestique avec un temps de réaction de 7 minutes. Une variation de la puissance de micro-onde a été utilisée (Figure II.11).

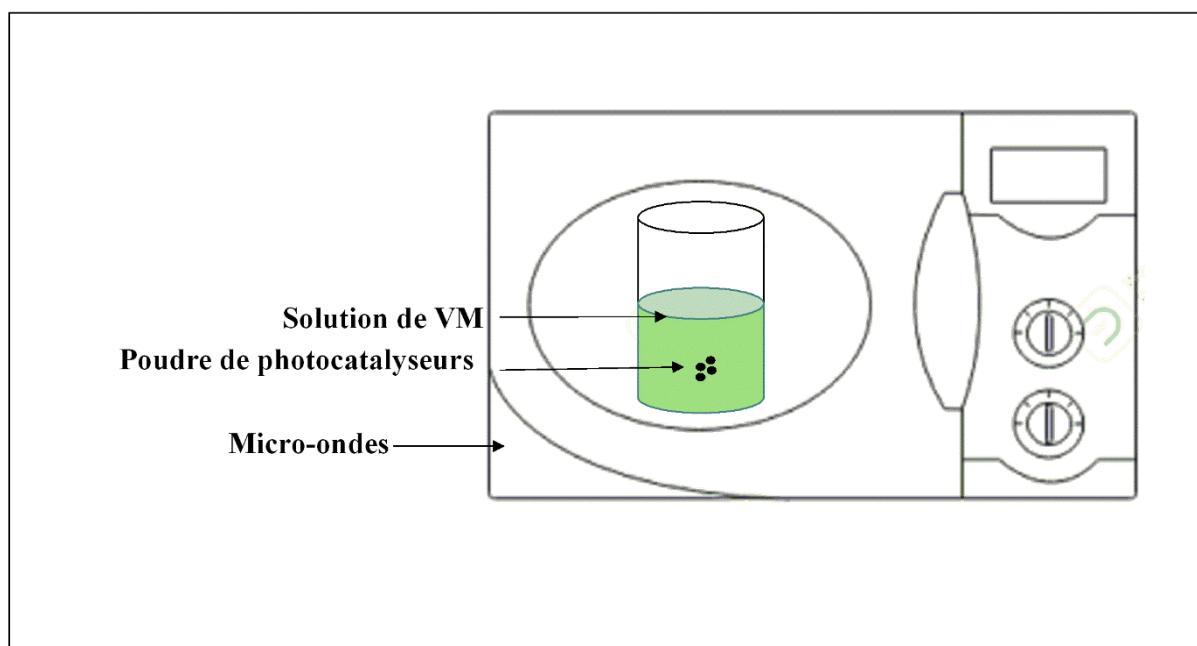


Figure II.11 : Schéma de montage des tests photocatalytiques sous irradiation micro-ondes.

Des prélèvements des échantillons ont été effectués à des intervalles données, puis ils ont été immédiatement centrifugés pour éliminer les particules de catalyseur. Les concentrations des solutions de VM ont été déterminées à partir des absorbances mesurées par spectrophotomètre UV-Visible.

II.4.2 Dispositif électrochimique :

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées par un montage électrochimique constitué d'un potentiostat/galvanostat VersaSTAT 3 (source de génération du courant), et une cellule électrochimique. L'enregistrement et le traitement des données ont été réalisés à l'aide d'un ordinateur relié directement au montage électrochimique (**Figure II.12**). Toutes les études électrochimiques ont été réalisées au sein d'un laboratoire au Centre de Recherche des Technologie Industriels (CRTI).

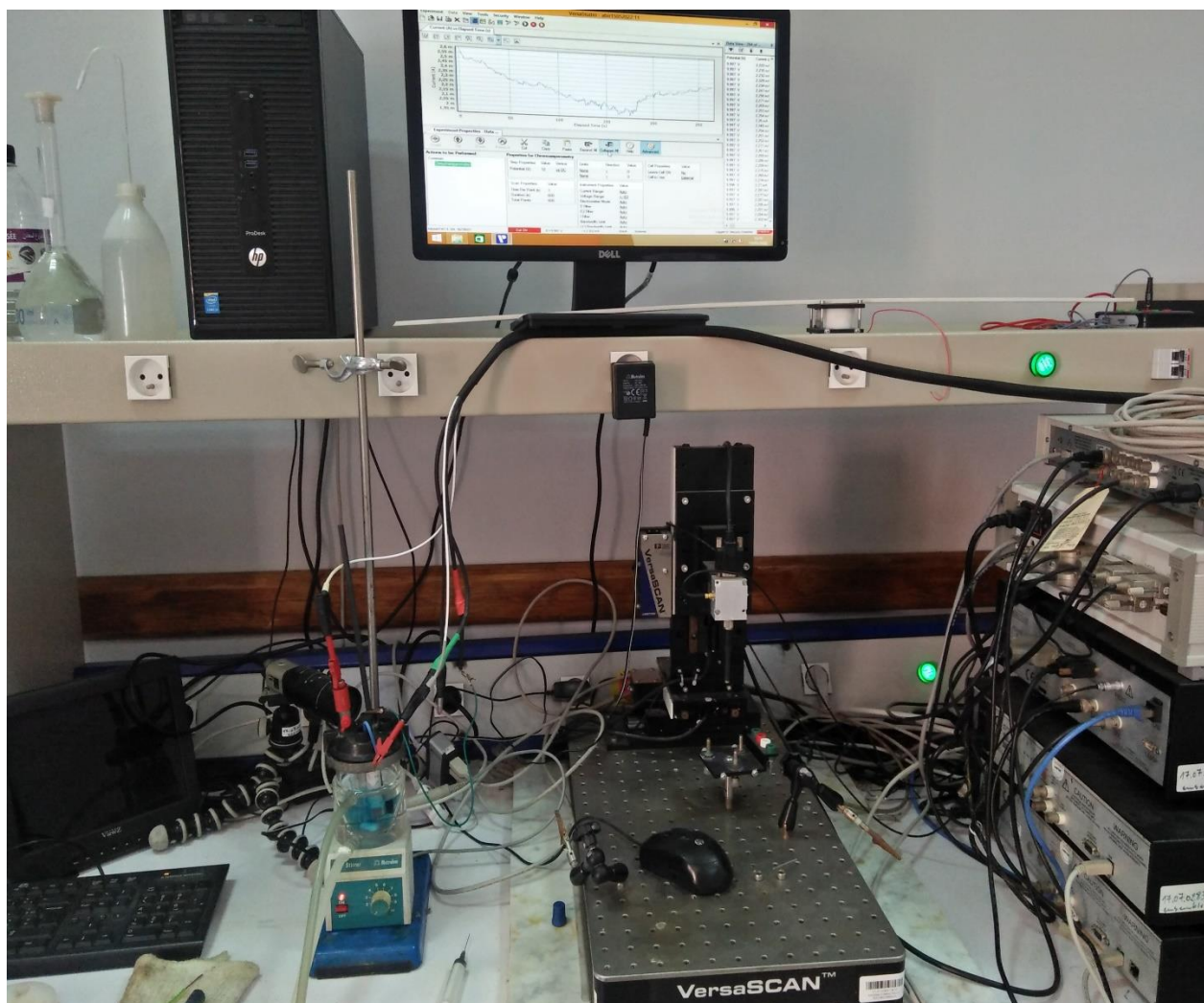


Figure II.12 : Montage électrochimique utilisé pour l'électro-oxydation de VM.

II.4.2.1 Cellule électrochimique :

Les expériences électrochimiques de l'électro-oxydation de VM ont été effectuées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes en verre pyrex de double paroi avec une capacité de 100 ml, dans laquelle la solution à traiter a été placée. Le schéma de la cellule électrochimique utilisée a été présenté dans la **Figure II.13**.

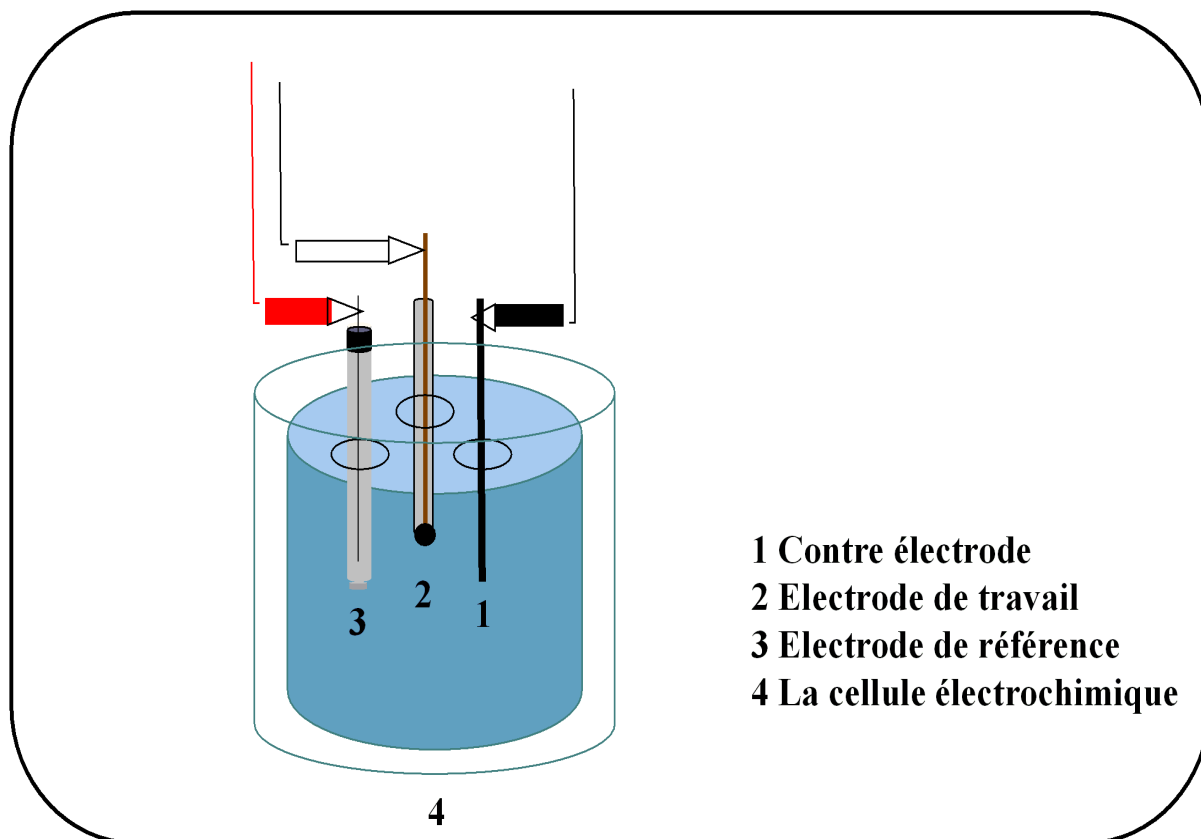


Figure II.13 : Schéma de la cellule électrochimique.

II.4.2.2 Solution d'électrolyte :

La présence d'une solution électrolyte lors d'une étude d'une réaction électrochimique est très importante. L'électrolyte support conduit le courant et il permet de favoriser le déplacement des agents électroactives à la surface de l'électrode. Dans notre travail, une solution de Chlorure de sodium (NaCl) avec une concentration de 7g/l a été utilisée comme solution électrolytique durant le processus électrochimique. L'homogénéisation des solutions a été réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec une vitesse constante et la réaction a été maintenue à une température ambiante tout au long de période de traitement.

II.4.2.3 Electrodes utilisés :

Au cours de ce travail, trois électrodes ont été utilisées lors de l'électrodégradation de VM l'électrode clé (électrode de travail) : où toutes les réactions électrochimiques se passent à son surface, a été préparée en utilisant les échantillons sélectionnés précédemment. L'électrode de référence est une électrode de type Ag/AgCl. Elle est constituée d'un corps en verre contenant un fil d'argent, recouvert en partie d'un film AgCl et plongeant dans une solution de KCl. La Contre électrode est un tube de graphite qui assure le passage de courant dans le système électrolytique. Afin d'assurer une bonne homogénéisation de densité de courant, l'électrode auxiliaire (contre électrode) et l'électrode de travail doit être placés l'une en face de l'autre avec une distance constante.

II.4.2.3.1 Electrode de travail :

Au cours des dernières décennies, les électrodes hétérogènes utilisées comme des capteurs électrochimiques ont attiré énormément l'attention en électroanalyse. En général, ces électrodes sont composées non seulement d'une substance uniforme, mais constitués d'un matériau électriquement conducteur noyé dans une matrice. Les électrodes en carbone sont souvent une option particulièrement intéressante lors du choix d'une électrode polyvalente et peu coûteuse, que ce soit pour la recherche scientifique ou pour des utilisations commerciales. Ces matériaux d'électrodes offrent la possibilité d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques. En 1958, Ralph Norman Adams a signalé un nouveau type d'électrode formé par un mélange de poudre de graphite (ou noire de carbone) et un liquide liant non conducteur, appelé communément " électrode à pâte de carbone (EPCs)" [15]. Depuis son introduction, il est devenu l'un des matériaux les plus couramment utilisés pour la modification de diverses électrodes, capteurs et détecteurs [16]. Les électrodes à pâte de carbone sont généralement divisées en deux catégories : électrode non modifié et électrode modifié chimiquement [16]. La deuxième catégorie est obtenue par l'ajout à la mixture de pate de carbone, un réactif ou une substance chimique [17]. La modification de ces électrodes par incorporation des nanoparticules (oxydes ou catalyseurs) est constitué l'un des domaines le plus intéressant de l'électrocatalyse.

II.4.2.3.2 Préparation d'électrode de travail :

Les électrodes à pate de carbone modifié ont été préparées suivant les protocoles cités dans les études précédentes [18,19]. Brièvement, un mélange d'une quantité de carbone poudre, masse de nanoparticule, et huile de paraffine avec un rapport massique de 60:10:30

ont été broyées a la main dans un mortier pendant 20 minute jusqu'à l'obtention d'une pate homogène. La pâte obtenue a été emballé dans une seringue en plastique (3 ml) et attaché à un fil de cuivre pour assurer le contact électrique. Enfin, la surface de l'électrode modifiée a été polieée avec un papier propre avant utilisation (**Figure II.14**). De même façon, une électrode de pâte de carbone non modifiée a été fabriqué en mélangeant le carbone poudre et l'huile de paraffine (70:30).

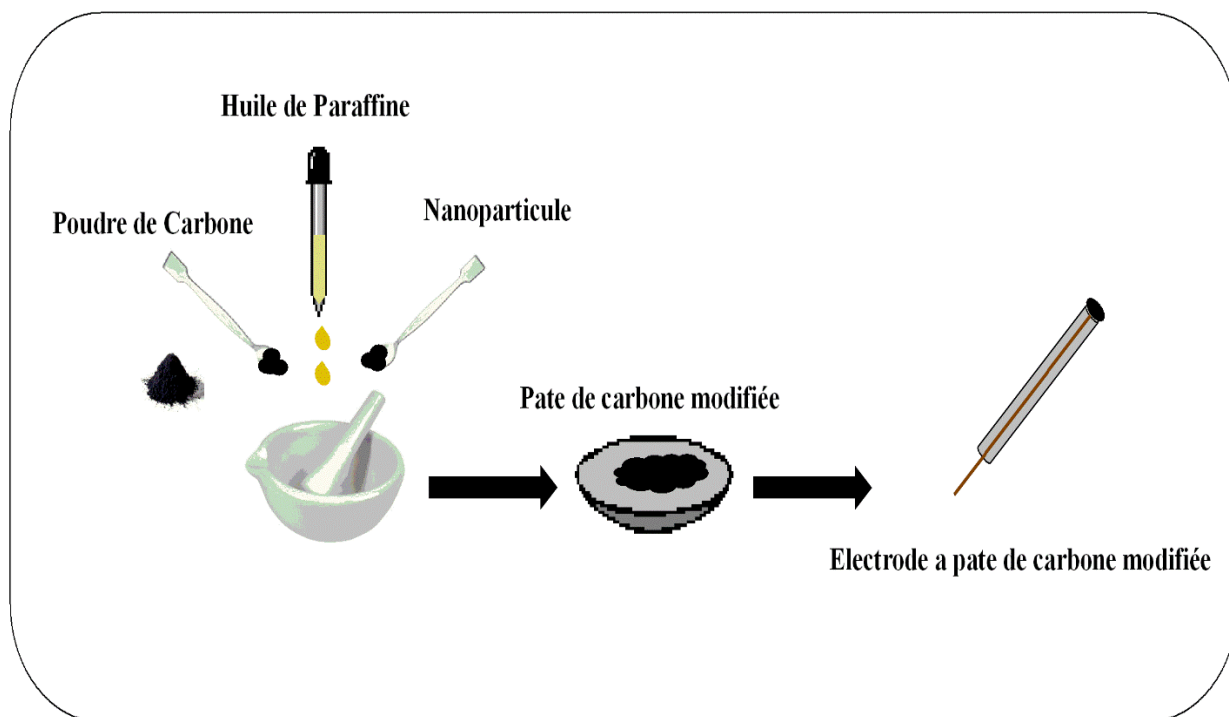


Figure II.14 : Préparation des électrodes a pâte de carbone modifiée.

II.4.2.4 Caractérisation électrochimique :

Les électrodes à pate de carbone modifié et non modifié utilisés dans cette étude, ont été caractérisées par des techniques électrochimiques spécifiquement par la voltaampérométrie cyclique (VC) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II.4.2.4.1 la voltaampérométrie cyclique (VC) :

La voltaampérométrie cyclique (VC) (ou voltammétrie cyclique) est la technique électroanalytique la plus universelles pour l'étude des espèces électroactives. Son importance est associée à sa facilité d'identification des potentiels d'oxydation et de réduction, ce qui la rende largement utilisée dans les domaines de l'électrosynthèse, de la biochimie, de la chimie inorganique et organique. Cette technique est basée sur le contrôle d'un balayage cyclique de potentiel appliquée afin de mesurer le courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des

espèces présentes dans la solution électrolytique. Le potentiel de l'électrode de travail (ET) est contrôlé par rapport à une électrode de référence (ER), par contre, le courant est mesuré entre l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE). Les résultats de cette analyse sont représentées sous forme des courbes cycliques appelées « voltamogrammes cycliques ». L'analyse par voltaampérométrie cyclique ne nous permet pas de déterminer seulement la position des potentiels d'oxydation et de réduction, mais elle permet aussi de mesurer la capacitance spécifique ainsi de définir les limites électrochimiques [19].

II.4.2.4.2 spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique utilisée pour analyser les propriétés électrique d'un matériau. L'analyse des systèmes électrochimique par spectroscopie d'impédance a été introduite pour la première fois par Sluyters en 1960. Le principe de cette méthode repose sur l'identification de la réponse du système en fonction de la fréquence du signal appliqué et elle permet de modéliser ce système afin par un circuit électrique équivalent. En détail, cette méthode consiste d'une part ; à appliquer une tension sinusoïdale avec faible amplitude superposée à la tension nominale en variant la fréquence du signal et d'autre part ; à analyser l'intensité et le déphasage du courant de réponse. Le rapport entre les amplitudes tension/courant permet de construire le spectre d'impédance Z , et le déphasage entre eux permet de donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance Z . En général, l'analyse des spectres d'impédances obtenues permet de déterminer les paramètres cinétiques, la conductivité, la capacitance, etc. En particulier, les résistances de série R_s et de transfert de charge R_{tc} peuvent être interpréter physiquement à partir des spectres d'impédances.

II.5 Préparation des solutions a traitée :

La solution mère de polluant (Vert de Malachite) avec concentration de 100 ppm a été préparée en dissolvant une quantité appropriée de la poudre de Vert de Malachite dans 1L d'eau distillé avec agitation jusqu' à dissolution totale. Les solutions filles avec des concentrations précises sont obtenues par dilution successive afin d'établir la courbe d'étalonnage.

II.6 Techniques analytiques :

II.6.1 Spectroscopie UV-Visible :

L'analyse par spectroscopie UV-VIS est un moyen relativement simple et efficace permet de déterminer les informations structurales électroniques d'un composés. Le principe de

fonctionnement de cette technique repose sur l'absorption des photons, dans la gamme de longueurs d'onde ultraviolette et visible (190-800 nm), dans laquelle les photons favorisent le transfert des molécules à des états excités. Les spectrophotomètres UV ont généralement une conception et un fonctionnement assez simples selon la loi de Lambert-Beer (**Figure II.15**).

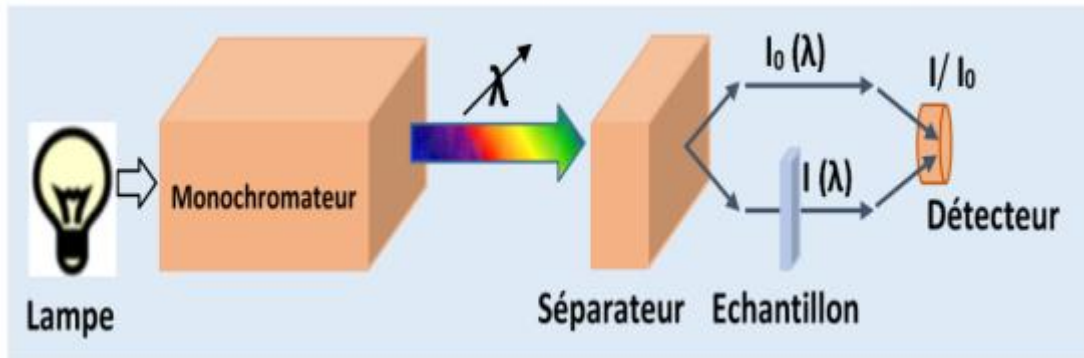


Figure II.15 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV [12].

La loi de Lambert-Beer relie l'intensité d'absorption avec la concentration selon l'équation suivante :

$$\text{Log } (I_0/I) = \varepsilon.l.C \quad (\text{II.6})$$

Ou :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à traiter.

ε : coefficient d'absorption molaire

l : épaisseur de la cuve.

Dans notre étude, les spectres UV-Visible de la solution du polluant (solution de VM) ont été enregistrés dans le domaine spectral de 200 à 800 nm. L'analyse spectrophotomètre UV-Visible permet de suivre la dégradation de polluant, en utilisant l'équation de taux de dégradation suivante :

$$\text{Taux de Dégradation } (\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] * 100 = [(A_0 - A_t)/A_0] * 100 \quad (\text{II.7})$$

Ou C_0 , C_t , A_0 , et A_t représentent la concentration et l'absorbance de la solution à $t=0$ et après un temps t de dégradation, respectivement.

