

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

## MASTER EN CHIMIE

*Spécialité* : Chimie de l'environnement

Par :

M<sup>elle</sup> CHAOUCH RAMDANE Assia      et      M<sup>elle</sup> BELMIR Chahrazed

*Sur le thème*

---

### Préparation et caractérisations de nouveaux matériaux par voie sol-gel pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau

---

Soutenu publiquement le 10 juin 2019 à Tlemcen, devant le jury composé de :

Président :	M <sup>r</sup> BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice :	M <sup>elle</sup> MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen
Encadrant :	M <sup>r</sup> GUENFOUD Fouad	Maitre de conférences	Université de Tlemcen

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Recherche bibliographique .....	3
I. Pollution de l'eau par les colorants .....	4
II. Aperçu général sur les procédés d'oxydation avancée.....	6
II.1.Introduction.....	6
II.2.Définition des procédés d'oxydation avancée .....	7
II.3.Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancés .....	8
II.4.Les radicaux hydroxyles .....	8
II.5.Les principaux procédés d'oxydation avancée .....	9
II.5.1.Les procédés d'oxydation chimique.....	9
II.5.2.Le Procédé Fenton .....	9
II.5.3.La péroxonation ( $H_2O_2/O_3$ ) .....	9
II.5.4.La photolyse direct .....	10
II.5.5.La sonolyse.....	10
II.5.6.Les procédés électrochimiques.....	11
II.5.7.La photocatalyse hétérogène .....	11
III. Procédé sol gel. ....	14
III.1.Introduction .....	14
III.2.La méthode sol gel.....	15
III.3.Les étapes de préparation sol gel .....	17
III.4.Les voies de synthèse .....	19
III.5.Les avantages de ce procédé.....	19
Chapitre II : Partie expérimentale.....	21
I. Produits chimiques utilisés.....	22
I. 1.Réactifs :.....	22
I.2.Polluant modèle : Colorant Réactive Black 5 (RB5) .....	23
I.3.Synthèse des photocatalyseurs : .....	24
II. Dispositif et protocole expérimental : .....	24
II. 1.Montage utilisé pour les procédés photolytiques.....	24

II.2. Techniques d'analyse :	26
II.2.1. Spectrophotométrie UV/visible	26
II.2.2. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	27
II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX) :	28
II.2.4. Microscope électronique à balayage (MEB/EDX)	29
II.3. Matériels utilisés :	29
II.3.1. pH mètre :	29
II.3.2. La centrifugeuse	30
Chapitre III : Résultats et discussions	31
I. Caractérisation des photocatalyseurs synthétisés	32
I.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX) :	32
I.2. Spectroscopie Infrarouge (IR) :	33
I.3. Caractérisation par MEB-EDX	35
I.4. Détermination du point zéro charge (Pzc) de TCOeau et TCOpro	38
II. Etude de l'activité photocatalytique des oxydes préparés :	40
II.1. Spectre UV-Visible du réactif black 5 (RB5)	40
II.2. La courbe d'étalonnage	40
II.3. Photolyse directe du RB5 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation	41
II.4. La photocatalyse du RB5	42
II.4.1. Influence de l'énergie des radiations :	42
II.4.2. Effet du pH initial	43
II.4.3. Effet de la concentration du photocatalyseur	45
III. Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique	48
Conclusion générale	52
Références bibliographiques	54

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Au 18<sup>ème</sup> siècle jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle, le monde a connu un grand changement dans le domaine de la production des biens matériels et des techniques des productions de ces derniers. Ce fut une véritable révolution qui d'une part répondit aux besoins de l'être humain et d'autre part réussit à mettre en place plusieurs industries tel que celle du textile, celle de la sidérurgie et celle des moyens de transports.

Cependant, et dépit de tout le succès que put connaître cette nouvelle activité, elle est aussi connue pour être un des facteurs majeurs de l'histoire de la pollution car elle provoque des risques environnementaux comme la contamination des compartiments des écosystèmes, eau, air, sol. C'est pourquoi, il est impératif de trouver des solutions quant aux traitements à appliquer pour limiter les dangers qui pourront affecter la santé humaine, les espèces aquatiques, la faune et la flore ainsi que la dégradation des milieux.

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement à la décontamination de l'eau qui est l'une des premières sources de vie<sup>1</sup> de chaque organisme. Nous évoquerons dans l'acheminement de notre travail, une des techniques qui épure l'eau et qui est la technique des procédés d'oxydation avancée. Cette dernière étant divisée en plusieurs catégories, nous en retiendrons celle qui sera le plus utilisée : la photocatalyse hétérogène.

Dans le but de la dégradation le colorant réactive black 5 (RB5) par les procédés d'oxydation avancée, une synthèse de deux photocatalyseurs a été établie dans le but de l'obtention de nouveaux matériaux nommés pérovskites et de formule générale  $ABO_3$ . Dans un premier lieu, la dégradation a été faite sous irradiations UV à une longueur d'onde égale à 254nm et dans un second lieu, un couplage(UV/TiCeO<sub>3</sub>) a permis de dégrader notre polluant. Nous avons aussi établi une étude concernant l'effet que peut avoir le pH ainsi que celui de la masse.

---

<sup>1</sup>« Et de l'eau, Nous avons fait toute chose vivante » (coran. 21, 30)

---

## **Introduction générale**

La synthèse des deux produits a été confirmée par des méthodes de caractérisations et qui sont l'infrarouge, la diffraction rayons x ainsi que le microscope électronique à balayage couplé à l'EDX.

La dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible afin de voir la diminution de l'absorbance en fonction du temps.

Notre travail est divisé en trois parties, la partie une est consacrée à une recherche bibliographique, la partie deux est attribuée aux dispositifs expérimentales, aux techniques de caractérisations ainsi qu'aux matériels utilisés et pour finir la partie trois qui contient les résultats obtenus ainsi que les discussions suivie d'une conclusion générale du travail effectué.

# *Recherche bibliographique*

### I. Pollution de l'eau par les colorants

L'eau qui est une source de vie sur terre est considérée comme étant un élément vital, elle est menacée par divers polluants provenant principalement des activités humaines.

Il est difficile de définir ce qu'est un polluant mais retenons cependant que ce dernier est une espèce d'origine naturelle ou anthropique présente dans l'environnement en une quantité suffisante provoquant de graves dégâts et des effets indésirables sur les écosystèmes et la santé humaine[1].

Il est important de noter que différentes sortes de composés indésirables qui se répartissent en plusieurs classes peuvent causer des nuisances et des effets néfastes sur les eaux tel que les pesticides, les métaux, les hydrocarbures, les composés du soufre, le 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényle)-éthane qui a été interdit d'utilisation sans oublier les colorants qui envahissent notre quotidien et auxquels, on s'intéresse plus particulièrement dans ce mémoire. Nous vivons dans un monde où tout est coloré : nos vêtements, nos aliments, nos produits, notre environnement. L'être humain vit dans un monde colorer.

Ces colorants sont de plus en plus des couleurs combinées, faciles à synthétiser ainsi il existe de grande variété de couleurs comparées aux colorants naturels et sont rapides à produire[2].

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un capital de la chimie moderne et dont les structures des colorants de synthèse sont diverses. Les industries textiles utilisent principalement des produits chimiques nuisibles pour la santé comme le colorant azoïque cancérigène engendrant des irritations de la peau, des réactions allergiques, production de l'eczéma et de l'asthme sur ainsi qu'une pollution des eaux et des nappes phréatiques. Le colorant sur lequel nous allons travailler est un colorant azoïque nommé réactif black five. Ces derniers sont les plus utilisés, dans une moyenne de 60 à 70 % sont instables mais relativement biodégradables. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée entre 800 000 t.an<sup>-1</sup> [2].

Il existe deux grandes familles de colorants :



- Les colorants naturels extraits de matière minérale ou organique.
- Les colorants issus de la synthèse chimique.

Mais les colorants les plus rencontrés dans l'industrie sont les colorants synthétisés, ils sont appliqués à différentes méthodes telle que le papier, cuivre, plastique[3].