Références Bibliographiques :

- [1] P. Venturini, “Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides innovants pour le biomédical To cite this version : HAL Id : tel-01835264 soutenance et mis à disposition de l’ensemble de la Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr,” 2018.
- [2] S. W. Wu and C. Z. Jiang, “As featured in :,” *Nanoscale*, vol. 8, pp. 19421–19474, 2016, doi: 10.1039/c6nr07542h.
- [3] C. Pereira, A. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M. Fernández-García, A. Guedes, P. Tavares, J. Grenèche, J. Araújo, C. Freire, “Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 8, pp. 1496–1504, Apr. 2012, doi: 10.1021/cm300301c.
- [4] C. Freire and C. Pereira, *Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future 3.1.* .
- [5] M. Ebelmen, “M. Ebelmen, Ann. Chim. Phys. 16, pp.129-166 (1846),” . *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers*, 1846.
- [6] G. W. S. C. Jeffrey Brinker, “Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing,” .
- [7] K. C. Patil, S. T. Aruna, and T. Mimani, “Combustion synthesis : an update,” vol. 6, no. 2002, pp. 507–512, 2003, doi: 10.1016/S1359-0286(02)00123-7.
- [8] Y. Wang, G. Xu, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han, “Low temperature polymer assisted hydrothermal synthesis of bismuth ferrite nanoparticles,” *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 6, pp. 1569–1571, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.04.013.
- [9] Z. Akram, “Elaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ à partir de nanopoudres,” 2019.
- [10] A. C. Cestona, “Síntesis y caracterización de materiales compuestos basados en SiC e Ir.”
- [11] S. Salah, “Préparation , caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d’or supportées sur argile,” 2014.
- [12] T. Hamza, “Conception des dispositifs optoélectroniques à base d’oxyde de cuivre,”

- 2021.
- [13] A. Chouket, “Présentée par Sujet : Elaboration et étude optique des nanocomposites à base de transfert d ’ excitation par mémoire de polarisation .,” no. October 2011, 2019.
- [14] P. A. Jezzini, “ZnFe₂O₄ pour des applications en photocatalyse hétérogène dans le visible,” 2020.
- [15] P. Taylor, I. Švancara, K. Vyt, and I. Svancara, “Critical Reviews in Analytical Chemistry Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis Electroanalysis,” no. June 2012, pp. 37–41.
- [16] J. W. Ivan Svancara, Karel Vytras, Kurt Kalcher, Alain Walcarius, “Carbon Paste Electrodes in Facts , Numbers , and Notes : A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis,” no. 1, pp. 7–28, 2009, doi: 10.1002/elan.200804340.
- [17] K. Ravlchandran and R. P. Baldwin, “Phenylenediamine-Containing Chemically Modified Carbon Paste Electrodes as Catalytic Voltammetric Sensors,” pp. 1586–1591, 1983.
- [18] K. M. Girish, S. C. Prashantha, H. Nagabhushana, and C. R. Ravikumar, “Journal of Science : Advanced Materials and Devices Multi-functional Zn₂TiO₄ : Sm³⁺ nanopowders : Excellent performance as an electrochemical sensor and an UV photocatalyst,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 3, no. 2, pp. 151–160, 2018, doi: 10.1016/j.jsamd.2018.02.001.
- [19] M. A. S. Amulya, H. P. Nagaswarupa, M. R. A. Kumar, C. R. Ravikumar, S. C. Prashantha, and K. B. Kusuma, “Applied Surface Science Advances Sonochemical synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles : Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications,” *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 1, no. June, p. 100023, 2020, doi: 10.1016/j.apsadv.2020.100023.

Chapitre

*Préparation et
Caractérisation*

III

Les nanoparticules à base de cuivre ont des applications potentielles dans différents domaines tels que : l'optique, l'électronique, la médecine, et dans la fabrication de lubrifiants, de nanofluides, de films conducteurs et d'agents antimicrobiens [1]. La large utilisation de ces nanoparticules due aux ses propriétés physico-chimiques et leurs grandes stabilités. Aujourd'hui, des différentes recherches ont été consacrées à étudier l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés physico-chimiques de ces semi-conducteurs (nanoparticules).

L'objectif principal de ce chapitre est de préparer des oxydes à base de cuivre (CuO, CuCo₂O₄, et CuFe₂O₄) et les analyser par différents techniques de caractérisation à savoir DRX, FTIR, MEB-EDX, UV-DRS, BET, et VSM afin de connaître leurs propriétés.

III.1 Synthèse des semi-conducteurs à base de cuivre :

III.1.1 Synthèse des semi-conducteurs CuO et CuCo₂O₄ par co-précipitation :

Pour la préparation des matériaux d'oxyde cuivrique (CuO) et de spinelle de cuivre cobaltite (CuCo₂O₄) nous avons choisi la méthode de co-précipitation en raison de sa simplicité, facilité, et efficacité. Dans ce type de synthèse, nous avons suivi le protocole suivant : Des quantités bien déterminées des sels de précurseurs (Cu(NO₃)₂.5H₂O et Co(NO₃)₂.6H₂O) ont été dissous dans l'eau distillée sans aucun traitement préalable. La solution des précurseurs a été soumise sous agitation constante à une température ambiante jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, un volume d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) avec une concentration de 1 mol/L a été ajouté goutte à goutte sous agitation, jusqu'à atteindre un pH égale à 10. Le précipité résultant a été chauffés à 80 ° C dans un bain de sable pendant 3 H. Par la suite, le solide obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillé. L'échantillon ainsi obtenu a été séché pendant une nuit dans une étuve à 80 °C, Broyé, puis il a calciné à 500 °C pendant 4 h dans un four. Le même protocole a été suivi pour la synthèse d'oxyde monométallique de cuivre (CuO). Les différentes étapes de préparation ont été résumées dans la **Figure III.1**.

Les matériaux obtenus de CuO et CuCo₂O₄ ont été mentionné par les abréviations suivantes : Cu-500 et CuCO-500, respectivement.

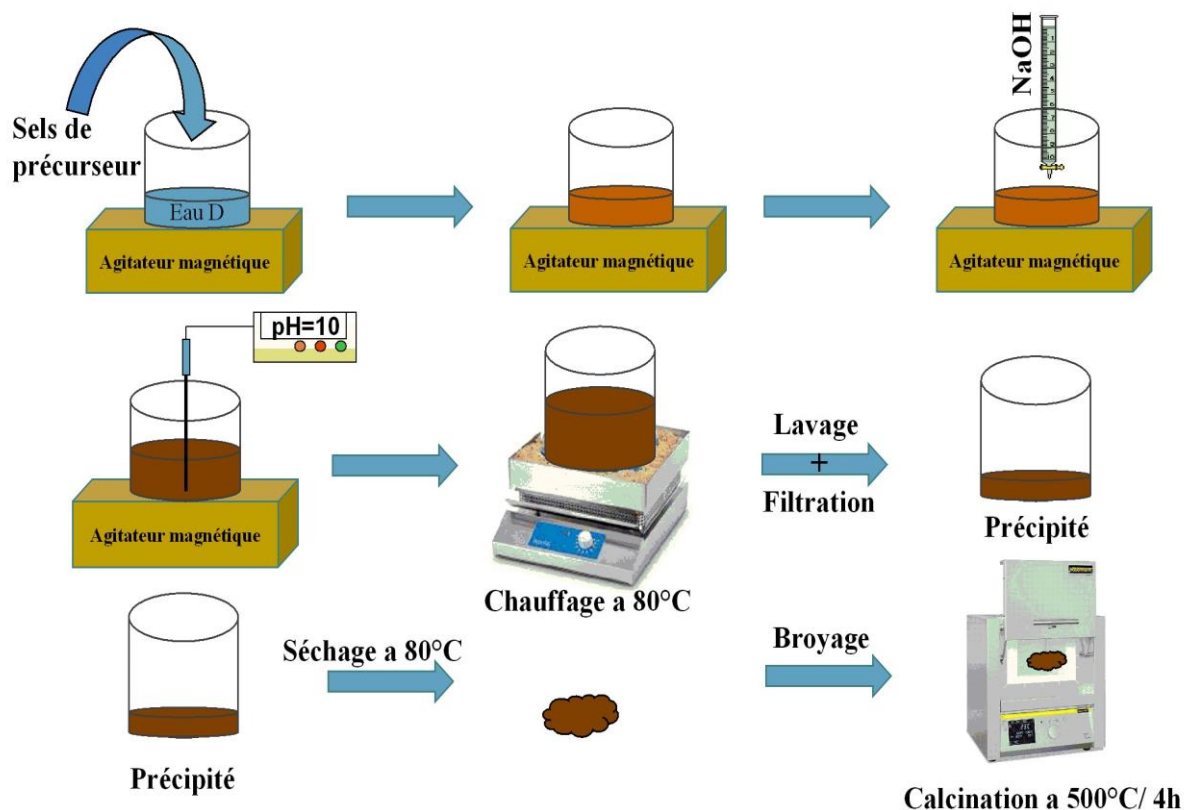


Figure III.1 : Schéma présentatif de la préparation des semi-conducteurs (CuO et CuCO_2O_4) par co-précipitation.

III.1.2 Synthèse de CuFe_2O_4 par sol-gel auto-combustion :

La méthode sol-gel auto-combustion a été utilisée pour la synthèse du spinelle de cuivre ferrite CuFe_2O_4 (**Figure III.2**). Premièrement, des quantités stœchiométriques de nitrates métalliques ($\text{Fe}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été dissous séparément dans 50 ml d'eau distillée. Les deux solutions de nitrates ont été mélangées et agitées pour obtenir une solution propre. Après cela, une solution d'acide citrique a été ajoutée au mélange avec un rapport molaire acide/nitrates de 1:1. Le mélange était remué continuellement pendant 30 min à température ambiante. Le pH de la solution a été maintenu à 7 par une solution d'ammoniac (1 mol/L). Ensuite, le SOL produit a été chauffé à 80 °C sous une agitation magnétique. Après 2 heures de temps, la température a été augmentée pour être 150 °C jusqu'à ce que le SOL soit converti en Gel visqueux. Le chauffage a été continu jusqu'à la formation d'un solide noir (cette étape a été accompagnée d'une émission des gaz). Finalement, Le produit résultant a été transformé en oxyde par un traitement thermique à 600 °C dans un four à moufle pendant 4 heures.

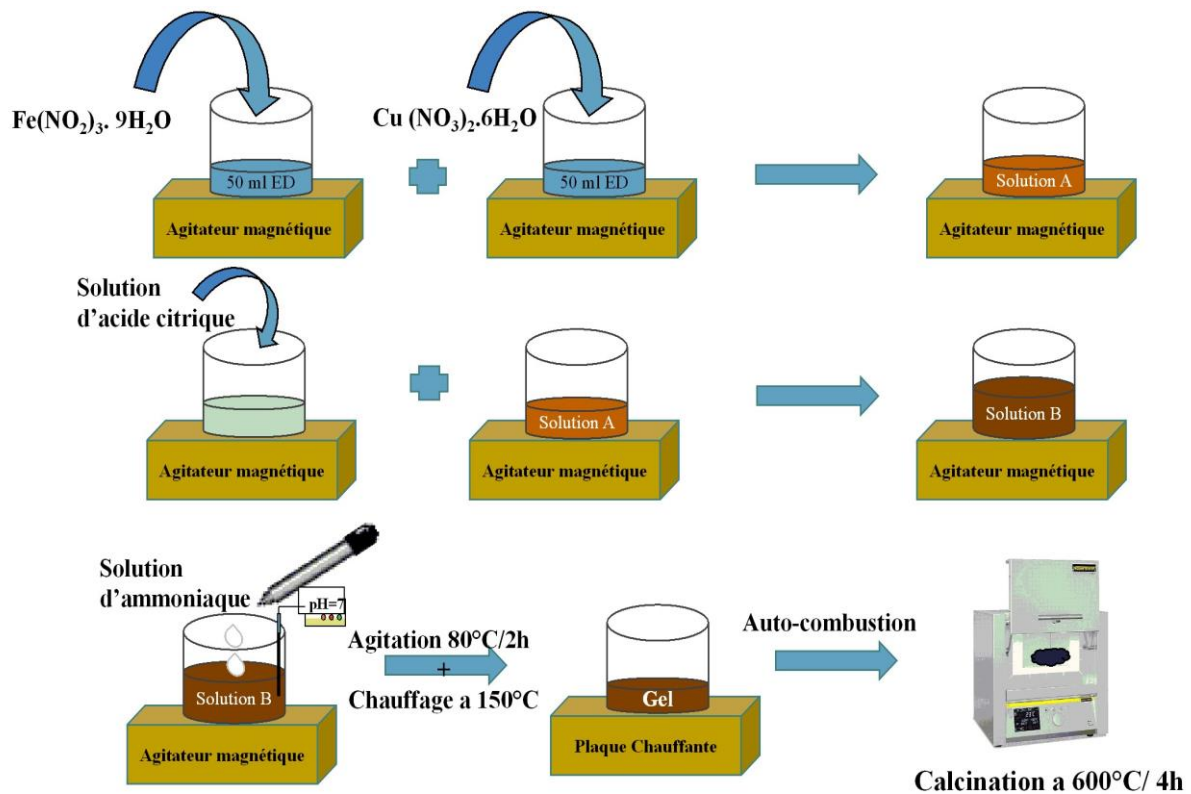


Figure III.2 : Schéma présentatif de la préparation de CuFe_2O_4 par sol-gel auto-combustion.

III.2 Caractérisation physico-chimique des semi-conducteurs préparés :

III.2.1 Caractérisation de CuO et CuCo_2O_4 :

III.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes des matériaux (CuO et CuCo_2O_4) synthétisés par une simple méthode de Co-précipitation et traités à 500°C sont affichés sur la **Figure III.3**. Les résultats confirment la formation des phases d'oxyde monométallique (CuO) et bimétallique (CuCo_2O_4) avec une bonne structure cristalline. Comme le montre sur la **Figure III.3(a)**, des pics de diffraction sont observés pour Cu-500 et localisés à $2\theta = 32,50^\circ, 35,43^\circ, 38,94^\circ, 48,74^\circ, 58,31^\circ, 61,54^\circ, 66,27^\circ, 68,15^\circ$ et $75,26^\circ$ qui sont attribués aux plans (110), (002), (200), (-202), (202), (113), (311), (220) et (-222), respectivement. Ces pics sont indexés pour le monoclinique CuO et convient à ceux qui sont décrits et indexés dans le modèle standard (JCPDS No. 00-041-0254).

Cependant, le spectre du CuCo-500 (**Figure III.3(b)**) indique la présence des raies de diffraction à $2\theta = 19,07^\circ, 31,36^\circ, 36,96^\circ, 38,78^\circ, 45,06^\circ, 59,59^\circ, 65,70^\circ$ et $77,54^\circ$ correspondant respectivement aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (511), (440) et (533), qui sont

relative à la phase CuCo_2O_4 avec une maille cubique (JCPDS No. 00-001-1155). Dans le même spectre, une phase supplémentaire de CuO a été détectée par la présence de deux pics localisés à $2\theta = 35,58^\circ$ et $48,70^\circ$ correspondant respectivement aux plans (002) et (-202). La stabilité thermique de CuCo_2O_4 rend la synthèse de leurs compositions stœchiométriques très difficile. Cela conduit à la décomposition de CuCo_2O_4 en CuO , en oxygène et en phase spinelle enrichie en cobalt [2].

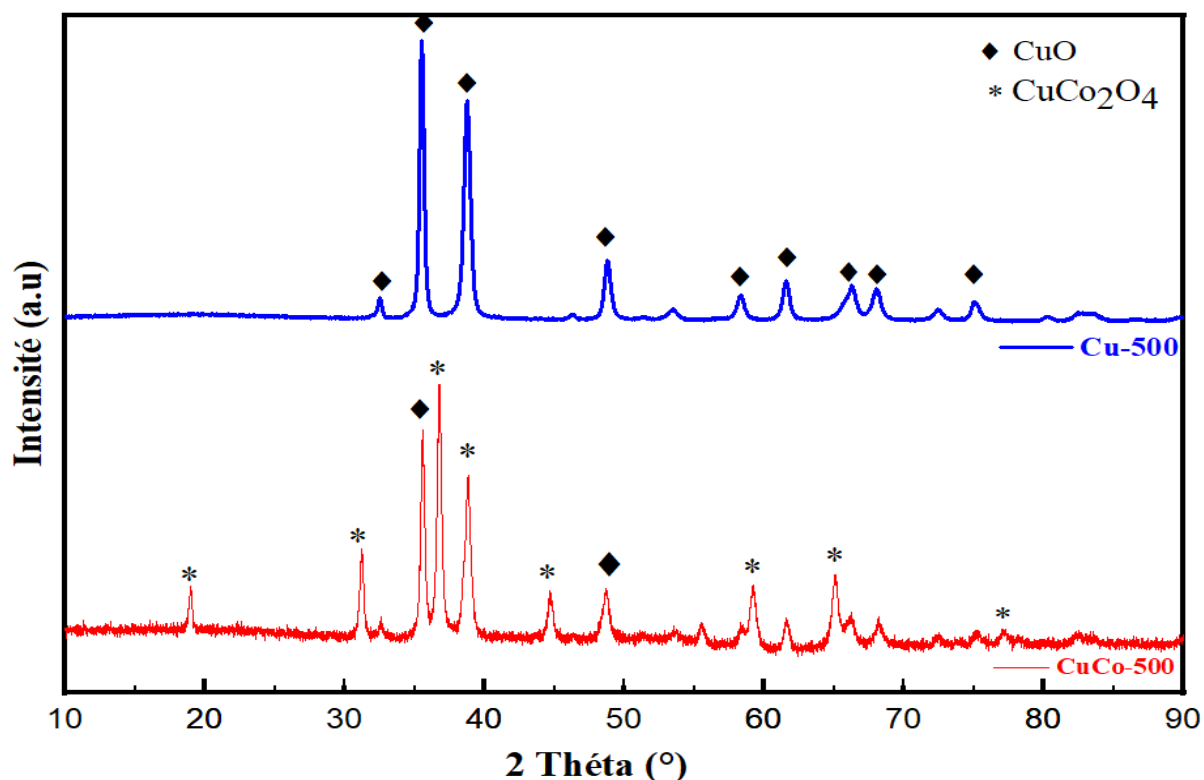


Figure III.3 : Diffractogramme de Cu-500 et CuCo-500 préparés par co-précipitation.

La taille moyenne de cristallite (D) des catalyseurs Cu-500 et CuCo-500 a été calculée à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = (0.94\lambda) / \beta \cos\theta \quad (\text{III.1})$$

Où, D représente la taille moyenne de cristallite (nm), λ est la longueur d'onde des rayons X de $\text{Cu}(K\alpha) = 0,154$ nm, β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense (Full Width at Half maximum (FWHM) en anglais), et θ est l'angle de Bragg.

Les paramètres cristallographiques des phases CuO et CuCo_2O_4 présentes dans les deux échantillons sont représentés dans le **Tableau III.1**.

D'après ces résultats, nous avons observé que la taille de cristallite de Cu-500 est plus grande que celle de CuCo-500.

Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques des échantillons préparés par co-précipitation.

Paramètres	Catalyseurs	
	Cu-500	CuCo-500
Phase	CuO	CuCo ₂ O ₄
Structure	Monoclinic	Cubic
Paramètres de maille (Å)	a = 4,05356 b = 3,3896 c = 5,0526	a = b = c = 8,1009
Groupe d'espace	C2/c	Fd-3m
Taille moyenne de cristallites <i>D</i> (nm)	<u>≈ 17</u>	<u>≈ 14</u>

III.2.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge en transformé de Fourier (IR-TF) :

L'analyse IR-TF a été utilisée pour identifier les principaux groupements fonctionnels présentés dans Cu-500 et CuCo-500. Les spectres infrarouges des semi-conducteurs synthétisés sont représentés dans la **Figure III.4**. Le spectre du Cu-500 montre la présence de deux bandes principales dans la gamme de 570 à 680 cm⁻¹ qui sont attribuées aux vibrations d'étirement métal-oxygène (Cu-O) (**Figure III.4(a)**) [3]. Un autre pic apparaissant à 1430 cm⁻¹ pourrait être attribué aux modes de vibration d'élongation O-H de la molécule l'eau adsorbée [4]. Généralement, les oxydes de type spinelle révèlent deux bandes comprises entre 400 et 700 cm⁻¹ [5]. Dans notre cas, deux principaux pics pointus sont observés à 539 et 695 cm⁻¹ dans le spectre de CuCo-500 correspondant aux vibrations de Co⁺³-O²⁻ et Cu⁺²-O²⁻ dans les sites tétraédrique et octaédrique, respectivement (**Figure III.4(b)**). Cependant, la bande située à environ 1361 cm⁻¹ pourrait être associée à des vibrations d'étirement -OH [6].

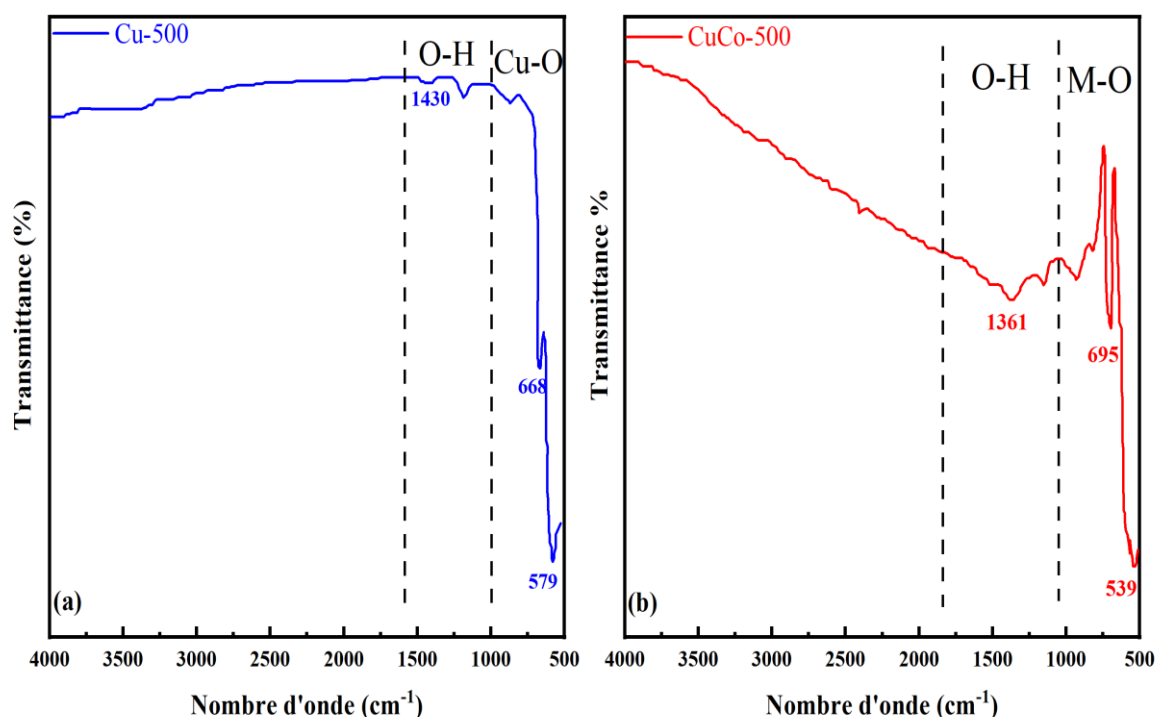


Figure III.4 : Les spectres infrarouges de (a) Cu-500 et (b) CuCo-500.

III.2.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La Microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour examiner la surface et la morphologie des matériaux préparés. Les images MEB de Cu-500 et CuCo-500 sont respectivement représentées sur les **Figures III.5 et III.6**. L'utilisation du détecteur ETD à différents grossissements montre légèrement la même morphologie avec des distributions de taille étroites et une bonne porosité pour les deux matériaux (**Figures III.5a et III.6a**). Tandis que le détecteur CBS montre une différence notable dans l'homogénéité de CuCo-500 par rapport à Cu-500 (**Figures III.5b et III.6b**). La morphologie du Cu-500 (pour les deux détecteurs) révèle une excellente homogénéité avec quelques défauts de surface et de pores. En revanche, les images CuCo-500 montrent des pores bien dispersés avec une certaine hétérogénéité de morphologie en raison de la présence des deux phases CuO et CuCo₂O₄ dans le produit préparé.

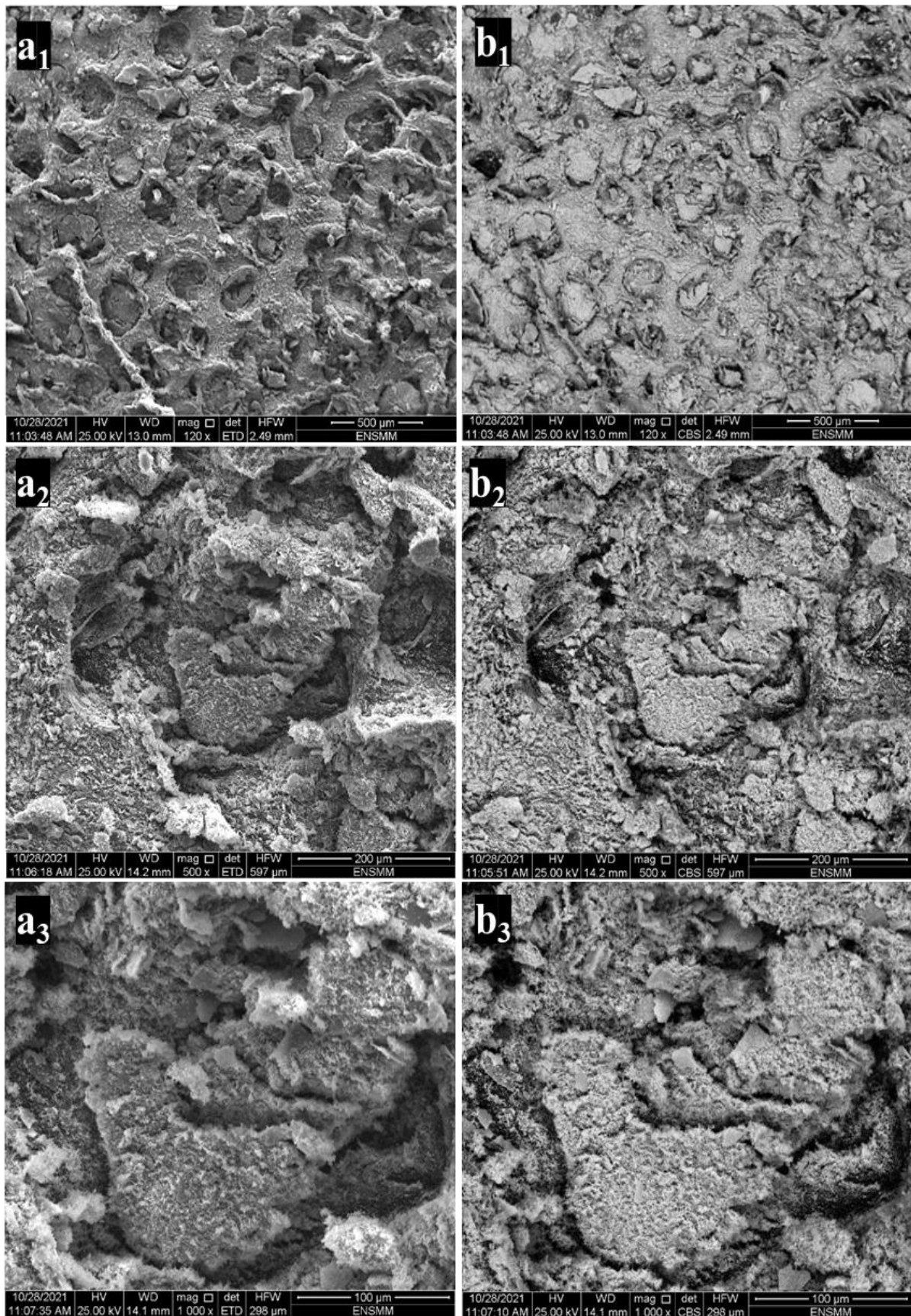


Figure III.5 : Imagerie MEB de Cu-500 par (a) détecteur ETD et (b) détecteur CBS.

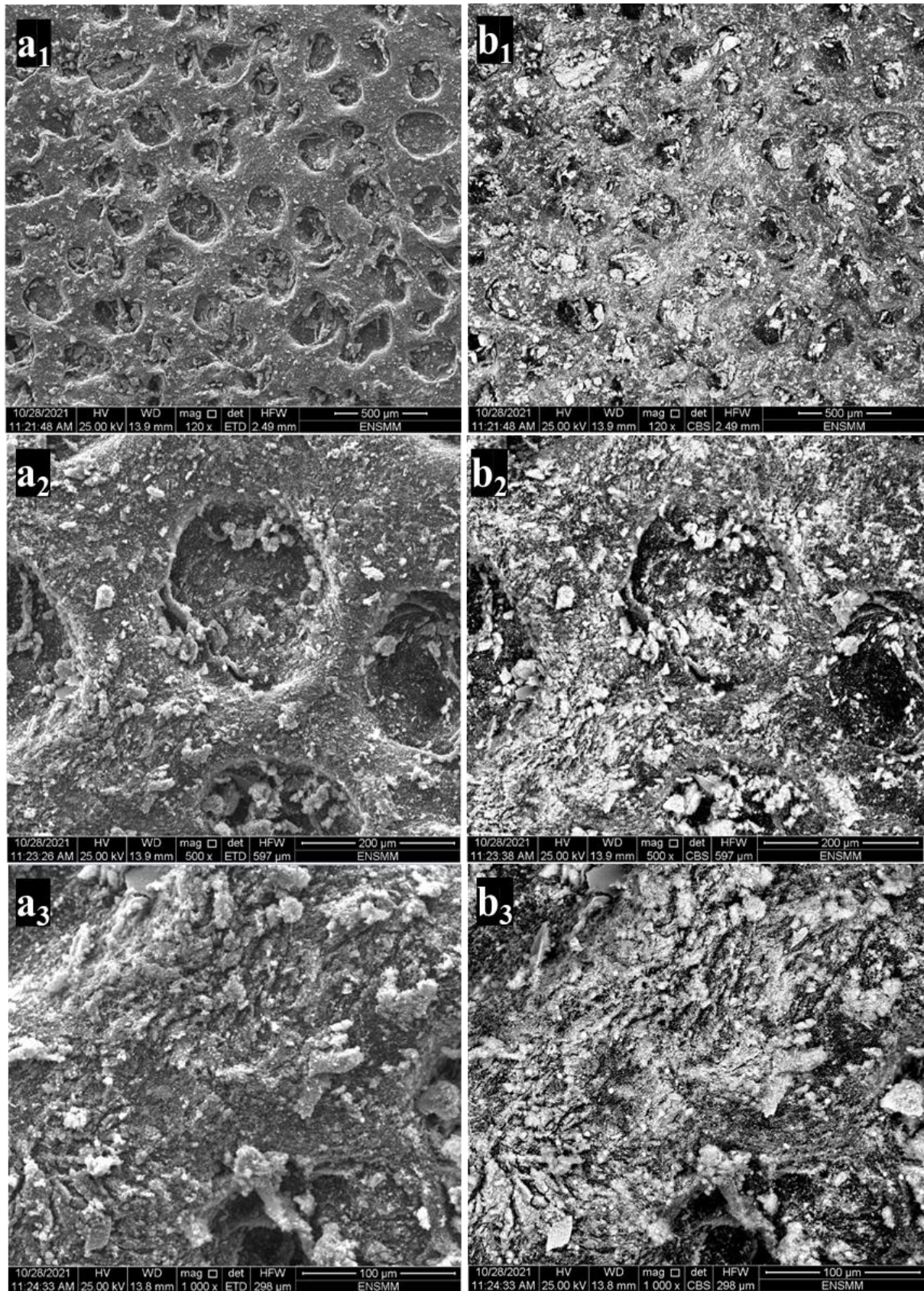


Figure III.6 : Imagerie MEB de CuCo-500 par (a) détecteur ETD et (b) détecteur CBS.

III.2.1.4 Analyse de la composition élémentaire par EDX :

Pour confirmer la composition élémentaire des oxydes préparés par co-précipitation et traités à 500°C, des analyses EDX ont été faites. La **Figure III.7** représente les spectres EDX des deux catalyseurs (Cu-500 et CuCo-500). Les résultats obtenus montrent la présence du cuivre et oxygène dans l'échantillon Cu-500, et du cuivre, cobalt, et oxygène dans le deuxième échantillon (CuCo-500), ce qui confirme la pureté de nos échantillons. Les teneurs des éléments présents dans les échantillons sont regroupées dans le **Tableau III.2**. Pour CuCo-500, le pourcentage en poids de cobalt est proche de double de celui de cuivre.

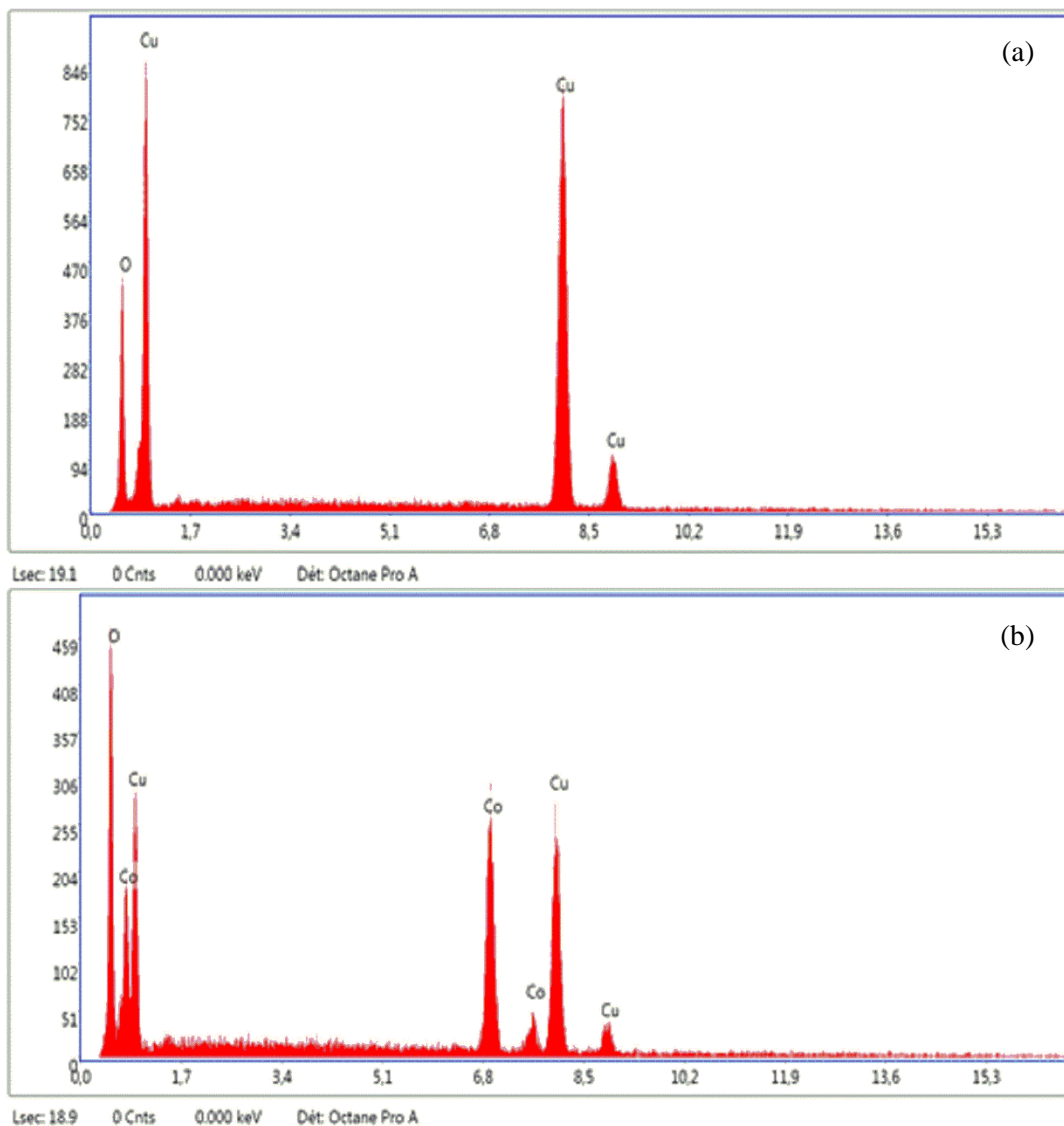


Figure III.7 : Les spectres EDX du Cu-500 (a) et CuCo-500 (b).

Tableau III.2 : Analyses chimiques EDX du Cu-500 et CuCo-500.

Echantillons	Elément	% Poids	%Atome
Cu-500	O-K	32,92	66,09
	Cu-K	67,08	33,91
CuCo-500	O-K	25,52	57,03
	Cu-K	23,95	14,53
	Co-K	50,53	28,44

III.2.1.5 Détermination de bande interdite par spectroscopie de réflectance diffuse (UV-DRS) :

Des mesures de réflectance diffuse UV-DRS ont été effectuées pour étudier les propriétés optiques des échantillons préparés. Les spectres obtenus ont été enregistrés dans la plage de 200-900. Les résultats sont présentés sur la **Figure III.8**. Les deux matériaux (CuO et CuCo₂O₄) affichent un profil spectral avec des bandes d'absorption caractéristiques. Les énergies de gap (E_g) ont été estimées en utilisant l'équation **II.3** (Chapitre II). L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ nous permet de déterminer les valeurs de énergies de gap. Comme montre la **Figure III.8(b)**, les bands interdites de Cu-500 et CuCo-500 sont 1,49 eV et 1,44 eV, respectivement. Ces valeurs sont proches à celui trouvé dans la littérature [7,8].

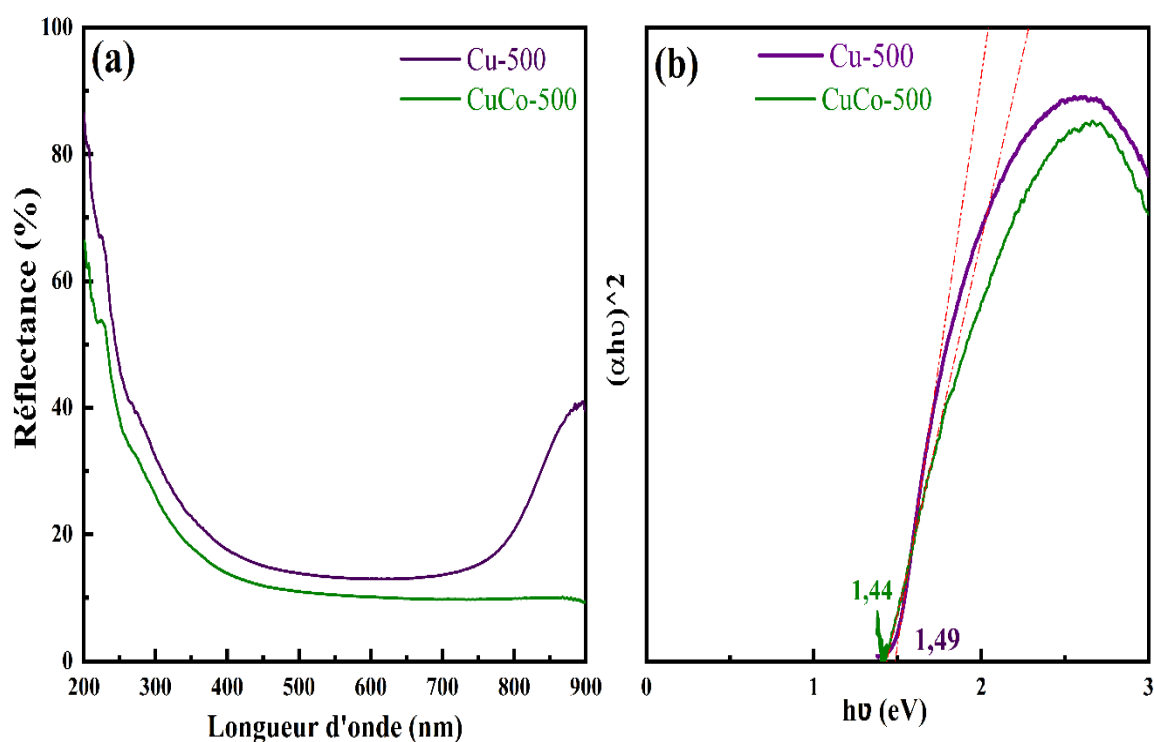


Figure III.8 : Les spectres UV-DRS (a) et plot de $(\alpha h\nu)^2$ Vs. $h\nu$ (b) de Cu-500 et CuCo-500.

III.2.1.6 Analyse par adsorption-désorption d'azote :

L'évolution texturale des solides synthétisés par co-précipitation a été suivie par adsorption-désorption d'azote à 77K, dont les surfaces spécifiques ont été déterminées par la technique développée de Brunaur, Emmett et Teller (BET) et les grandeurs des pores (volume poreux, et taille des pores) sont obtenues par l'application de la méthode de Barret, Jouner et Halenda (BJH).

La **Figure III.9** représente les isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs Cu-500 et CuCo-500. Selon la classification définie par l'IUPAC, ces isothermes sont de type IV et présentent par une hystérésis de type H3. Ce type d'isotherme correspond au matériau mésoporeux, ceci confirme la mésoporosité du Cu-500 et CuCo-500.

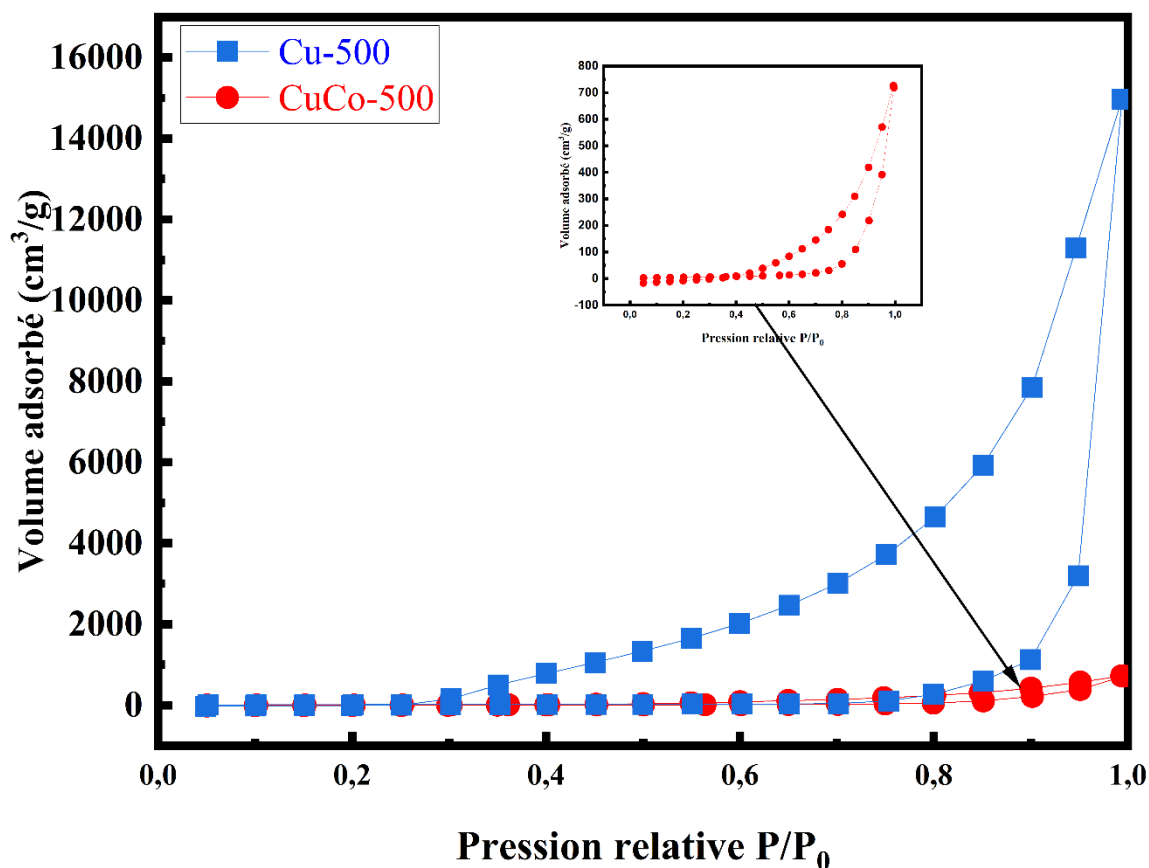


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption-désorption de Cu-500 et CuCo-500.

Le **Tableau III.3** regroupe les valeurs des grandeurs texturales des deux matériaux. D'après les résultats, on constate que le Cu-500 présente la plus grande surface spécifique en comparaison avec le CuCo-500 avec une valeur de 61,27 m²/g.

Tableau III.3 : Propriétés texturales des échantillons (Cu-500 et CuCo-500).

Echantillon	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm) (BJH)
Cu-500	61,270	0,036	1,694
CuCo-500	21,407	0,014	2,783

III.2.2 Caractérisation de CuFe_2O_4 :

III.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Pour déterminer la structure cristalline et la composition chimique de CuFe_2O_4 , la diffraction des rayons X a été utilisée. Le profil DRX a été montré dans la **Figure III.10**. Le résultat affiche des réflexions typiques avec des valeurs h, k, l de (101), (200), (211), (220), (312), (321), (224) et (400) correspondant aux valeurs de $2\theta = 18,5^\circ, 30,06^\circ, 36,1^\circ, 44,22^\circ, 54,30^\circ, 58,14^\circ, 62,46^\circ$ et $64,14^\circ$ respectivement, qui indexaient la phase cristalline CuFe_2O_4 avec une structure tétragonale (groupe d'espace I41) [JCPDS Card No 01-072-1174]. Des phases secondaires ont été détectées à $2\theta = 24,54^\circ, 33,42^\circ, 49,5^\circ$ et $39,42^\circ$ correspondant respectivement au Fe_2O_3 rhomboédrique et CuO monoclinique [Carte JCPDS n° 01-084-0307 et 00-041-0254 respectivement].