**Figure 1 :** Les principaux colorants les plus rencontrés

Tous ces composés proviennent des rejets industriels. Une étude dans certains lacs Américains a démontré que la période de l'accumulation de certains polluants dans l'environnement était en relation avec la période de production industrielle. Les colorants peuvent donc contaminer plusieurs compartiments à la fois et seront transformés dans un autre milieu. C'est une pollution diffuse [1].

L'eau a un rôle dans le déplacement des éléments minéraux ou organiques. Les trois processus de ruissellement, d'évaporation et d'infiltration des eaux exercent une fonction sur le déplacement des éléments, par exemple concernant l'évaporation : le processus qui s'y produit fera en sorte que l'eau soit évaporée directement ou adsorbée par les plantes. Elle sera libérée dans l'atmosphère par transpiration, quant au mercure (exemple) qui est un composé très volatil ; il pourra être libéré dans l'atmosphère et contaminé ainsi l'air. Concernant l'infiltration, l'eau polluée en surface va s'infiltrer dans le sol et descendre jusqu'aux eaux souterraines ce qui causera leur contamination [1].

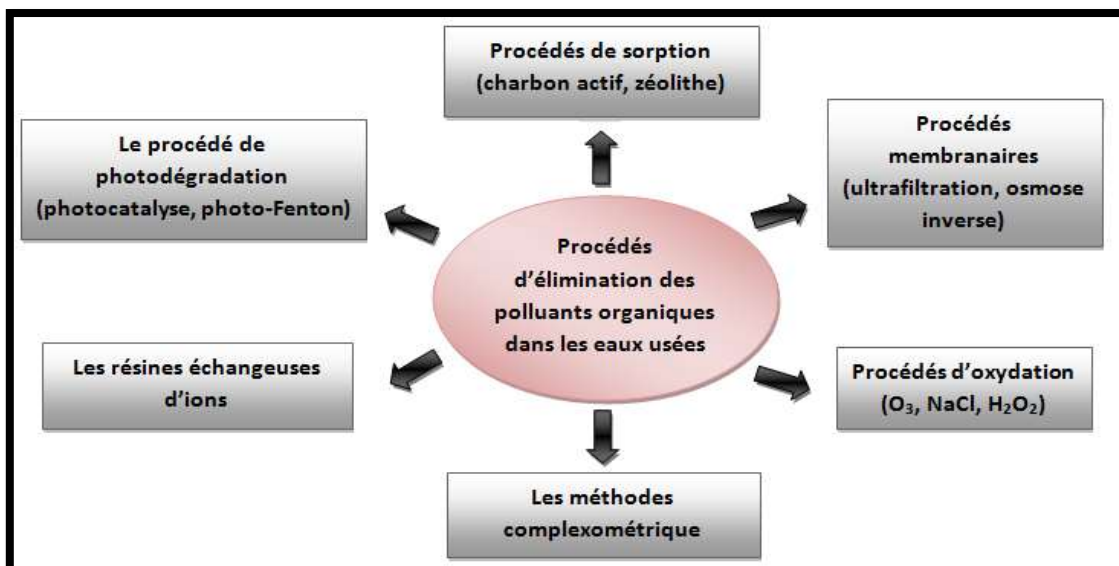
## II. Aperçu général sur les procédés d'oxydation avancée

### II.1.Introduction

L'industrie est devenue une source de pollution et d'apparition de polluants très néfastes qui ont un effet nocif sur la santé publique, sur les micro-organismes aquatiques, sur les espèces vivantes et bien d'autres dangers, parmi les plus connus, on peut citer les polychloro bisphényle, les hydrocarbures, les pesticides, les dioxines, les solvants chlorés, les dérivés du benzène ou encore les médicaments, des engrais utilisés en agriculture, des métaux lourds et les colorants ceci surtout après la révolution industrielle. Ces différentes sortes de polluants endommagent la qualité de l'eau surtout après leur écoulement dans les eaux de surfaces sous l'effet du ruissellement et leur infiltration dans les nappes souterraines, ils touchent plusieurs autres ressources naturelles [1].