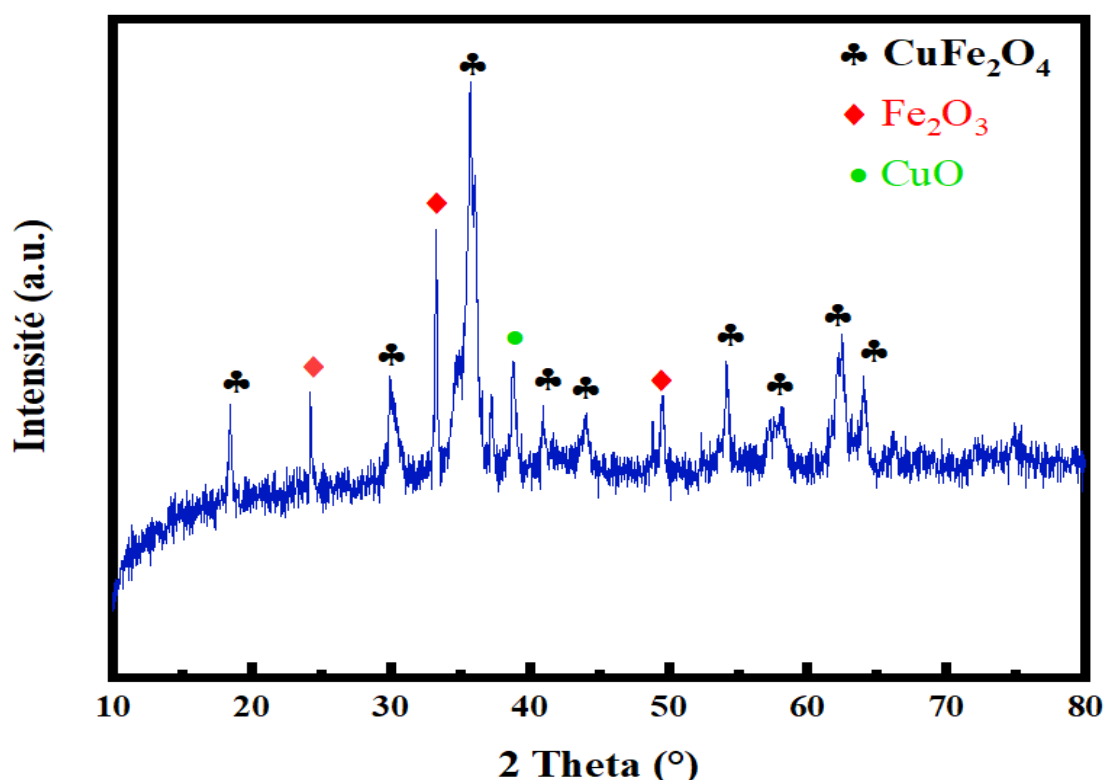


Figure III.10 : Diffractogramme de CuFe_2O_4 préparé par sol-gel auto-combustion.

La taille moyenne et les paramètres de réseau de l'échantillon CuFe_2O_4 ont été calculés et indiqués dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 : Les paramètres de réseau et la taille moyenne de CuFe_2O_4 .

Géométrie	Tétragonal
Paramètres de Lettice (Å°)	$a = b = 5,786$ $c = 8,574$
Taille de cristallite (nm)	≈ 11

III.2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge en transformé de Fourier (IR-TF) :

L'analyse par IR-TF de l'oxyde CuFe_2O_4 a été utilisée pour détecter les bandes spécifiques présentées dans structure spinelle. Généralement, les ions métalliques présents dans les oxydes de ferrites sont situés dans deux bandes distinctes (sous-réseaux) correspondant aux positions tétraédrique (sites A) et octaédrique (sites B)[9]. La mesure FTIR a été enregistrée dans la région de 4000 à 400 cm^{-1} et le spectre a été représenté sur la **Figure III.11**.

Selon le résultat, deux bandes d'absorption caractéristiques ont été observées dans le spectre de CuFe_2O_4 à environ 400 - 600 cm^{-1} . Un pic mineur a été trouvé à basse fréquence (415 cm^{-1}) était lié aux vibrations M-O en position octaédrique (sites A). Un deuxième pic a été apparu à haute fréquence (527 cm^{-1}) correspond au mode d'étirement de M-O en position tétraédrique (sites B)[10]. De plus, une large bande située à 2347 cm^{-1} a été détectée en raison des vibrations de flexion –OH présentes dans l'échantillon [11].

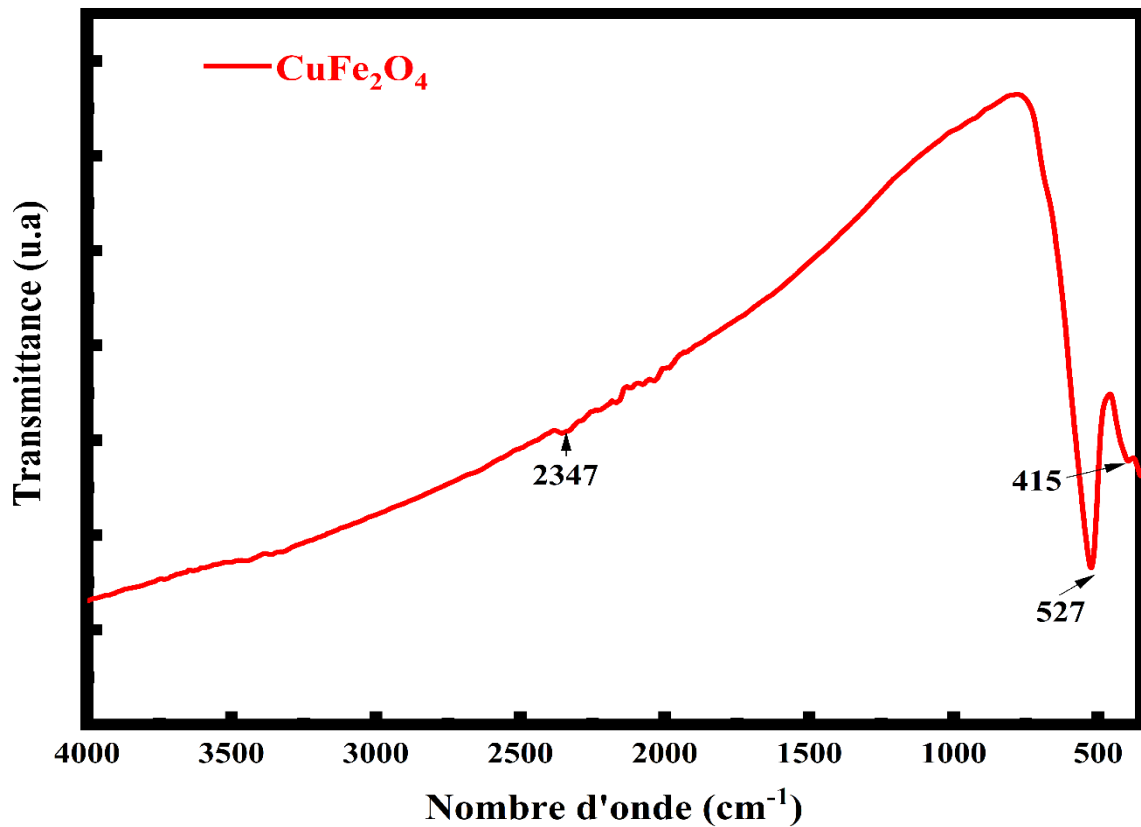


Figure III.11 : Spectre infrarouge de CuFe_2O_4 .

III.2.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie de la microstructure de la surface des particules de CuFe_2O_4 préparés a été étudiée par MEB, comme le montre la **Figure III.12**. Les images ont été enregistrées à des échelles de 1, 2, 5 et 10 μm . D'après les résultats, une tendance commune est présente dans les quatre images : la formation des groupes micrométriques par agglomération de particules submicrométriques. La morphologie de ces groupes suggère un frittage entre les plus petites particules, formant des ponts physiques entre elles. Ces grosses groupes représentent les particules de CuFe_2O_4 [12,13].

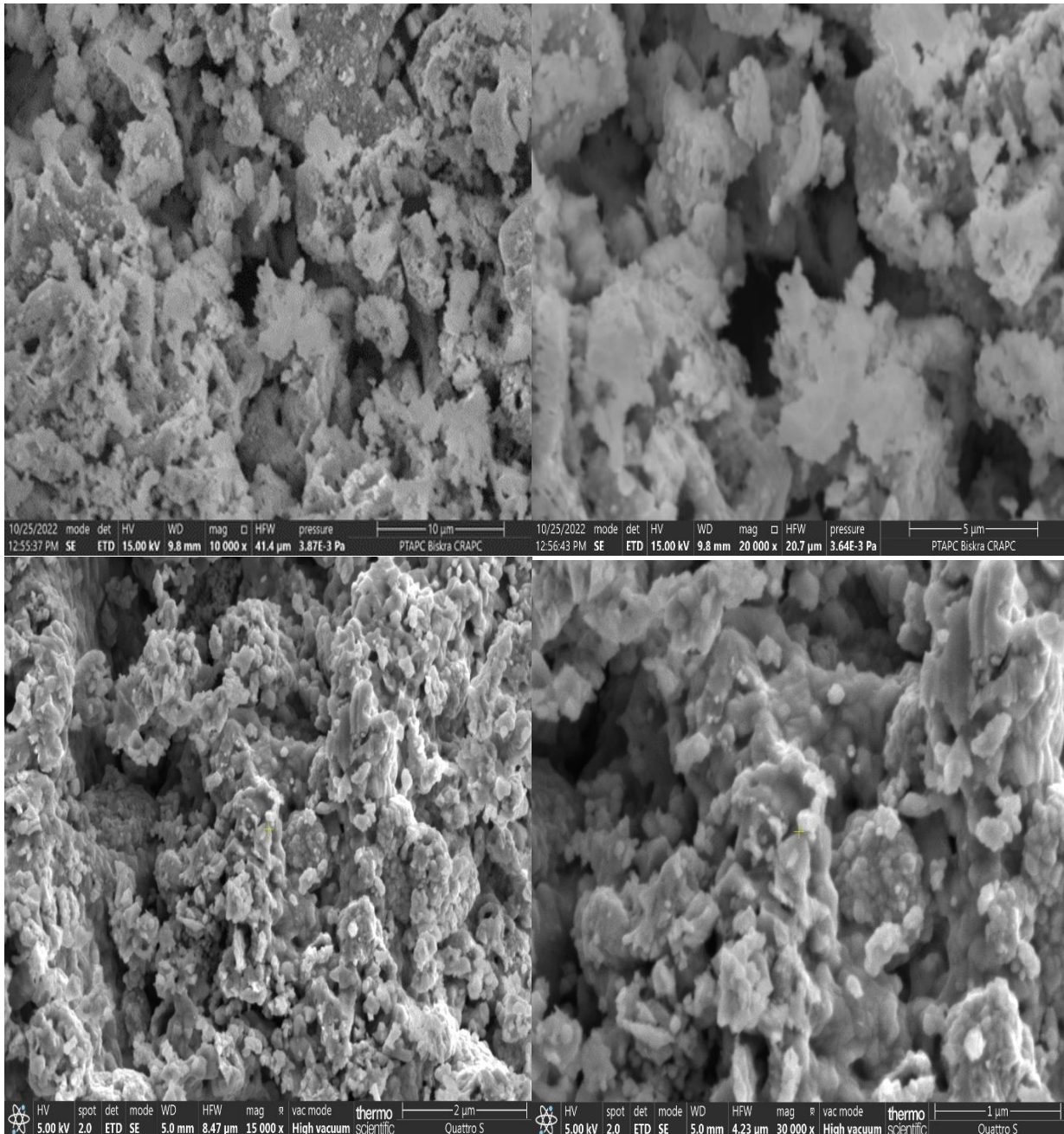


Figure III.12 : Imagerie MEB de CuFe_2O_4 .

De plus, Une large distribution des agrégats composés de plusieurs particules sphériques dans l'échantillon a été observée, ce qui peut être expliqué par les attractions magnétiques entre les particules individuelles.

Maintenant, il est clair de noter que des petites particules ont été synthétisées, mais à cause de l'effet du traitement thermique, elles agissent comme des blocs de construction qui se frittent en formant des agglomérats plus gros [13].

III.2.2.4 Analyse de la composition élémentaire par EDX :

La Composition élémentaire de semi-conducteur CuFe_2O_4 a été confirmée par une analyse EDX. Selon le spectre présent dans la **Figure III.13**, seuls le fer (Fe), le cuivre (Cu) et l'oxygène (O) ont été présentés dans la poudre de CuFe_2O_4 avec un taux atomique de Fe = 33,79 %, Cu = 17,55 % et O = 48,66 %, respectivement. En effet, la stœchiométrie entre le cuivre et le fer est 1 : 1,69. Ces résultats confirment la pureté de la poudre préparés.

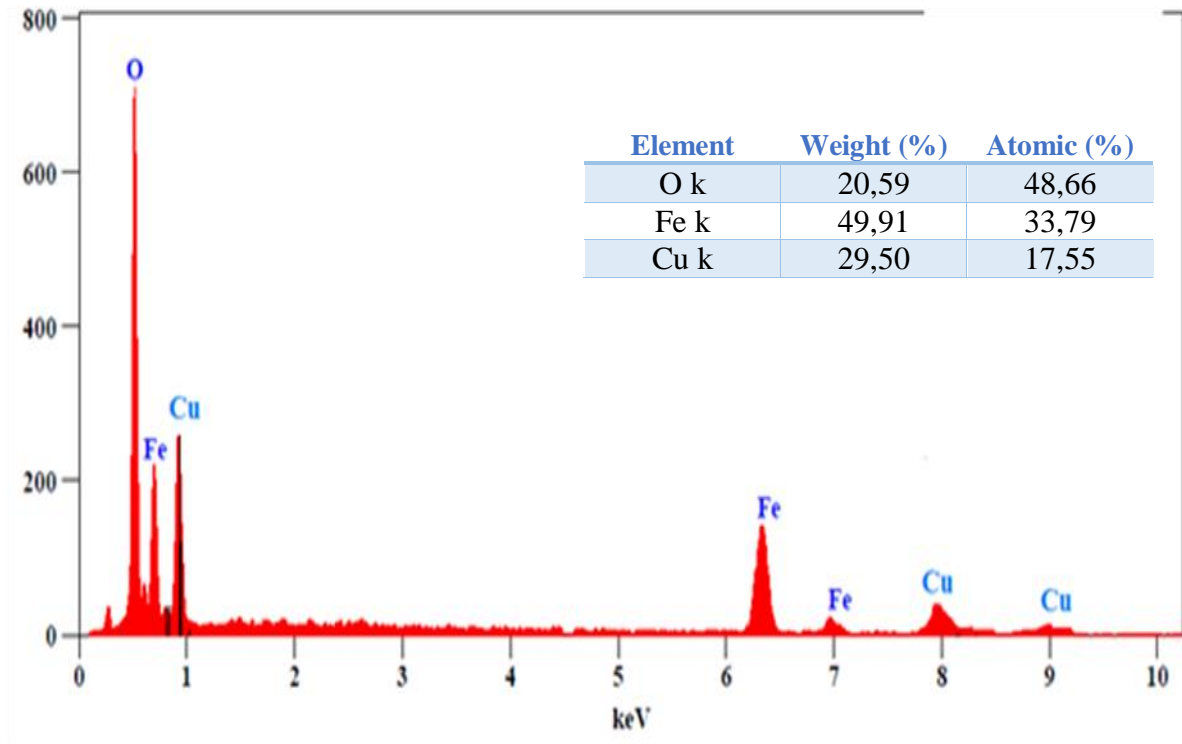


Figure III.13 : Spectre EDX de CuFe_2O_4 .

III.2.2.5 Détermination de bande interdite par spectroscopie de réflectance diffuse (UV-DRS) :

Le spectre UV-DRS de l'échantillon CuFe_2O_4 enregistré dans la plage de longueur d'onde 200 à 900 nm a été représenté dans la **Figure III.14**. Il peut être observé à partir du graph que le semi-conducteur synthétisé par sol-gel auto combustion présente une bande d'absorption dans le domaine ultraviolet. La valeur de la bande interdite E_g a été estimée et déterminée comme étant de 1,68 eV [14].

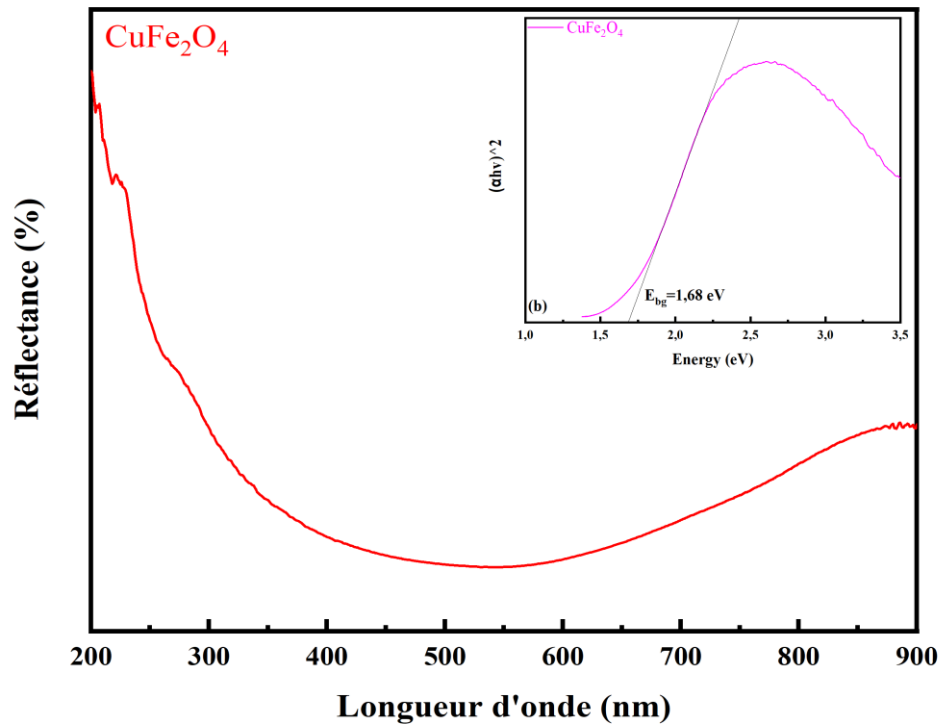


Figure III.14 : Spectre UV-DRS et plot de $(\alpha h\nu)^2$ Vs. $h\nu$ (b) de CuFe_2O_4 .

III.2.2.6 : Analyse par adsorption-désorption d'azote :

Afin de déterminer les différentes propriétés texturales comme surface spécifique, diamètre de pores, et volume poreux, la technique adsorption/désorption d'azote a été appliquée. **Figure III.15** représente l'isotherme adsorption-désorption d'azote à 77 K et la distribution de pores pour le solide CuFe_2O_4 . D'après le graph, on constate qu'il y'a un cycle d'hystérésis. Selon la classification de l'IUPAC, cette adsorption se manifeste par un isotherme de type IV. Ce type d'isotherme correspond au caractère méso-poreux de semi-conducteur préparé où l'hystérésis est de type H3 [15] avec la présence d'une condensation capillaire de l'azote dans les méso-pores. L'analyse par BET nous a permis l'obtention de la surface spécifique. Le volume poreux ainsi la distribution du diamètre des pores ont été déterminés par la méthode BJH. Les valeurs numériques obtenues sont regroupées dans le **Tableau III.5**.

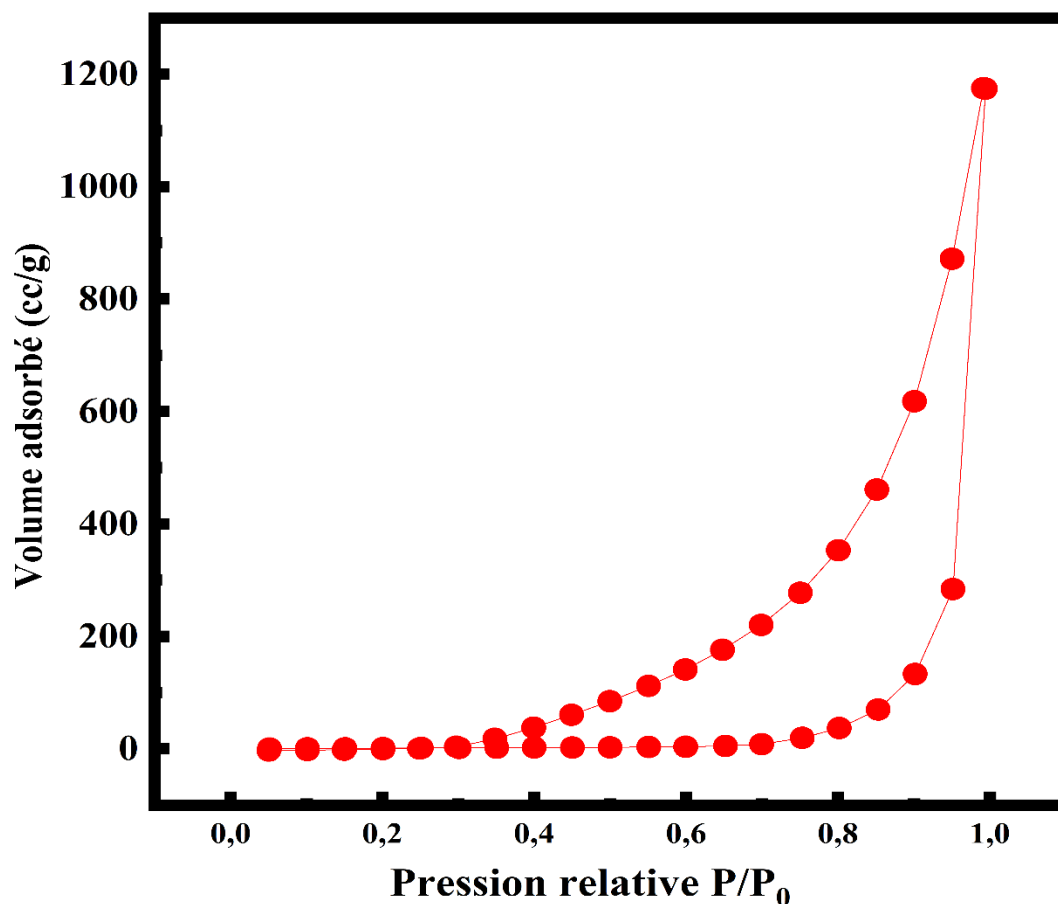


Figure III.15 : Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores de CuFe_2O_4 .

Tableau III.5 : Caractéristiques texturales de CuFe_2O_4 .

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
CuFe_2O_4	6,487	0,004	2,747

III.2.2.7 Analyse par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) :

Les propriétés magnétiques de l'échantillon synthétisé ont été déterminées à température ambiante à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Les résultats des caractéristiques magnétiques de CuFe_2O_4 ont été enregistrées en appliquant un champ magnétique balayant de -15 kG à +15 kG et illustrée dans la **Figure III.16**. Comme la montre la Figure, notre solide a une tendance similaire d'une boucle d'hystérésis magnétique. Les

paramètres magnétiques de semi-conducteur, y compris l'aimantation à saturation (M_S), l'aimantation de rémanence (M_r) et la coercivité (H_c) ont été déterminés. Selon les résultats, l'échantillon présente un comportement superferromagnétique. Les valeurs d'aimantation à saturation (M_S), de rémanence (M_r) et de coercivité (H_c) sont 24,295 emu/g, 6,6366 emu/g et 209,16 G respectivement.

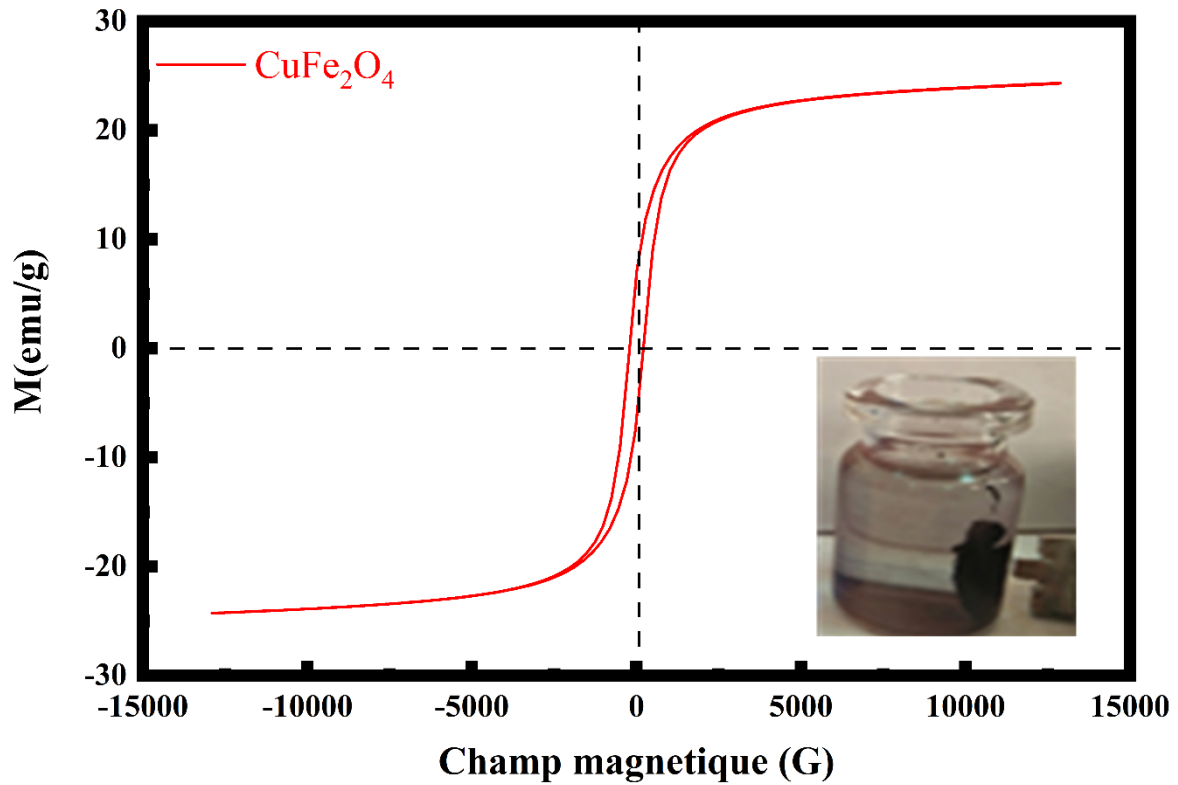


Figure III.16 : Courbe d'aimantation (loup d'hystérésis) de CuFe_2O_4 .

Références Bibliographiques :

- [1] M. I. Din and R. Rehan, "Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles," *Anal. Lett.*, vol. 50, no. 1, pp. 50–62, 2017, doi: 10.1080/00032719.2016.1172081.
- [2] R. Nakhong and R. Chueachot, "Synthesis and magnetic properties of copper cobaltite (CuCo_2O_4) fibers by electrospinning," *J. Alloys Compd.*, vol. 715, pp. 390–396, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.323.
- [3] M. Chauhan, B. Sharma, R. Kumar, G. R. Chaudhary, A. A. Hassan, and S. Kumar, "Green synthesis of CuO nanomaterials and their proficient use for organic waste removal and antimicrobial application," *Environ. Res.*, vol. 168, pp. 85–95, 2019, doi: 10.1016/j.envres.2018.09.024.
- [4] R. Arunadevi, B. Kavitha, M. Rajarajan, A. Suganthi, and A. Jeyamurugan, "Investigation of the drastic improvement of photocatalytic degradation of Congo red by monoclinic Cd, Ba-CuO nanoparticles and its antimicrobial activities," *Surfaces and Interfaces*, vol. 10, pp. 32–44, 2018, doi: 10.1016/j.surfin.2017.11.004.
- [5] S. Rajkumar, E. Elanthamilan, J. P. Merlin, I. J. Daisy Priscilla, and I. S. Lydia, "Fabrication of a CuCo_2O_4 /PANI nanocomposite as an advanced electrode for high performance supercapacitors," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 10, pp. 5313–5326, 2020, doi: 10.1039/d0se00913j.
- [6] Z. He, H. Yang, J. Su, Y. Xia, X. Fu, L. Kang, L. Wang, M. Wu, "Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of CuCo_2O_4 nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 288, p. 129375, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.129375.
- [7] M. R. Islam, J. E. Obaid, M. Saiduzzaman, S. S. Nishat, T. Debnath, and A. Kabir, "Effect of Al doping on the structural and optical properties of CuO nanoparticles prepared by solution combustion method: Experiment and DFT investigation," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 147, p. 109646, 2020, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109646.
- [8] S. M. N. Jeghan and M. Kang, "Facile synthesis and photocatalytic activity of cubic spinel urchin-like copper cobaltite architecture," *Mater. Res. Bull.*, vol. 91, pp. 108–113, 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.03.048.
- [9] T. Oliveira, S. Rodrigues, G. Marques, R. Costa, C. Lopes, C. Aranas, A. Rojas, J.

- Rangel, M. Oliveira, "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Investigation of CuFe_2O_4 for the Degradation of Dyes under Visible Light," *Catalysts*, vol. 12, no. 6, 2022, doi: 10.3390/catal12060623.
- [10] F. H. Mulud, N. A. Dahham, and I. F. Waheed, "Synthesis and Characterization of Copper Ferrite Nanoparticles," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 928, no. 7, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/928/7/072125.
- [11] El-Fiad Amal, "Préparation et caractérisation des catalyseurs de type spinelle à base de fer « CuFe_2O_4 » et leur réactivité dans la combustion de l'éthanol .," 2012.
- [12] S. P. Keerthana, R. Yuvakkumar, G. Ravi, S. Pavithra, M. Thambidurai, C. Dang, D. Velauthapillai, "Pure and Ce-doped spinel CuFe_2O_4 photocatalysts for efficient rhodamine B degradation," *Environ. Res.*, vol. 200, no. May, p. 111528, 2021, doi: 10.1016/j.envres.2021.111528.
- [13] J. Calvo de la Rosa, "Mechanical and functional properties in magnetic materials," *Univ. Barcelona*, 2019.
- [14] S. Hariganesh, S. Vadivel, B. Paul, M. Kumaravel, N. Balasubramanian, S. Rajendran, S. Sankar Dhar, "Metal organic framework derived magnetically recoverable CuFe_2O_4 porous cubes for efficient photocatalytic application," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 125, no. December 2020, p. 108405, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108405.
- [15] L. Ibtissem, "Préparation et caractérisation des catalyseurs a base de cuivre et de cobalt supportés.Etude des propriétés catalytiques.," 2018.

Chapitre

*Résultats Catalytiques
et Discussions*

IV

Partie A : Dégradation photocatalytique du Vert de Malachite sous irradiation solaire et Micro-ondes en présence de CuO et CuCo₂O₄

IV.1 Introduction :

Des nombreux travaux de la littérature ont démontré l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POAs) dans la dégradation des polluants en générale, et des colorants en particulier. Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'efficacité des photocatalyseurs CuO et CuCo₂O₄ préparés par la méthode de co-précipitation dans l'élimination photocatalytique du Vert de Malachite (VM). Lors de ce procédé de traitement, l'influence des différents paramètres à savoir : la masse du photocatalyseur, la concentration initial du colorant, et le type d'irradiation ont été examinés, ainsi, une étude cinétique a été effectuée dans le but de connaître l'ordre de la réaction catalytique.

IV.2 Etude spectrale de Vert de Malachite :

Le spectre d'absorption d'une solution VM (à pH libre) avec une concentration de 5 ppm a été balayé dans le domaine spectral de 300 à 800 nm, comme indiqué dans le graphe (**Figure IV.1(a)**), pour obtenir la longueur d'onde à l'absorbance maximale, qui a été utilisée pour mesurer l'absorbance de chacun des échantillons prélevés, tout au long du test, après avoir séparé le photocatalyseur par centrifugation. Le spectre obtenu présente deux pics d'intensité variable et localisées respectivement aux 420 nm et 617 nm. La bande la plus intense correspond à l'absorption maximal (à $\lambda_{\max} = 617$ nm) a été choisi pour établir la courbe d'étalonnage afin de vérifier la loi de Beer-Lambert. La **Figure IV.1(b)** représente les valeurs de l'absorbance du VM en fonction de sa concentration. La linéarité de la courbe a été vérifiée avec un coefficient de corrélation de 0,999, ce qui nous permet de dire que la loi de Beer-Lambert est bien respectée dans ce domaine de concentration.

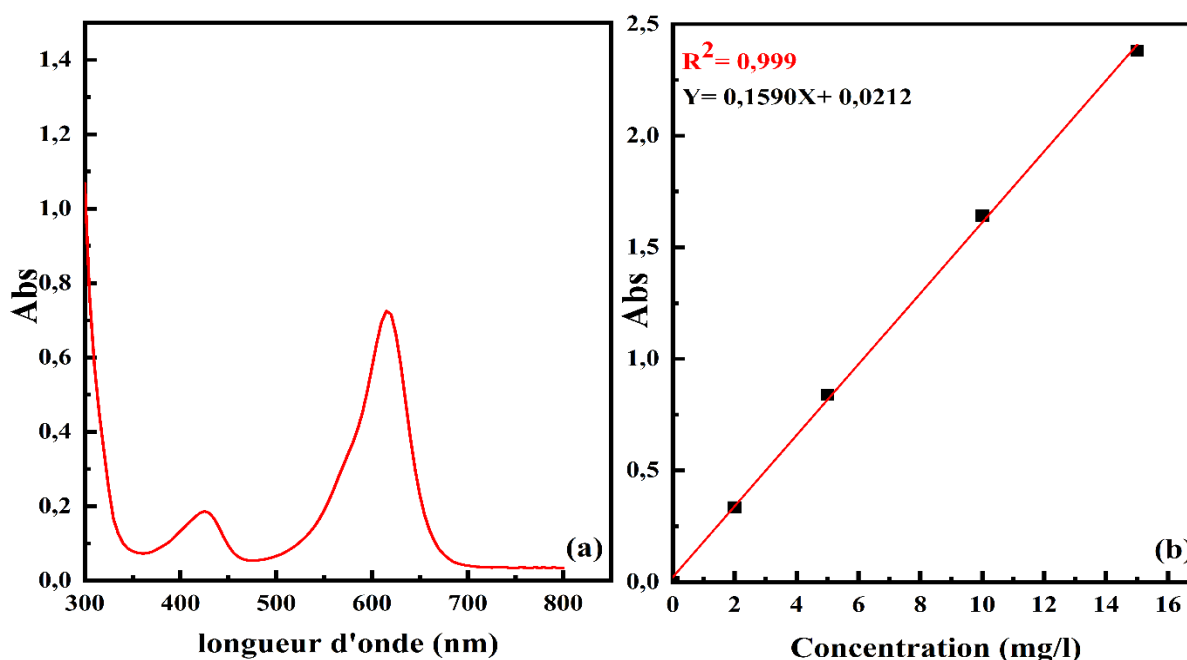


Figure IV.1 : Spectre d'absorption (a) et courbe d'étalonnage (b) de VM.

IV.3 Dégradation photocatalytique de VM :

IV.3.1 photodégradation sous irradiation solaire :

IV.3.1.1 Paramètres influençant la dégradation de VM :

IV.3.1.1.1 Effet de la concentration initial :

L'effet de la concentration initiale de la solution de VM a été étudié dans la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire et les résultats sont illustrés sur la **Figure IV.2**. Les résultats montrent que les deux Cu-500 et CuCo-500 sont très actifs dans ce processus avec un temps de réaction de 150 min. Des différences modérées dans l'efficacité de dégradation pour toutes les concentrations étudiées ((a) 20, (b) 40 et (c) 60 ppm) ont été observés. Le Cu-500 montre presque une photodégradation totale (99%) à une concentration de 20 ppm. Le taux de dégradation a été diminué jusqu'à 95% et 96% tout en augmentant la concentration à 40 et 60 ppm, respectivement. Malgré la légère diminution dans l'efficacité de la photodégradation, les deux concentrations (40 et 60 ppm) révèlent de meilleurs résultats en termes de cinétique de réaction par rapport à 20 ppm, en particulier pour les deux premières heures. Cette diminution pourrait être due à la saturation des sites actifs photocatalytiques par le colorant adsorbé [1]. De plus, la saturation des sites actifs réduit l'adsorption des radicaux O_2^{\bullet} et OH^{\bullet} , ce qui influe sur la génération de photons vitaux responsable à la dégradation photocatalytique. D'autre part, le CuCo-500 offre une efficacité de photodégradation modérée de 66%, 70% et 80% pour 20, 40

et 60 ppm, respectivement. Contrairement à Cu-500, ces résultats indiquent que l'activité photocatalytique du CuCo-500 bimétallique a augmenté tout en augmentant la concentration, ce qui représente un grand avantage pour la remédiation de la pollution de l'eau en cas d'échantillons à forte concentration. Par conséquent, la concentration de 20 ppm a été choisie pour une étude photocatalytique supplémentaire.

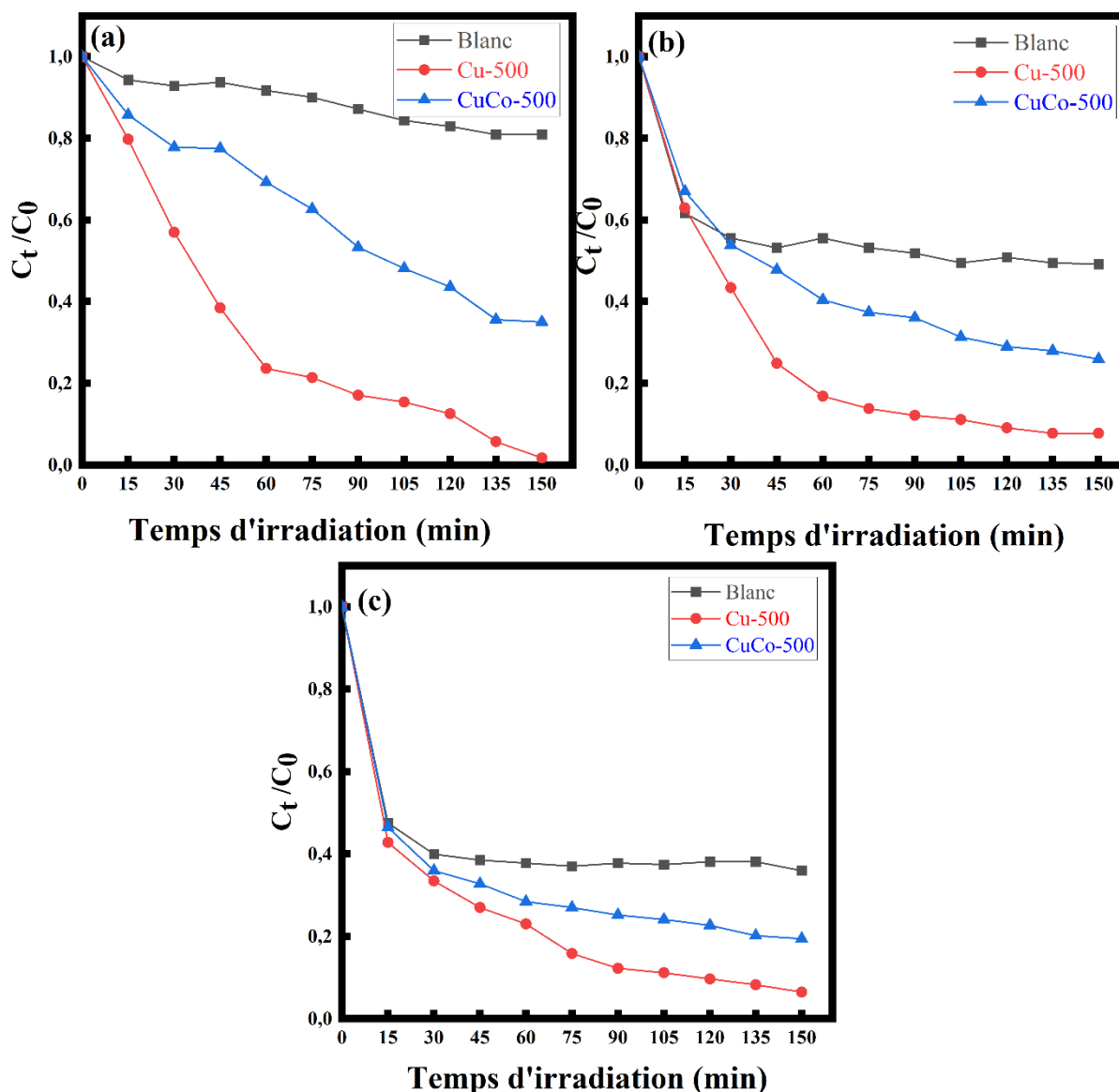


Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale de VM sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs préparés par co-précipitation : (a) 20ppm, (b) 40ppm, et (c) 60ppm [temps d'irradiation 150min, $m_{\text{cata}} = 100\text{mg}$, et 3ml de H_2O_2].

IV.3.1.1.2 Effet de la masse de photocatalyseur :

La quantité de photocatalyseur est un facteur très important dans le processus de dégradation photocatalytique. La remédiation du VM par photocatalyse hétérogène a été réalisée à différentes quantités du Cu-500 et CuCo-500 de 50, 100, 200 et 300 mg. La cinétique de réaction et l'efficacité de la photodégradation ont augmenté tout en augmentant la quantité de photocatalyseur (**Figure IV.3 (a-d)**), en raison du nombre important des sites actifs, ce qui améliore la formation de radicaux hydroxyles. Par conséquent, le photocatalyseur Cu-500 présente une activité plus élevée par rapport au CuCo-500, avec une efficacité de photodégradation totale de 99% à une quantité de 100 mg. De plus, l'efficacité de photodégradation de Cu-500 était d'environ 61%, 99% et 99% pour 50, 200 et 300 mg, respectivement. Cependant, le photocatalyseur CuCo-500 présente presque une efficacité de dégradation totale de 97% et 98%, à des masses de 200 et 300 mg, par contre, seulement un taux de 60% et 66% a été observé pour 50 et 100 mg, respectivement.

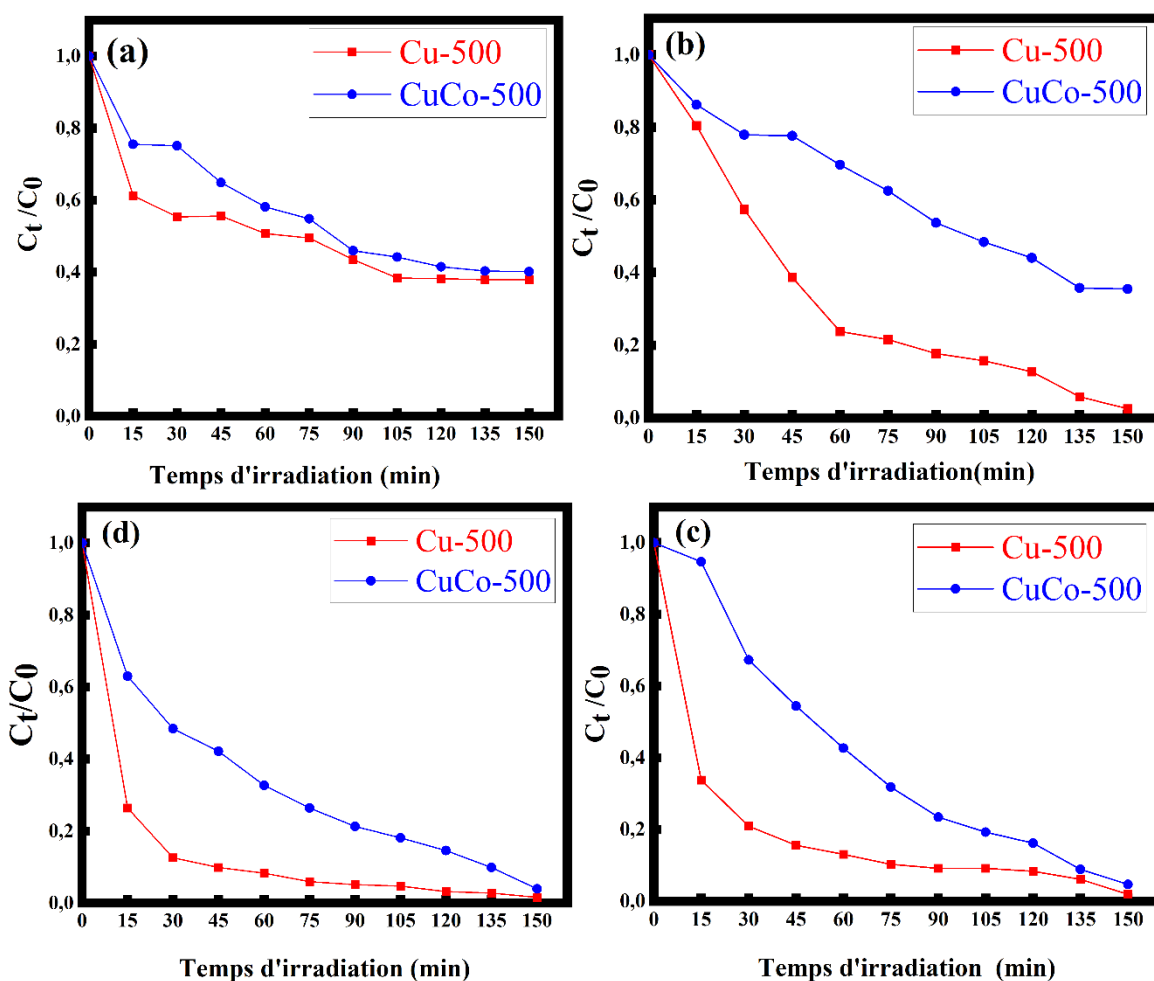


Figure IV.3 : Effet de la masse des photocatalyseurs sur la photodégradation du VM : (a) 50, (b) 100, (c) 200, et (d) 300mg 60ppm [temps d'irradiation 150min, 20 ppm du VM, et 3ml de H_2O_2].

IV.3.2 Photodégradation sous irradiation de Micro-ondes :

IV.3.2.1 Effet de la puissance de Micro-ondes :

L'étude de l'activité photocatalytique sous irradiation Micro-ondes a été réalisée à deux valeurs de puissance différentes de 350 et 500 W (**Figure IV.4(a-b)**), dans des conditions optimales de 20 ppm de concentration de VM et 100 mg de quantité de photocatalyseur. Le test à blanc indique que la réaction de photodégradation en absence d'un photocatalyseur nécessite une puissance plus élevée. Cependant, la photodégradation en présence de photocatalyseur à une puissance de 350 W révèle une activité photocatalytique plus élevée (99% (Cu-500) et 96% (CuCo-500)). Par contre, le taux d'efficacité de dégradation atteint juste un taux de 79% et 62% pour Cu-500 et CuCo-500 respectivement lorsqu'on applique une puissance de 500 W. En effet,

il est important de noter que la photodégradation était très efficace avec un temps de réaction de 7 min seulement pour les deux photocatalyseurs.