Les plus connus pour leur forte toxicité sont les polluants organiques persistants, qui sont rejetés dans l'environnement jusqu'à l'affecter. Ils ont aussi pour conséquences des répercussions assez graves sur la santé humaine et de manière irréversible. Il est donc important, voire même impératif de combattre toute forme de pollution.

Comme les composés organiques persistants sont devenus aussi une source de contamination des eaux, il est nécessaire donc de lutter contre ces derniers par différentes méthodes[4].



**Figure 2 :** Différents procédés utilisés dans Les traitements des eaux usées

## II.2. Définition des procédés d'oxydation avancée

Il fallait développer différentes méthodes de traitements des eaux ;

c'est ainsi qu'apparurent les procédés d'oxydation avancée (les POA). Ils existent depuis des décennies et ont été défini par Glaze en 1987 comme étant des procédés de traitements d'eau fonctionnant à température ambiante pour former des oxydants puissants, tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ )[5].

Jusqu'à maintenant cette technique ne cesse de nous prouver sa forte efficacité car, elle est un moyen de traitement non-couteux qui peut éliminer des polluants dont le traitement est assez difficile tel que les polluants récalcitrants ou réfractaires.

Ce processus a été développé dans le domaine d'application des effluents gazeux et aqueux.

Ce type de procédé est une alternative très intéressante qui consiste à faire appel à des radicaux libres tels que les  $\text{O}_2^\bullet$ , les  $\text{HO}_2^\bullet$  et plus particulièrement les radicaux hydroxyles qui sont des radicaux très puissants, très efficaces dans la dépollution de l'eau vu les nombreuses avantages qu'ils représentent, ils sont non-sélectifs, les  $\text{HO}^\bullet$  ont un potentiel d'oxydation très élevé, ils n'introduisent pas de pollution secondaires, ne sont pas toxiques, simples à manipuler, ils ne sont pas corrosifs pour les équipements et sont rentables. Les  $\text{OH}^\bullet$  sont très actifs et agissent rapidement sur les polluants[6].

Les procédés d'oxydation avancée sont classés en cinq catégories :

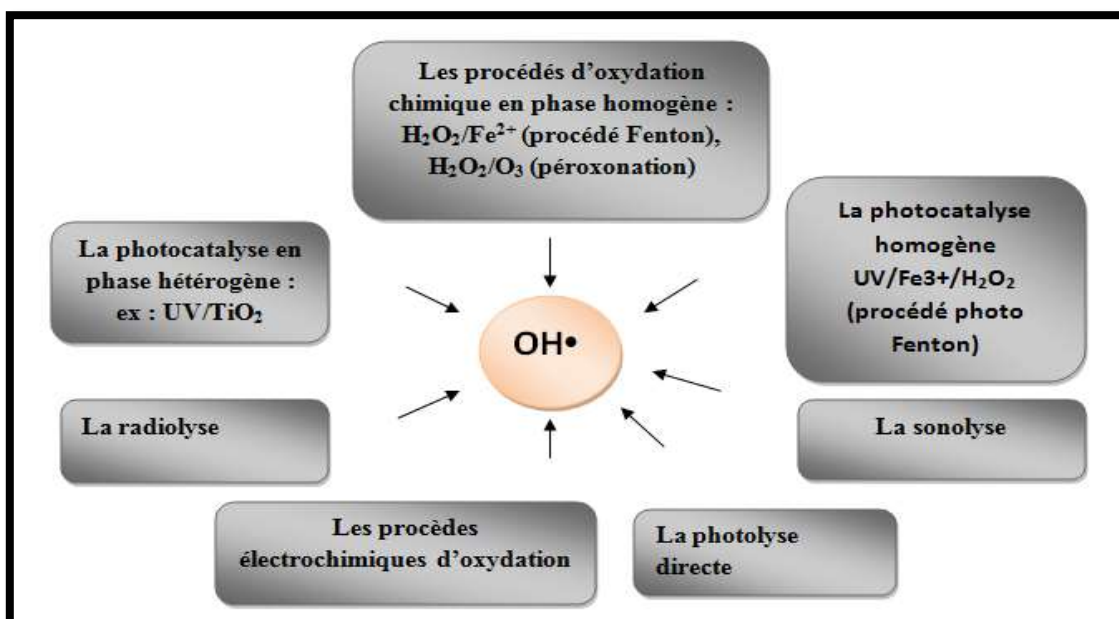


Figure 3 : Les différentes catégories de POA

### II.3. Avantages et inconvénients des POA

Les POA ont pour but la minéralisation du polluant afin d'avoir comme produit final CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et des ions inorganiques. Ces techniques présentent beaucoup d'avantages notamment certains inconvénients qui sont cités dans le tableau ci-dessous.