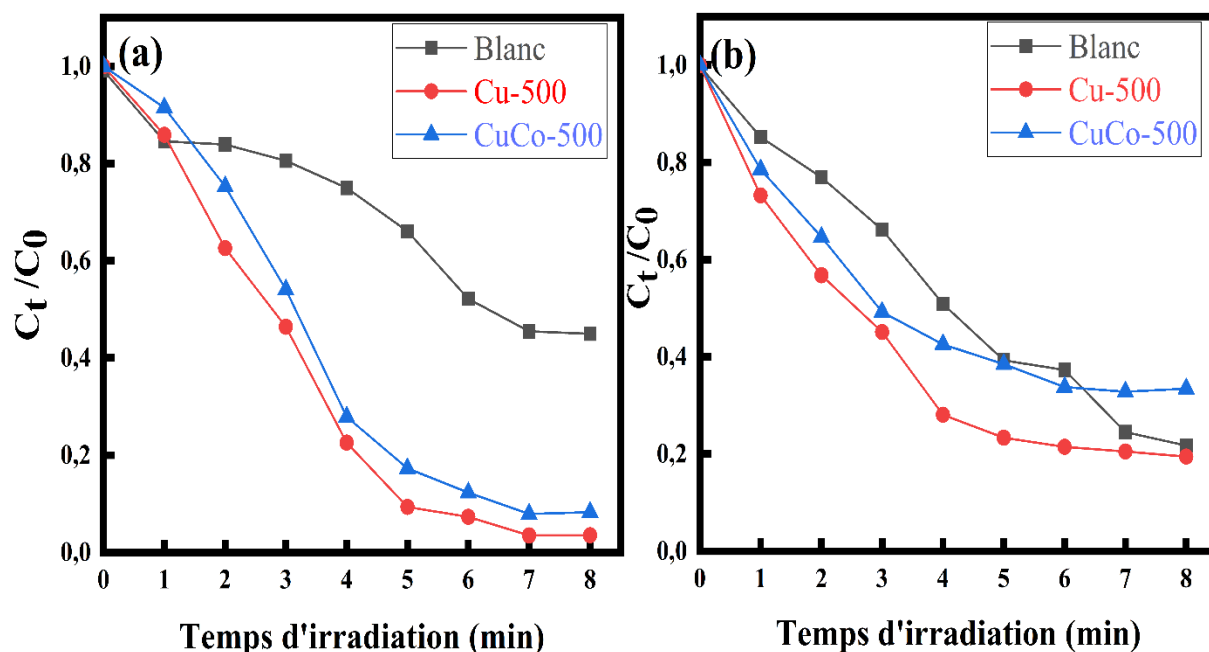


Figure IV.4 : Effet de la puissance de micro-ondes sur la dégradation photocatalytique de VM : (a) 350W, et (b) 500W [temps d'irradiation 7min, 20ppm du VM, $m_{\text{cata}} = 100\text{mg}$, et 3ml de H_2O_2].

IV.3.2.2 Effet de concentration initial :

L'étude de la réaction photocatalytique de la dégradation du VM sous irradiation micro-ondes en fonction de la concentration initiale a été faite à une puissance de 350W. Les résultats sont représentés dans la **Figure IV.5(a-c)**. D'après les graphes, nous observons que la variation de la concentration n'a aucun effet sur l'efficacité de dégradation du colorant irradiés par micro-ondes ; où le taux d'élimination atteint 99 %, 96 % et 97 % pour le Cu-500 et 96 %, 98 % et 98 % pour le CuCo-500, respectivement pour 20, 40 et 60 ppm du VM. De plus, nous avons noté les mêmes observations en termes de cinétique de réaction discutées précédemment pour l'irradiation solaire. A cet effet, nous constatons que les deux photocatalyseurs préparés par coprécipitation ont révélé une meilleure activité photocatalytique avec une efficacité de photodégradation plus élevée, même avec des échantillons de colorant hautement concentrés.

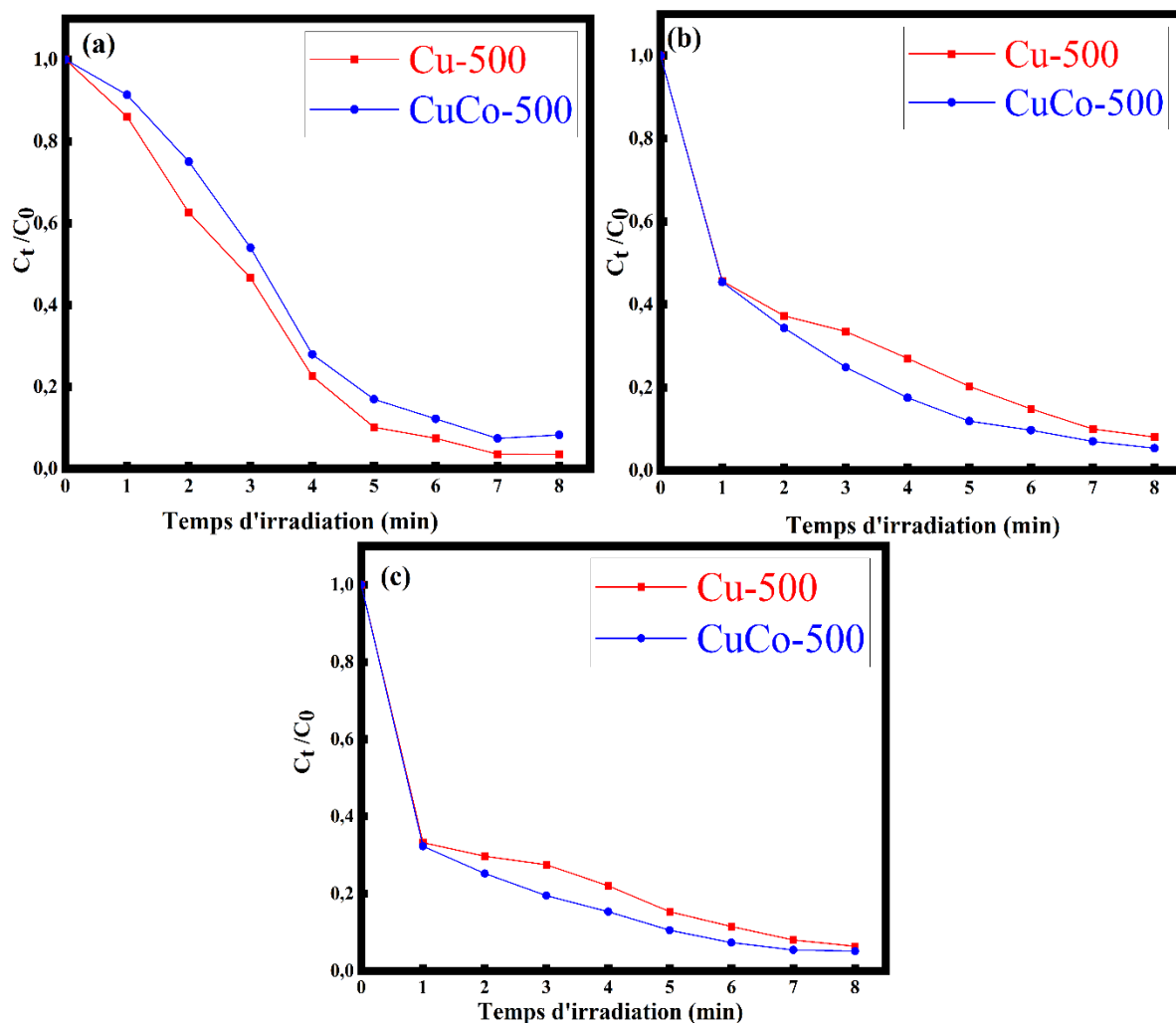


Figure IV.5 : Effet de la concentration de VM : (a) 20, (b) 40 et (c) 60 ppm [8 min d'irradiation avec 350 W, 100 mg de photocatalyseur et 3 ml de H_2O_2].

IV.3.2.3 Effet de la masse du photocatalyseur :

Comme dans le cas d'irradiation solaire, des tests d'activité photocatalytique ont été réalisés pour étudier l'influence de la quantité du catalyseur sur le taux d'élimination du polluant irradié par micro-ondes. Les résultats représentés dans la **Figure IV.6(a-c)** montrent que l'augmentation de la quantité de photocatalyseur de 100 à 200 et 300 mg indique un léger effet sur la cinétique des réactions et une photodégradation presque totale pourrait être atteinte en prolongeant la réaction de 7 à 8 min. En conséquence, le rendement de la dégradation était d'environ 98 %, 100 % et 100 % pour le Cu-500 et de 96 %, 97,2 % et 98 % pour le CuCo-500 (pour 100,200, et 300mg, respectivement).

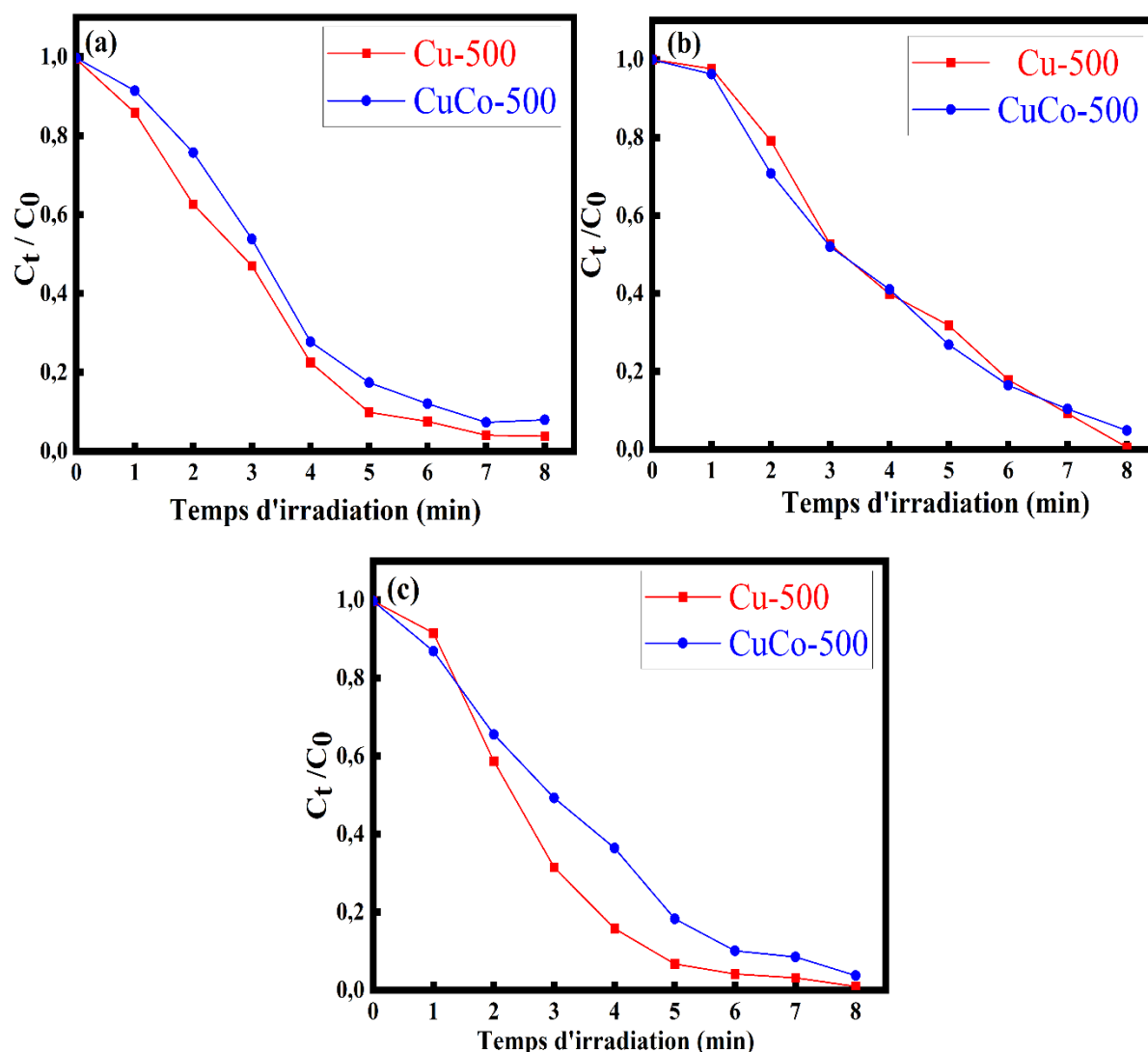


Figure IV.6 : Effet de la quantité de photocatalyseur sur la photodégradation du VM lors de l'utilisation d'une irradiation Micro-ondes de puissance de 350 W : (a) 100, (b) 200 et (c) 300 mg [8 min d'irradiation, 20 ppm de colorant et 3 ml de H_2O_2].

IV.4 Etude cinétique :

Pour mieux comprendre l'ordre de la réaction photocatalytique et déterminer sa constante de vitesse, une étude cinétique a été réalisée. Une cinétique de pseudo-premier ordre a été appliquée selon l'équation suivante :

$$\ln (C_0/C_t) = kt \quad (IV.12)$$

C_t et C_0 représentent la concentration de VM au temps de réaction t et $t = 0$, respectivement. Cependant, k est la constante de vitesse de réaction, et elle peut être calculée à partir de la pente de la courbe. Les résultats obtenus montrent que la réaction photocatalytique correspond très

bien au modèle de pseudo-premier ordre (Figure IV.7). Le modèle d'ajustement affiche l'activité photocatalytique améliorée des deux photocatalyseurs avec une bonne linéarité dans les conditions optimales (20 ppm comme concentration initiale et 100 mg comme quantité de photocatalyseur). Les valeurs de la constante de vitesse (k) ont été calculées comme étant de 0,0215 et 0,0191 min⁻¹ pour Cu-500 et CuCo-500, respectivement. De plus, les valeurs du coefficient de corrélation d'ajustement (R²) ont été calculées à 0,9445 et 0,9674 pour Cu-500 et CuCo-500, respectivement. Toutes les valeurs de k et R² de toutes les réactions étudiées ont été rassemblées dans le Tableau VI.1.

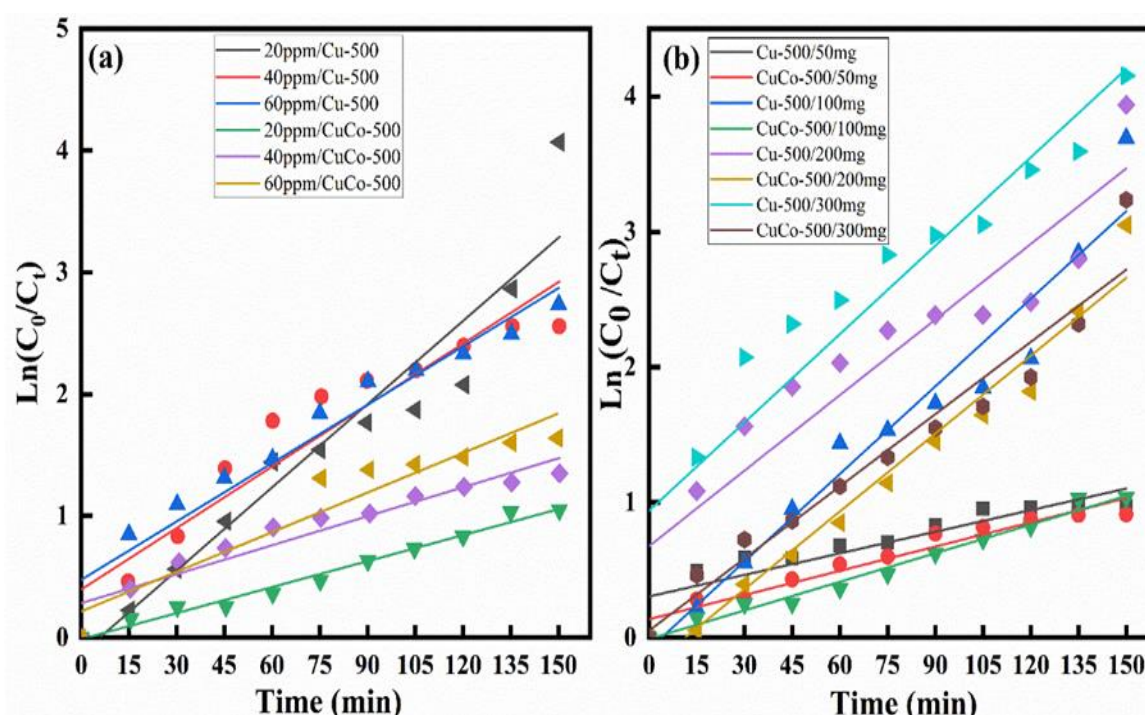


Figure IV.7 : Profils cinétiques de l'effet de (a) concentration de colorant et (b) masse du catalyseur.

Tableau IV.1 : Valeurs de la constante de vitesse (k) et du coefficient de corrélation (R²) de toutes les réactions photocatalytiques étudiées suivant le modèle du premier pseudo-ordre.

Photocatalyseurs	Cu-500		CuCo-500		
	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	
Concentration (ppm)	20	0,9191	0,0227	0,9626	0,0071
	40	0,9122	0,0188	0,9099	0,0079
	60	0,9426	0,0159	0,8921	0,0108

	50	0,8170	0,0053	0,9420	0,0059
	100	0,9445	0,0215	0,9674	0,0191
Masse (mg)	200	0,9825	0,0070	0,8832	0,0217
	300	0,8569	0,0185	0,9456	0,0177

Tous les résultats photocatalytiques obtenus révèlent que le Cu-500 montre une activité catalytique élevée, en particulier pour l'irradiation du soleil, par rapport au catalyseur CuCo-500 dans des conditions optimales. Cette performance légèrement faible de CuCo-500 dans la photodégradation du colorant de VM pourrait s'expliquer par la présence de la phase supplémentaire de CuO dans la structure CuCo_2O_4 synthétisée. En effet, **Serv et al.** ont précédemment signalé que l'activité catalytique de CuCo_2O_4 est affectée par la présence de la phase CuO [2].

IV.5 Réutilisabilité et stabilité des photocatalyseurs :

La stabilité du photocatalyseur est un facteur très important dans les réactions catalytiques. Dans ce but, la stabilité et la réutilisation du Cu-500 et CuCo-500 lors de la dégradation photocatalytique du VM ont été étudiées. Les tests de réutilisation ont été effectués par répétition de six cycles consécutifs dans les mêmes conditions expérimentales. Après chaque expérience, les photocatalyseurs ont été séparés par centrifugation, lavés avec de l'eau distillée et de l'acétone pour éliminer toutes impuretés, puis séchés à 80°C. Comme le montre la **Figure IV.8**, le rendement de la dégradation diminue légèrement avec le nombre de cycles. Après sept cycles, les photocatalyseurs préparés ont conservé une bonne stabilité en termes d'activité photocatalytique, avec une légère diminution de 12 % et 8 % pour Cu-500 et CuCo-500, respectivement.

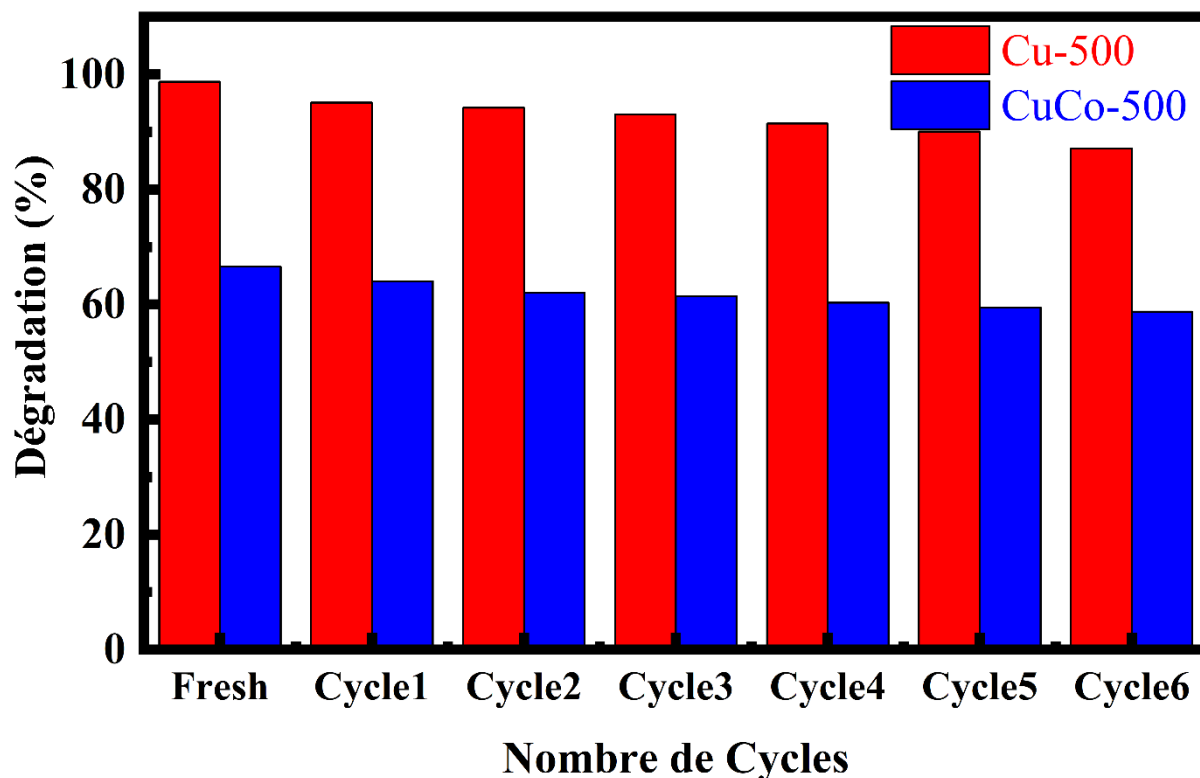


Figure IV.8 : Réutilisation et stabilité cycliques de Cu-500 et CuCo-500 durant la photodégradation de VM.

IV.6 Conclusion :

L'évaluation de l'activité photocatalytique des oxydes de CuO et CuCo₂O₄, synthétisés par la méthode de co-précipitation, dans la dégradation de VM des milieux aqueux, sous irradiation solaire et micro-ondes a été explorée.

D'après les résultats, nous pouvons tirer les points suivants :

- l'augmentation de la concentration initiale du VM a un effet négatif sur la réaction photocatalytique ; l'efficacité de la dégradation diminue lorsque la concentration initiale augmente.
- le taux de dégradation est proportionnel avec l'augmentation de la masse des catalyseurs utilisés.
- L'étude cinétique indique que la dégradation photocatalytique du colorant VM en solution aqueuse suit une cinétique de pseudo-premier ordre.

- l'élimination du VM est presque totale sous irradiation micro-ondes avec une puissance de 350W et dans un temps de 7 minutes.
- La grande stabilité du Cu-500 et CuCo-500 a été prouvée, et le rendement de dégradation diminue légèrement après 7 cycles.