Ce procédé a plusieurs avantages et aussi certains inconvénients[4, 7].

**Tableau 1 : Avantages et inconvénients de POA**

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- La production d'un grand nombre de radicaux libres, très réactifs.</li> <li>- Permettre de transformer les polluants réfractaires en polluants biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes biologiques moins coûteuses.</li> <li>- Pas ou peu de produits chimiques utilisés.</li> <li>- Une minéralisation complète des polluants organiques, en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.</li> <li>- Besoin en énergie assez faible par rapport à d'autres méthodes.</li> <li>- Pas la production de boues.</li> <li>- ils évitent l'emploi d'oxydant puissant qui peut avoir des effets néfastes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédés parfois coûteux.</li> <li>- La production d'intermédiaires qui sont parfois toxiques.</li> <li>- L'efficacité dans certains procédés dépend du pH.</li> <li>- Contraintes techniques.</li> </ul>

### II.4. Les radicaux hydroxyles

Son potentiel d'oxydation est de 2.7 v/ENH c'est pour cela qu'il est capable d'oxyder des composés organiques à une vitesse de 10<sup>9</sup> m s<sup>-1</sup>. Le radical OH<sup>•</sup> réagit plus rapidement avec des composés insaturés qu'avec des composés aliphatiques, sa vitesse de réaction avec les aromatiques porteurs de groupements activant est plus élevée qu'avec ceux porteurs de

groupements désactivant avec un temps de demi-vie inférieure à 70 nanosecondes dans l'eau [5]. Le radical  $\text{OH}^\bullet$  présente de nombreux avantages :

- ✓ Un caractère fortement polaire.
- ✓ Peu sélectif.
- ✓ Un fort pouvoir oxydant classé après le fluor.

## II.5. Les principaux procédés d'oxydation avancée

### II.5.1. Les procédés d'oxydation chimique

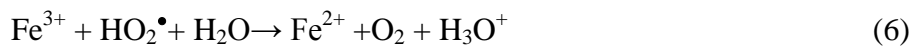
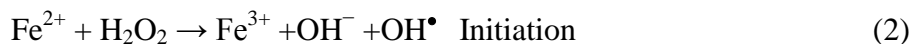
Pour les procédés d'oxydation chimique, c'est soit le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  qui utilise donc le réactif de Fenton  $\text{Fe(III)}$  soit le deuxième procédé et qui est le  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ .

### II.5.2. Le Procédé Fenton

Le réactif fenton est parmi les systèmes d'oxydation radicalaire les plus connus. Il est ainsi défini comme une technique consistant à initier des réactions de décomposition de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  par des sels métalliques (métaux de transitions) afin de produire des espèces radicalaires  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$  qui sont très réactifs [8].

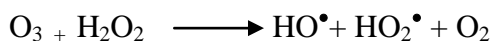


La décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les ions ferreux est une réaction de type radicalaire selon les réactions suivantes [9].



### II.5.3. La péroxonation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ )

(7)



Ce procédé est efficace grâce aux radicaux hydroxyles, mais leur formation est lente. Il est limité par la vitesse de réaction entre  $\text{O}_3$  et  $\text{HO}_2^\bullet$ .

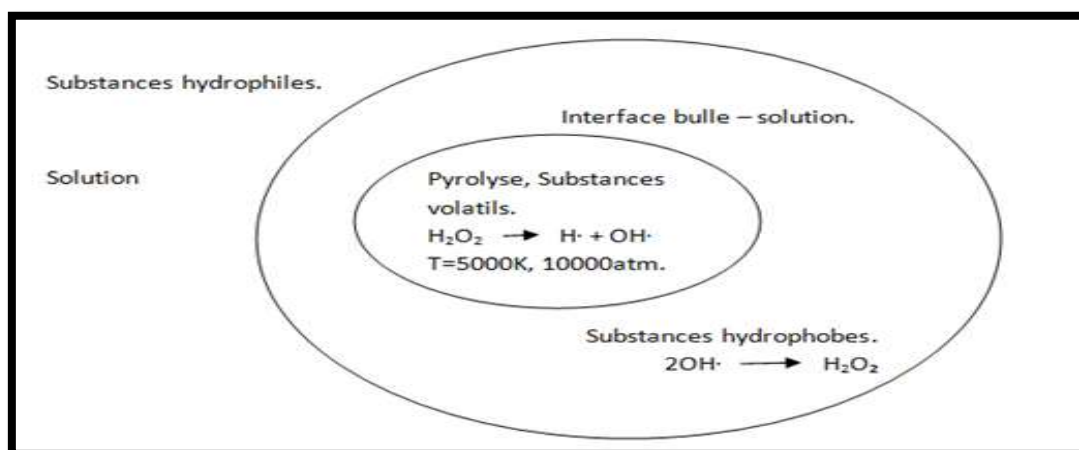
**II.5.4. La photolyse direct**

Les substrats absorbent de la lumière donc cela nécessite que ces derniers aient une forte absorption de la lumière d'excitation c'est pourquoi, les photons auront une grande énergie et se formeront en même temps des entités actives. Ceux sont des procédés photochimiques et les lampes utilisées qui sont généralement des lampes à vapeur de mercure [10].

Dans ce procédé qui est presque voisin à celui cité ci-dessus, une irradiation UV est ajoutée pour augmenter le taux de radicaux hydroxyles car cette dernière va non seulement augmenter la décomposition du peroxyde d'hydrogène mais aussi l'activité du catalyseur[10].

**II.5.5.La sonolyse**

La sonolyse est une méthode utilisée pour les systèmes aquatiques contenant des composés aromatiques et hydrocarbures halogénés [5]. Il s'agit d'un dispositif capable de transformer l'énergie chimique en une vibration induit par les ultrasons et qui sont à l'origine des applications dans le domaine de traitement des eaux s'expliquent par le phénomène de cavitation ultrason.



**Figure 4 :** Zone de dégradation des polluants organiques par US

### II.5.6. Les procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques font partis aussi des POA ; leurs voies de production des radicaux hydroxyles se font soit par oxydation de l'eau à la surface de l'anode ou soit via le réactif de Fenton. Les matériaux utilisés dans cette méthode sont généralement ceux possédant de fortes surtension aux dégagements d'oxygène comme le dioxyde de d'étain, le platine ou bien le nouveau matériau qui est apparu récemment et qui le diamant dopé au bore (BDD)[7, 11].

### II.5.7. La photocatalyse hétérogène

Elle consiste en l'irradiation d'un semi-conducteur afin de convertir l'énergie des photons en énergie chimique. Les photocatalyseurs les plus utilisés sont les oxydes de métaux comme le TiO<sub>2</sub>, ZnO et CeO<sub>2</sub>[12].

**Tableau 2 :** Les semi-conducteurs les plus utilisés et leur bands de gap[12].

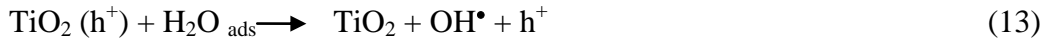
Semi-conducteur	La largeur de la band interdite : l'énergie de gap (eV)
TiO <sub>2</sub>	3.2
ZnO	3.2
WO <sub>3</sub>	2.6
CdS	2.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1
CdSe	1.7

Jusqu'à maintenant, le TiO<sub>2</sub> reste le photocatalyseur le plus utilisé car il présente beaucoup d'avantages. Il n'est pas couteux tout en ayant une faible énergie d'activation (E<sub>g</sub>=3,2) disponible, il est non-toxique et stable.