Partie B : Dégradation électrochimique du Vert de Malachite en utilisant une électrode à pâte de carbone modifiée avec l'oxyde de CuFe_2O_4

IV.7 Introduction :

La dégradation électrochimique de certains composés organiques toxiques et récalcitrants dans l'eau a acquis une grande importance dans le domaine d'électrochimie. Le processus d'électro-oxydation ou oxydation anodique est l'un des POAs électrochimiques le plus populaire pour le traitement des eaux. L'intérêt principal de ce procédé dépend directement du matériau d'anode utilisé où la réaction se passe à sa surface.

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié la performance d'électrode à pâte de carbone modifiée par l'oxyde de CuFe_2O_4 (CuFeEPC) dans la dégradation électrochimique du Vert de Malachite. L'électrode modifiée a été caractérisée par voltampérométrie cyclique (VC), et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'influence du potentiel appliqué, le pH de solution, ainsi que le temps d'électrolyse a été étudié.

IV.8 Caractérisations électrochimiques :

Afin de déterminer les caractéristiques électrochimiques d'oxyde de CuFe_2O_4 élaboré par la technique sol-gel auto-combustion et traité à une température de 600°C , une électrode de pâte de carbone modifiée avec la matière active a été préparée, analysée, et testée en électrooxydation du VM. La définition du système électrochimique utilisé, ainsi que la méthode de préparation d'électrode, sont décrites précédemment dans la partie expérimentale de ce travail (Chapitre II). Les tests électrochimiques ont été réalisés à un pH libre.

IV.8.1 Analyse par voltammétrie cyclique (VC) :

L'analyse par voltampérométrie cyclique a pour objectif d'identifier le comportement électrochimique d'électrode préparée et de mesurer quantitativement le polluant étudié dans cette réaction. Les performances électrochimiques du matériau d'électrode modifiée (CuFeEPC) ont été évaluées et comparées avec une électrode à pâte de carbone non modifiée (EPC) en effectuant des mesures électrochimiques en absence et présence de polluant VM. La **Figure IV.9** présente un voltamogramme cyclique enregistré lorsque l'électrode de travail est immergée dans une solution de 7g/l de NaCl comme solution d'électrolyte à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s. L'exploration en potentiel est effectuée dans une plage de -200 et +1500 mV.

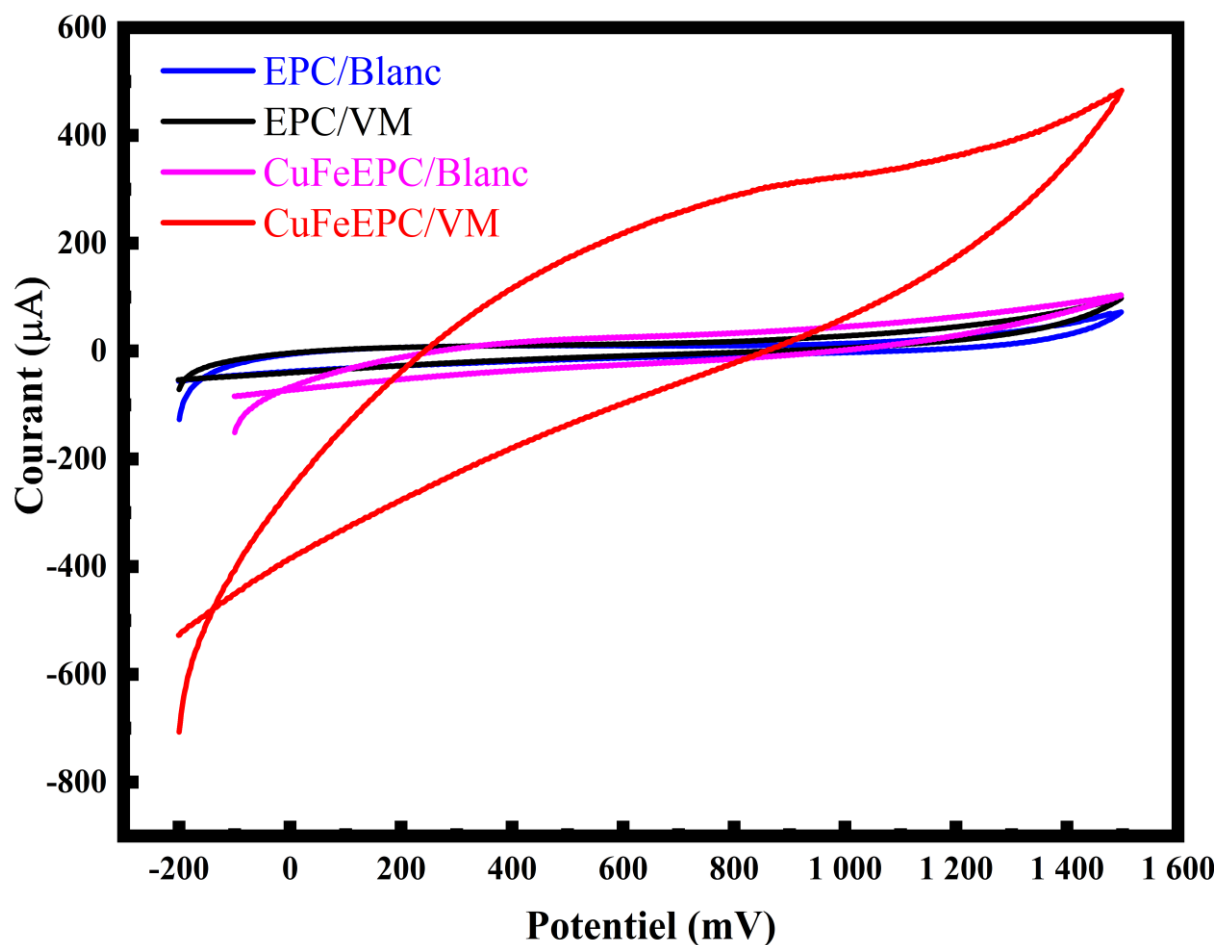


Figure IV.9 : Voltamogramme cyclique d'EPC et CuFeEPC en absence et présence de 10 ppm de VM, à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

D'après les résultats illustrés dans la **Figure IV.9**, on peut clairement observer la différence entre le voltampérogramme du CuFeEPC et celle de l'EPC.

Comme indiqué, aucun pic de courant voltampérométrique n'a été détecté dans le brut d'EPC non modifié en absence et même en présence d'une solution de VM dans la plage de potentiel de -200 à 1500 mV. Ce résultat confirme que les molécules de polluants VM sont non électro-actives à la surface de l'EPC dans les conditions appliquées. De plus, un palier voltampérométrique très faible a été apparu vers un potentiel proche de 0,6 V pour le CuFeEPC modifiée en absence totale de VM. En revanche, une augmentation spectaculaire du pic d'oxydation a été observée lorsque le CuFeEPC modifiée a été immergé dans la solution VM standard. L'augmentation du courant de détection est due à la présence d'une interaction importante entre CuFe_2O_4 et les espèces actives produites en solution à la surface de l'électrode modifiée, qui ont finalement réagi avec le polluant afin de l'oxyder.

De ce fait, la modification du EPC par l'oxyde CuFe_2O_4 améliore le courant du VM, qui offre des caractéristiques catalytiques exceptionnelles par rapport à l'électrode non modifiée EPC.

IV.8.1.1 Effet de la vitesse de balayage :

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur le transfert de charge et le comportement oxydatif du VM, nous avons effectué une étude par voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage de 50 jusqu'à 500 mV/S dans la plage de potentiel -200 à +1500 mV. La **Figure IV.10** représente les courbes CVs. A partir des résultats, nous pouvons remarquer l'évolution de la position des paliers d'oxydation en fonction de vitesse de balayage.

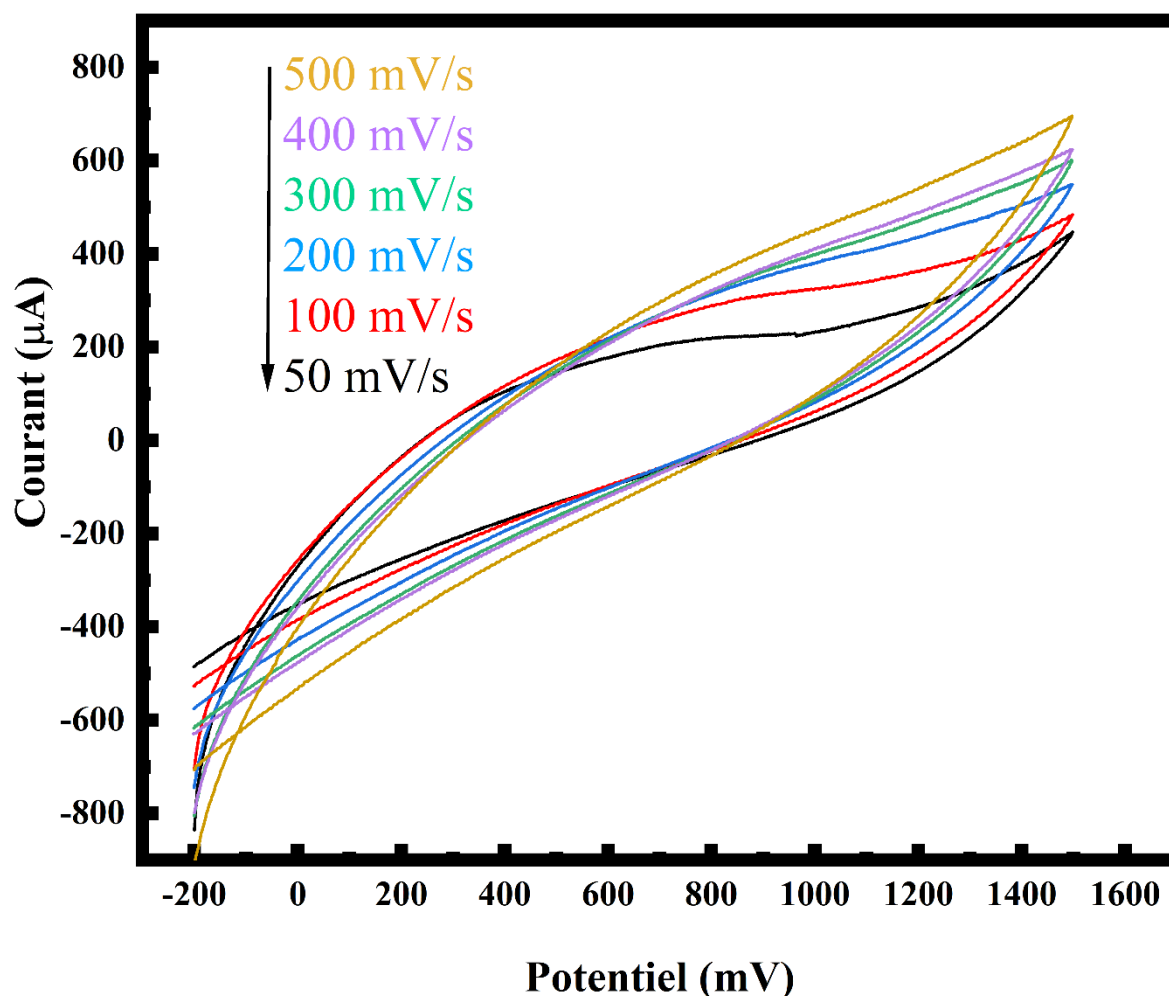


Figure IV.10 : Voltampérogramme cyclique à différentes vitesses de balayage.

D'après ces résultats nous observons que l'intensité des pics oxydatifs augmente toute en augmentent la vitesse de balayage. Il est clair d'observer aussi, un léger déplacement des paliers d'oxydation vers des valeurs des potentiels plus électropositifs lorsque la vitesse de balayage augmente. D'une autre façon, l'accélération du processus du transfert de charge est proportionnelle avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Pour déterminer la cinétique du processus réactionnel qui s'effectue à l'interface de l'électrode modifiée, nous avons tracé la courbe de l'intensité de courant anodique i_{pa} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage comme illustré dans la **Figure IV.11**.

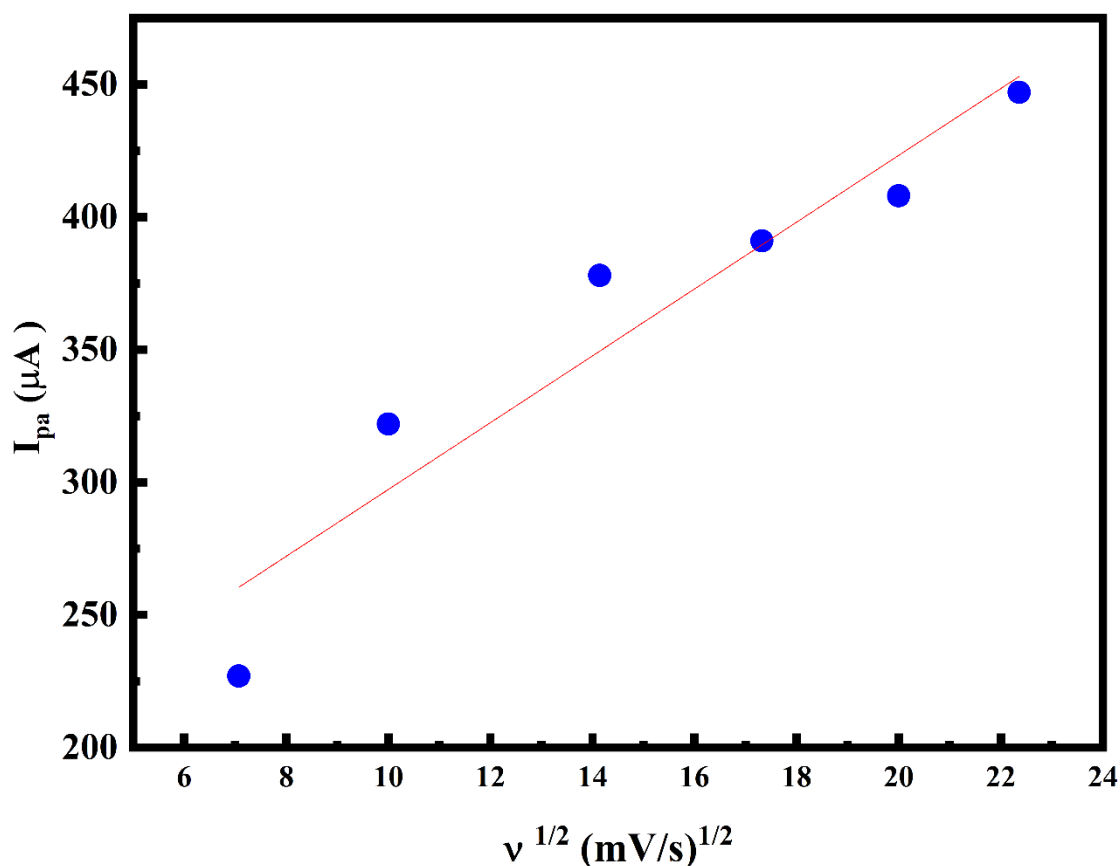


Figure IV.11 : Courbe de la variation du courant anodique correspondant au pic de d'oxydation du VM sur CuFeEPC en fonction de $v^{1/2}$.

D'après la courbe, on observe la présence d'une relation linéaire entre l'intensité du courant I_{pa} et $v^{1/2}$ ce qui confirme que la réaction suit une cinétique de diffusion pure.

IV.8.1.2 Stabilité électrochimique de l'électrode :

La stabilité cyclique est un paramètre critique très important pour identifier la capacité électrochimique et les performances des électrodes. La stabilité de CuFeEPC a été évaluée par voltaampérométrie cyclique jusqu'à 100 cycles en appliquant un potentiel consécutif dans une plage de -0,2 à +1,5 V à une vitesse de balayage de 100 mV/s. La **Figure IV.12** présente la variation du courant en fonction du potentiel des 100 cycles dans une solution de VM (10ppm VM + 7 g/l NaCl). Les résultats montrent que l'intensité du courant enregistrée à 1,5 V diminue avec l'augmentation du nombre de cycles. Pour le premier cycle, l'intensité du courant est d'environ 420 μA . Au bout de 100 cycles, la valeur de l'intensité du courant a été diminuée jusqu'à 320 μA . La perte en terme d'intensité du courant entre le premier et le dernier cycle (après 100 cycles) est d'environ 34%, ce qui révélant l'excellente stabilité de l'électrode modifiée.

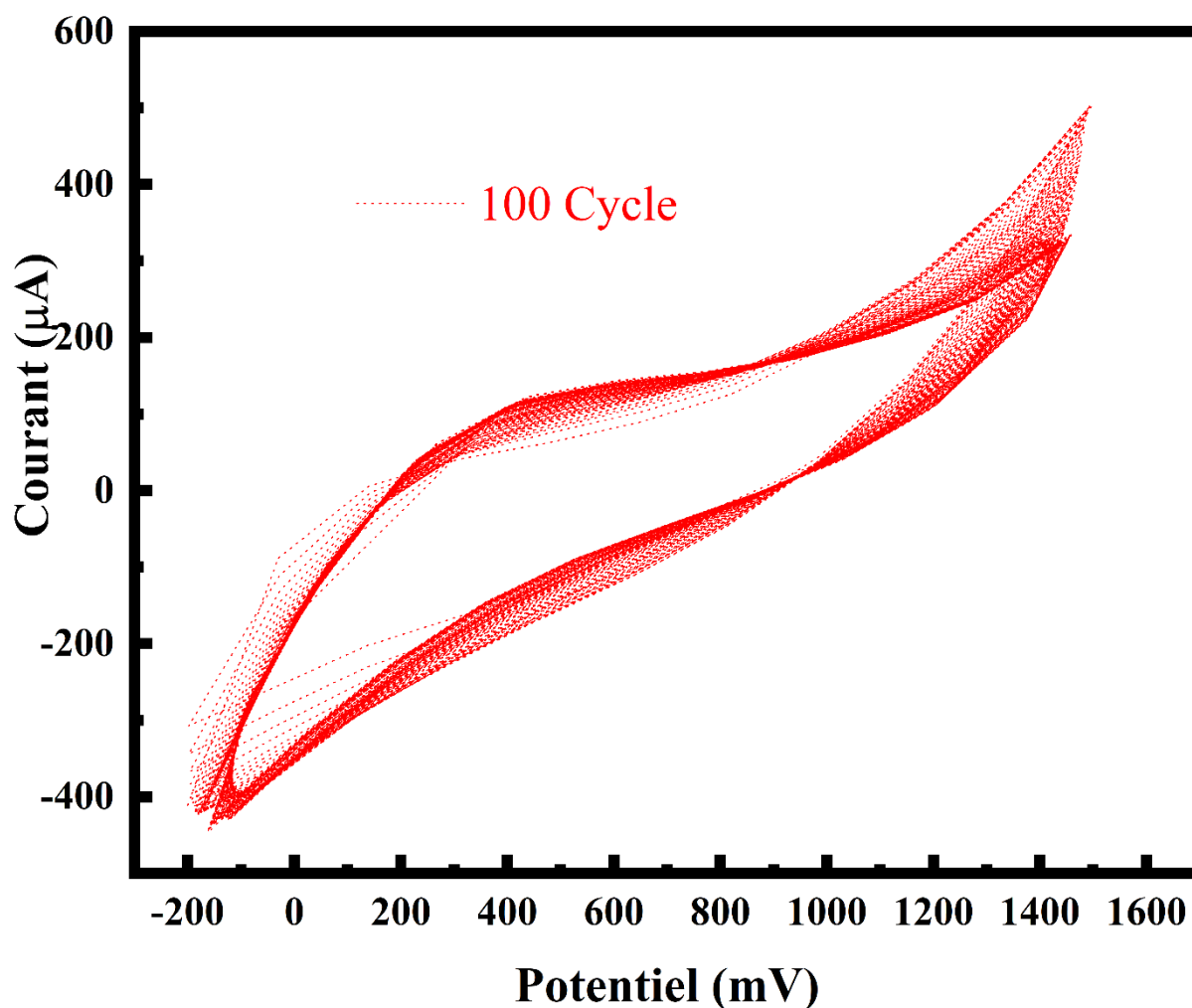


Figure IV.12 : Voltammogrammes cycliques de CuFeEPC durant 100 cycles consécutifs.

IV.8.2 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus fiables pour extraire des informations sur les caractéristiques électrochimiques d'un système électrochimique[3,4]. Dans notre travail, cette analyse a été utilisée pour étudier d'une part ; le comportement des électrodes modifiées et non-modifiées, et d'autre part ; pour faire la comparaison entre la résistance de la surface de chacun d'eux. Les mesures d'impédances des électrodes ont été effectuées dans une gamme de fréquence de 100 KHz à 100 mHz avec une amplitude de perturbation sinusoïdale égale à 10 mV dans une solution de 10 ppm de VM contenue 7g/l de NaCl. Les diagrammes SIE sont représentés par une courbe divisée en deux parties : un demi-cercle partiel dans la région des hautes fréquences suivi par une droite linéaire dans la région des basses fréquences[5,6].

La **Figure IV.13** expose les résultats d'impédances enregistrés pour l'électrode à pâte de carbone non-modifiée (EPC) et l'électrode à pâte de carbone modifiée avec l'oxyde CuFe_2O_4 (CuFeEPC). Les résistances de transfert de charge (R_{tc}) des électrodes ont été mesurées comme 1215 et 615 Ω pour EPC et CuFeEPC respectivement. Comme il a été rapporté dans la littérature : plus le diamètre du cercle est petit, plus le taux de transfert de charge est élevé et plus le taux de recombinaison de charge est faible, ce qui apporte une contribution plus significative à l'amélioration de l'activité catalytique [7]. D'après les résultats illustrés, on constate que la modification de la surface d'électrode avec les nanoparticules de CuFe_2O_4 a entraîné une diminution du diamètre de demi-cercle. Donc, l'électrode modifiée (CuFeEPC) présente une activité catalytique très élevée par rapport à l'électrode non modifiée EPC ce qui est due à la faible réaction de transfert d'électrons de la solution VM à sa surface [8].