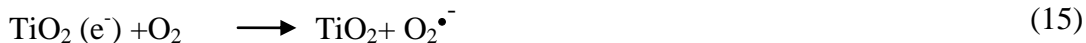
Ce semi-conducteur absorbe les photons d'énergie provenant du rayonnement UV ainsi les électrons sont excités et vont passer de la bande de valence vers la bande conduction, des paires d'électrons/trous se forment, les trous notés h<sup>+</sup> ce qui va donner lieu à des réactions d'oxydo-réductions.



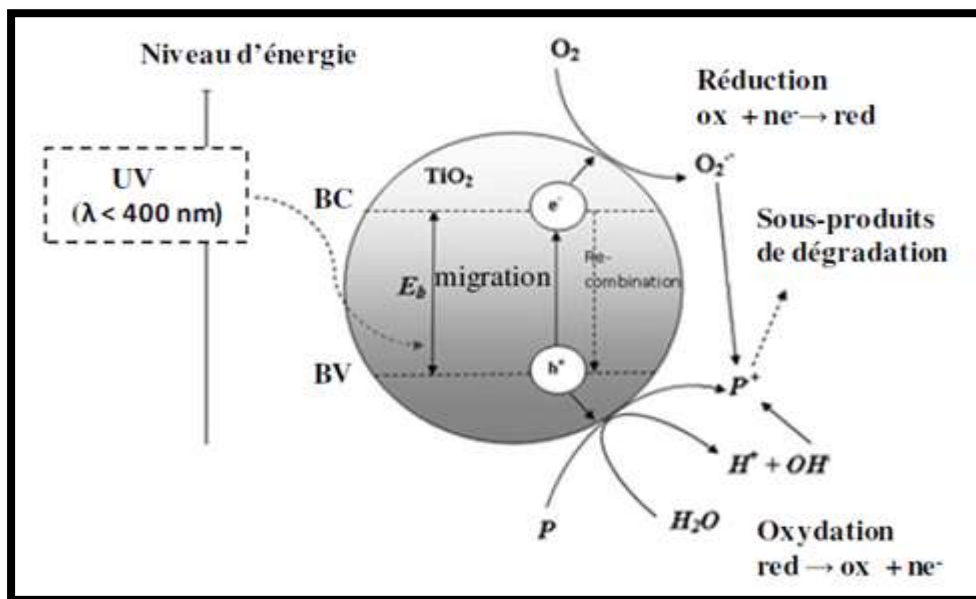
Les paires électrons-trous réagissent avec d'autres espèces présentes sur la surface du catalyseur pour conduire à la formation de radicaux libres capables de dégrader les polluants organiques :



Les électrons libres réagissent avec l'oxygène dissous pour former des radicaux tel que l'ion superoxyde ou l'hydroperoxyde qui pourra mener à la formation du peroxyde d'hydrogène et qui lui aussi génèrent des radicaux hydroxyles [6].



Ainsi ces radicaux formés vont permettre de dégrader les polluants organiques réfractaires adsorbés à la surface du catalyseur.



**Figure 5 :** Mécanisme de dégradation photocatalytique [13]

Cependant plusieurs paramètres agissent sur la photocatalyse hétérogène, quelques-uns seront cités ci-dessous :



**Effets influençant la photocatalyse hétérogène****a. Effet du pH**

Le pH pour lequel la charge de surface est nulle est appelé  $pH_{PZC}$ , ce qui signifie : point zéro charge et qui est un paramètre essentiel déterminant la charge de surface d'un photocatalyseur. Par exemple pour le  $TiO_2$  ce point est situé dans une gamme de pH de 6 à 6.5 [14]. Quand, le pH de la solution est supérieur au  $pH_{PZC}$ , le  $TiO_2$  aura tendance à adsorber les polluants chargés positivement par contre quand le pH est inférieur au  $pH_{PZC}$ , le  $TiO_2$  aura tendance à adsorber les polluants chargés négativement[15].

Le pH de la solution modifie la charge de surface du semi-conducteur, ce qui influe sur la dégradation des polluants. Selon la charge de surface du photocatalyseur et la charge du polluant, ils se créent des forces de répulsions ou d'attractions entre les deux[16, 17].