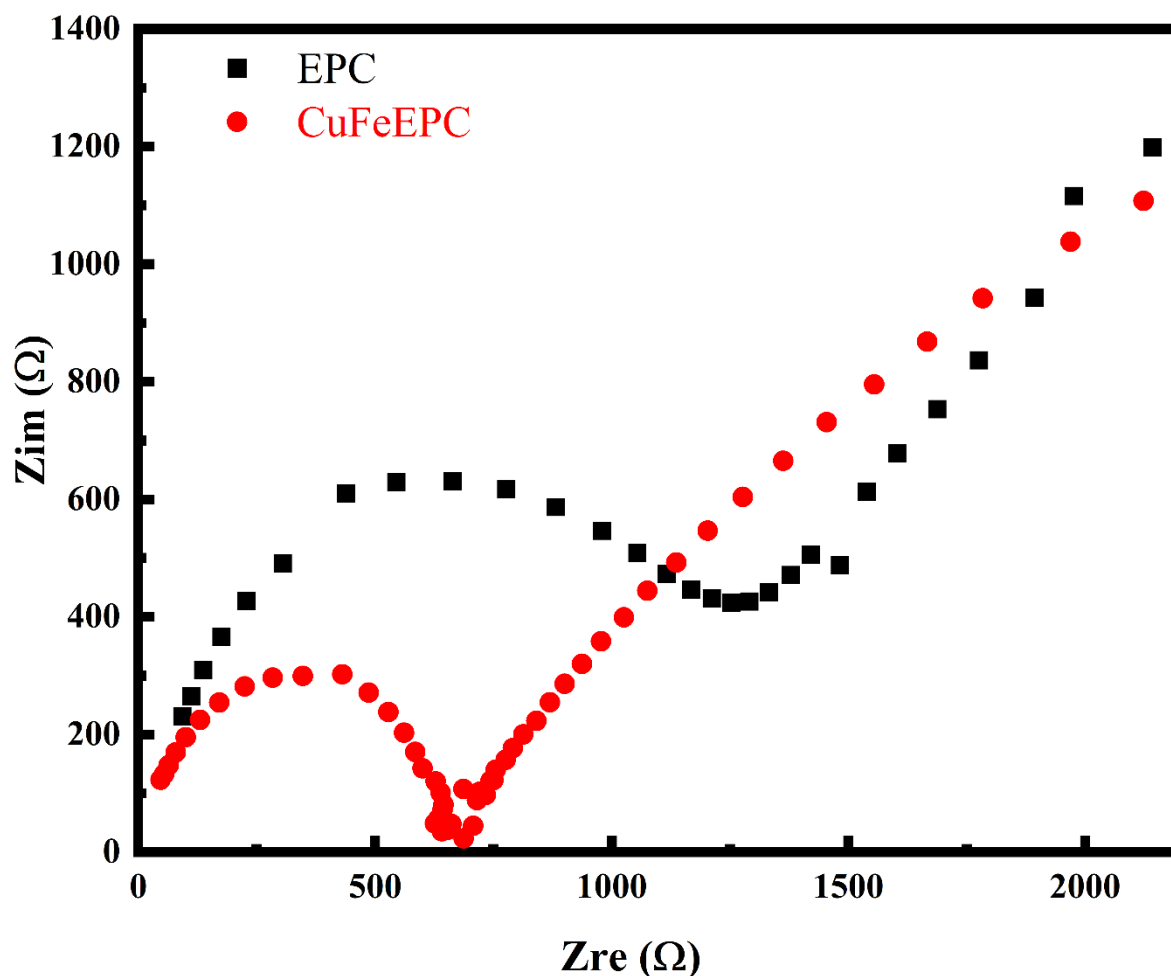


Figure IV.13 : Spectre d'impédance électrochimique d'EPC et CuFeEPC.

IV.9 Dégradation électrochimique du VM :

La spectroscopie UV-VIS a été utilisée pour étudier la réaction de la dégradation électrochimique du colorant VM sur l'électrode modifiée (CuFeEPC). Les effets de divers paramètres sur la performance de l'électro-oxydation du VM ont été étudiés. Les optimisations du potentiel, du pH et du temps d'électrolyse ont été réalisées en analysant 50 ml de 10 mg/l de solution VM contenant 7 g/l de solution de NaCl dans toutes les expériences.

IV.9.1 Effet de potentiel appliqué :

Il est bien connu que le potentiel est l'un des facteurs importants dans le processus d'oxydation électrochimique. Afin de déterminer le potentiel optimal où le colorant VM a été éliminée avec un taux d'efficacité élevé, différentes valeurs de 0, 2, 4, 6, 8 et 10 V ont été utilisées. La **Figure IV.14** représente la relation entre la valeur du potentiel et le taux de dégradation de VM. Le résultat montre que l'efficacité a été augmentée en élevant la tension électrique. La raison de la bonne dégradation à des potentiels élevés est la présence d'un grand

nombre d'oxydants actifs. À 0, 2, 4, 6, 8, 10 V en présence d'électrode modifiée, 19 %, 48 %, 62 %, 90 %, 92 % et 93 % d'élimination du colorant ont été obtenus respectivement en 15 min. 10 V a été choisi comme potentiel optimal utilisé dans le reste des expériences.

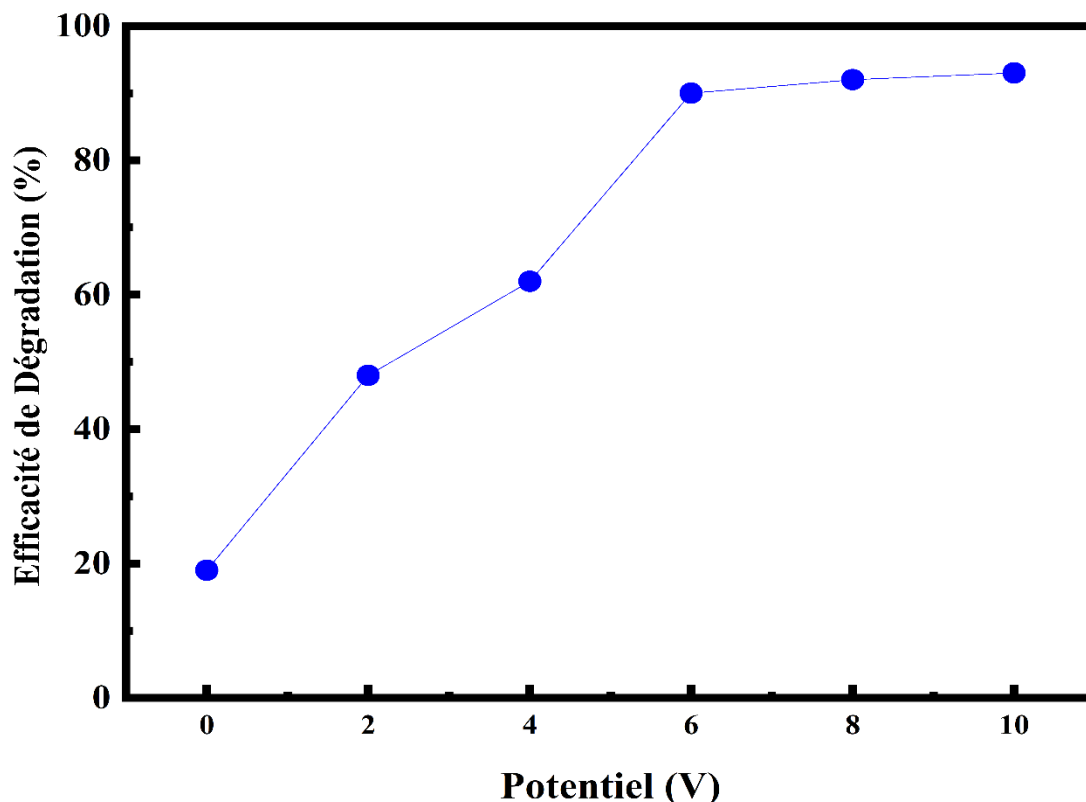


Figure IV.14 : Effet du potentiel appliqué sur le taux de dégradation de VM.

IV.9.2 Effet de pH de solution :

Le pH initial de la solution est un facteur clé dans le traitement des eaux usées par oxydation électrochimique. La dégradation électrocatalytique du colorant VM a été réalisée en faisant varier le pH de 3 à 11 avec une concentration en électrolyte support de 7g/l et un potentiel de 10V. Les résultats ont été illustrés sur la **Figure IV.15** et montrent que l'efficacité de la dégradation dépend directement de la concentration en ions H^+ et HO^- . Comme indiqué, le taux d'élimination du VM a été augmenté avec l'augmentation du pH initial de la solution. Au pH naturel, 93% du colorant a été dégradé en 15 min.

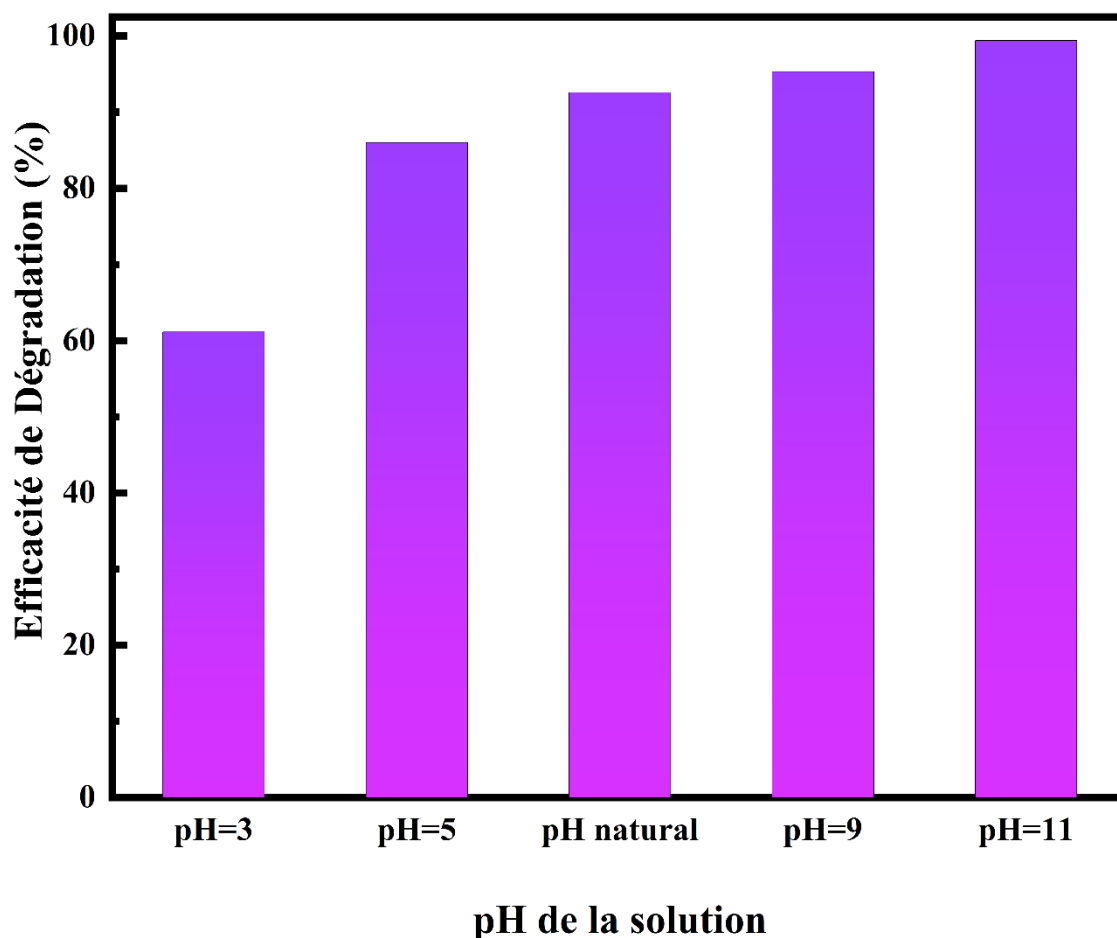


Figure IV.15 : Effet du pH initial de la solution VM sur le taux de dégradation électrochimique.

IV.9.3 Effet du temps d'électrolyse :

Pour étudier l'effet du temps d'électrolyse sur l'efficacité du traitement du colorant VM au cours du processus électrochimique, des expériences ont été menées en faisant varier les temps de réaction. Le procédé a été réalisé à une tension électrique constante de 10V, une concentration initiale de polluant de 10mg/l, à un pH naturel, et en présence de NaCl. Il a été observé que l'élimination des VM était directement liée au temps de traitement (**Figure IV.16**), où le taux de dégradation est augmenté avec le temps de réaction. Selon le résultat, on peut noter qu'à 15 min et 180 min de traitement, 83% et 97% de VM ont été dégradés. L'optimisation du temps d'électrolyse permet de trouver le temps minimum requis pour un taux d'élimination maximum.

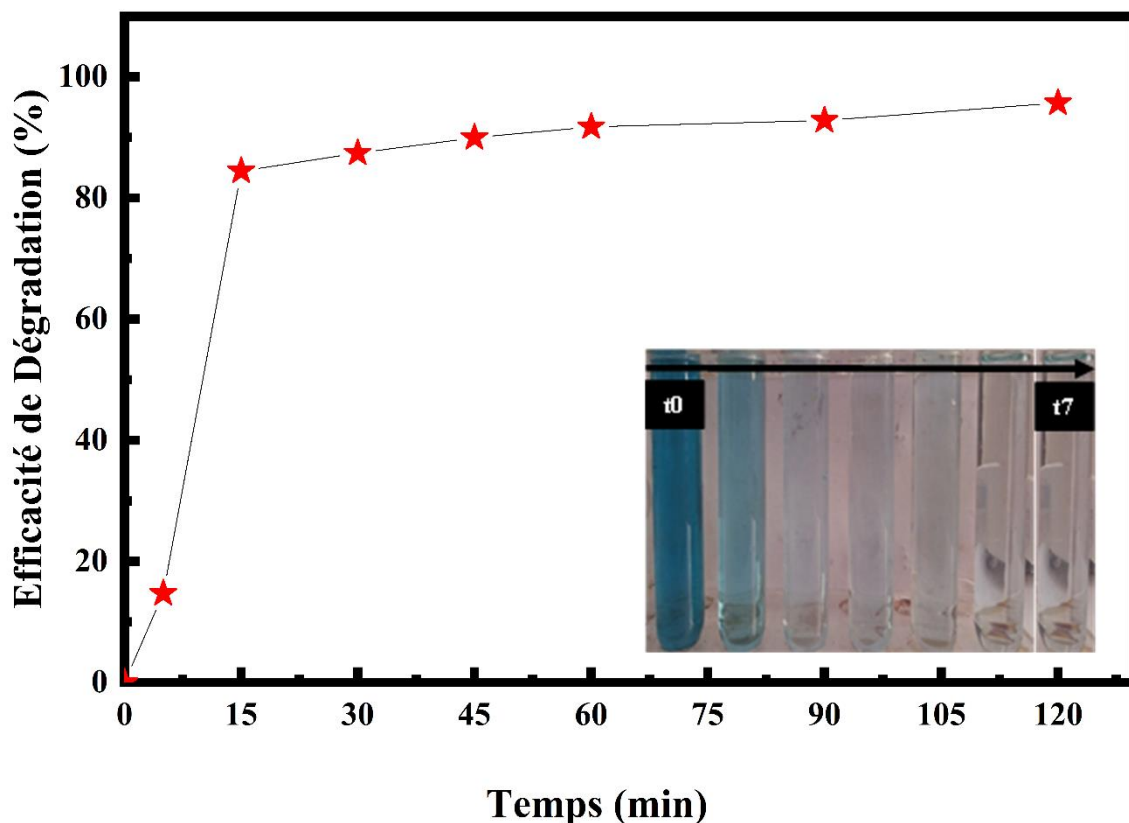


Figure IV.16 : Effet du Temps d'électrolyse sur le taux de dégradation électrochimique.

IV.10 Conclusion :

Les travaux effectués dans cette partie ont été consacrés à la dégradation électrochimique de vert malachite par une électrode à pâte de carbone modifiée avec l'oxyde de CuFe_2O_4 .

Les principaux résultats de l'électro-oxydation du VM révèlent que :

- L'électrode modifiée (CuFeEPC) présente une meilleure stabilité caractéristique électrochimique avec une résistance de transfert de charge très élevée par rapport à l'électrode à pâte de carbone non-modifiée (EPC).
- l'électrode modifiée a montré de bonnes performances électrochimiques pour la dégradation du VM sous conditions expérimentales optimisées.
- l'augmentation du potentiel appliquée a un effet positif sur l'élimination du VM.
- La dégradation électrochimique du VM dépend directement du pH initial de la solution.

Références Bibliographiques :

- [1] C. Djebbari, E. Zouaoui, N. Ammouchi, C. Nakib, D. Zouied, and K. Dob, “Degradation of Malachite green using heterogeneous nanophotocatalysts (NiO/TiO₂, CuO/TiO₂) under solar and microwave irradiation,” *SN Appl. Sci.*, vol. 3, no. 2, p. 255, Feb. 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04266-4.
- [2] A. Serov, N. I. Andersen, A. J. Roy, I. Matanovic, K. Artyushkova, and P. Atanassov, “CuCo₂O₄ ORR / OER Bi-Functional Catalyst: Influence of Synthetic Approach on Performance,” vol. 162, no. 3, 2015, doi: 10.1149/2.0921504jes.
- [3] H. Karimi-Maleh, M. Moazampour, A. A. Ensafi, S. Mallakpour, and M. Hatami, “An electrochemical nanocomposite modified carbon paste electrode as a sensor for simultaneous determination of hydrazine and phenol in water and wastewater samples,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 9, pp. 5879–5888, 2014, doi: 10.1007/s11356-014-2529-0.
- [4] A. A. Ensafi, M. Dadkhah, and H. Karimi-Maleh, “Determination of isoproterenol and uric acid by voltammetric method using carbon nanotubes paste electrode and p-chloranil,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 84, no. 1, pp. 148–154, 2011, doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.12.028.
- [5] W. Su, M. Lin, H. Lee, M. S. Cho, W. S. Choe, and Y. Lee, “Determination of endotoxin through an aptamer-based impedance biosensor,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 32, no. 1, pp. 32–36, 2012, doi: 10.1016/j.bios.2011.11.009.
- [6] N. Wang, M. Lin, H. Dai, and H. Ma, “Functionalized gold nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrasensitive electrochemical sensing of mercury ions based on thymine-mercury-thymine structure,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 79, pp. 320–326, 2016, doi: 10.1016/j.bios.2015.12.056.
- [7] K. Shetty, L. Renuka, H. P. Nagaswarupa, H. Nagabhushana, K. S. Anantharaju, D. Rangappa, S. C. Prashantha, K. Ashwini, “A comparative study on CuFe₂O₄, ZnFe₂O₄ and NiFe₂O₄: Morphology, Impedance and Photocatalytic studies,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 11, pp. 11806–11815, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.09.098.
- [8] B. Caglar, E. Guner, K. Özdokur, A. Özdemir, F. İçer, S. Caglar, B. Doğan, B. Beşer, Ç. Çırak, A. Tabak, S. Ersoy, “Application of BiFeO₃ and Au/BiFeO₃ decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 418, no. January, 2021, doi:

10.1016/j.jphotochem.2021.113400.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de traitement des eaux usées, qui constitue un problème mondial majeur. De nombreuses études scientifiques ont montré l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POAs) dans la dépollution des eaux usées. Dans ce présent travail, La faisabilité des deux différents POAs à savoir : La photocatalyse hétérogène et l'oxydation électrochimique a été évalué dans la dégradation d'un polluant en utilisant des semi-conducteurs à base de cuivre.

Notre étude est basée sur la synthèse de catalyseurs d'oxyde de cuivre (CuO), d'oxyde de cuivre cobaltite (CuCo₂O₄), et d'oxyde de cuivre ferrite (CuFe₂O₄). Les deux premiers catalyseurs, ont été testés, dans la photodégradation de colorant de Vert de Malachite (VM) sous irradiation solaire et Micro-ondes, et le dernier a été utilisé pour la modification d'une électrode à pate de carbone et testé dans l'oxydation anodique de même colorant (VM).

Les points suivants présentent les principales conclusions de cette thèse :

Dans la première partie de ce travail, les semi-conducteurs à base de cuivre ont été préparés par deux méthodes : le CuO et CuCo₂O₄ ont été synthétisés par co-précipitation, et le CuFe₂O₄ a été élaboré par la technique de Sol-gel-auto-combustion. Dans les deux cas, les échantillons ont subis un traitement thermiques sous air à une température de 500°C pour CuO et CuCo₂O₄ et 600°C pour CuFe₂O₄ et ils sont mentionné sous les abréviations suivantes : Cu-500, CuCo-500 et CuFe respectivement.

Afin de voir les propriétés structurales et morphologiques de nos échantillons, des analyses de DRX, IR-TF, et MEB-EDX ont été effectuées. Des mesures spectroscopiques par UV-DRS ont été enregistrées pour comprendre la structure à l'échelle atomique de nos solides. La surface spécifique par BET et les propriétés magnétiques ont été analysées pour le CuFe₂O₄. La caractérisation physico-chimique a confirmé la formation des phases désirées et a montré la bonne cristallinité des échantillons avec l'apparition d'un petit pourcentage des phases supplémentaires dans le CuCo-500 et CuFe.

Une fois les étapes de préparation et caractérisation sont terminés, l'activité catalytique des catalyseurs a été évaluée dans l'élimination de VM.

En deuxième lieu, sur la base des résultats de la dégradation photocatalytiques du VM par Cu-500, et CuCo-500, on constate que :

- Le taux de dégradation de VM par photolyse (absence totale des catalyseurs) est faible par rapport aux cas où les masses des catalyseurs sont ajoutées. L'efficacité peut être variée par le changement de la source d'irradiation.
- La présence des deux solides dans le système photocatalytique améliore le rendement de dégradation de VM. **99%** de VM (20ppm) a été décomposé après 150 minutes d'irradiation solaire et 7 minutes d'irradiation micro-ondes pour le Cu-500 avec une constante de vitesse de 0.0215 min^{-1} . Par ailleurs, **66%** et **96%** de dégradation ont été obtenue pour le CuCo-500 avec un temps de contact de 150 minutes sous irradiation solaire et 7 minutes sous irradiation micro-ondes, respectivement.
- L'augmentation de la masse du catalyseur a un effet positif sur l'élimination de VM.
- La réaction de la dégradation du VM par photocatalyse hétérogène suit une cinétique du premier ordre dans des conditions optimales (20 ppm de VM, 0.1g de la poudre) avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,94 et 0,96 pour Cu-500 et CuCo-500 respectivement.
- La faible performance de CuCo-500 par rapport au Cu-500 est due à l'existence d'une phase additionnelle dans sa structure.
- une grande stabilité a été obtenue après 7 cycles pour les deux échantillons avec une perte en rendement de **12 %** et **8 %** (pour Cu-500 et CuCo-500 respectivement).

En parallèle et comme une dernière partie, une nouvelle électrode a pte de carbone modifiée avec la poudre de CuFe_2O_4 a été fabriqué. Cette dernière a été utilisée dans l'oxydation de VM comme une électrode de travail ou le potentiel et le courant sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl et une contre électrode de graphite, respectivement.

Le comportement électrochimique de l'électrode CuFeEPC a été analysé par la voltammetrie cyclique (VC) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats montrent la bonne activité électrocatalytique de cette électrode pour le colorant VM avec une excellente stabilité. Le processus de transfert de charge a été affecté par la variation de la vitesse de balayage (relation proportionnelle) ce qui signifie que la cinétique de la réaction est contrôlée par un régime de diffusion.

L'étude de l'électro-dégradation de VM a montré que la réaction d'oxydation est fortement influencée par plusieurs facteurs opératoires. Le rendement de dégradation augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué et la réaction électrochimique dépend directement

de pH de milieu. Un taux maximal de traitement de VM par procédé électrochimique a été obtenu dans un petit temps (15 min).

Comme perspective aux études effectuées dans ce travail, il serait très intéressant de combiner le procédé photocatalytique avec le procédé électrochimique afin d'augmenter le rendement de traitement, ainsi que d'évaluer les catalyseurs CuO et CuCo₂O₄ dans le procédé électrochimique, et le CuFe₂O₄ dans le système photocatalytique ceux que nous permet de connaître plus de détails sur l'activité catalytique et la sélectivité de nos échantillons.