**b. Effet des agents oxydants**

L'oxygène peut jouer un grand rôle dans le piégeage des électrons, quant à sa présence et sa quantité restent des paramètres essentiels dans la photocatalyse. En effet ce piégeage des électrons évite la recombinaison des paires  $e^-/h^+$ . Comme c'est le cas de  $H_2O_2$  et de  $S_2O_8^{2-}$  qui sont très bénéfiques pour la photoxydation [18-20].

Ces deux oxydants jouent un rôle assez important car leurs radicaux intermédiaires et qui sont  $OH^\bullet$  et  $SO_4^{\bullet-}$  exercent une double fonction, en même temps. C'est des oxydants forts, en même temps ils inhibent la recombinaison des paires  $e^-/h^+$ [21].

Donc en l'absence des accepteurs et des donneurs d'électrons, la recombinaison peut avoir lieu et limiter donc le rendement quantique [22].

**c. Effet de la masse du photocatalyseur**

En ce qui concerne l'utilisation du photocatalyseur, il y a une limite de concentration à ne pas dépasser afin de dégrader notre polluant, au-dessus de ce seuil, il risque d'y avoir une diminution du taux d'élimination de ce composé à dégrader [23-28].

Plus la quantité du photocatalyseur augmente, plus le nombre des sites actifs au niveau de sa surface sera important, ce qui augmentera la production des radicaux hydroxyles et superoxyde. Cependant, si cette quantité dépasse la valeur optimale, il y aura une mauvaise

absorption de la lumière à cause de l'agglomération des particules du catalyseur ce qui rend la surface indisponible[23, 26].

#### **d. Effet du dopage**

Le TiO<sub>2</sub> dopé est très avantageux dans la photodégradation des composés organiques dans les eaux usées vu que les dopants ont la possibilité d'éviter la recombinaison des paires e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>.

En utilisant un métal alcalin comme dopant par exemple, il y aura un transfert de charge à cause de la différence d'électronégativité entre le Ti et le M<sup>2+</sup>ce qui augmente l'activité photocatalytique aussi ces métaux alcalins peuvent aussi provoquer une déformation du réseau cristallin ce qui donne lieu à des défauts dans le cristal qui va aussi éviter la recombinaison et améliorer éventuellement l'activité photocatalytique [29].Cependant, il existe un optimum pour le dopant à ne pas dépasser et il varie d'un catalyseur à un autre [30].

Si cet optimum est dépassé, la surface spécifique du TiO<sub>2</sub> sera réduite, il y aura une mauvaise adsorption du réactif et une mauvaise absorption de la lumière [31].

#### **e. Effet de la structure cristalline**

Le rendement catalytique varie selon la structure cristalline mais il existe des structures cristallines qui ont une meilleure activité photocatalytique que d'autres, par exemple l'anatase est considéré comme ayant une meilleure activité photocatalytique que la rutile dont la recombinaison des paire e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> est plus rapide[14, 32].

##### **a. Procédé sol gel.**

###### **III.1. Introduction**

La méthode sol-gel (solution-gélification) connaît un essor important dans le domaine technologique, dans l'optique, l'électronique, les biomatériaux et la catalyse [33, 34], grâce à ce procédé, on peut élaborer plusieurs matériaux monolithes de verre ou céramiques, fibres, composites, gels poreux ou membranes, des matériaux originaux qui couvrent le domaine du verre aux polymères[35, 36].Le premier brevet sol-gel a été déposé par la société allemande Schott Glaswerke en 1939 pour la réalisation des rétroviseurs[35].

« Conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide» C'est ainsi que la première description de la synthèse sol-gel a été établie par le chimiste français J.J Ebelmen en 1845[37, 38]. Le procédé Sol-Gel a aussi été défini comme suit, selon "Oak

Ridge National Laboratory" (ORNL) : «Le procédé Sol-Gel part d'une solution d'un matériau précurseur adéquat (sol) qui est alors gélifié (gel) puis finalement converti en un produit par traitement chimique ou thermique. »[39].

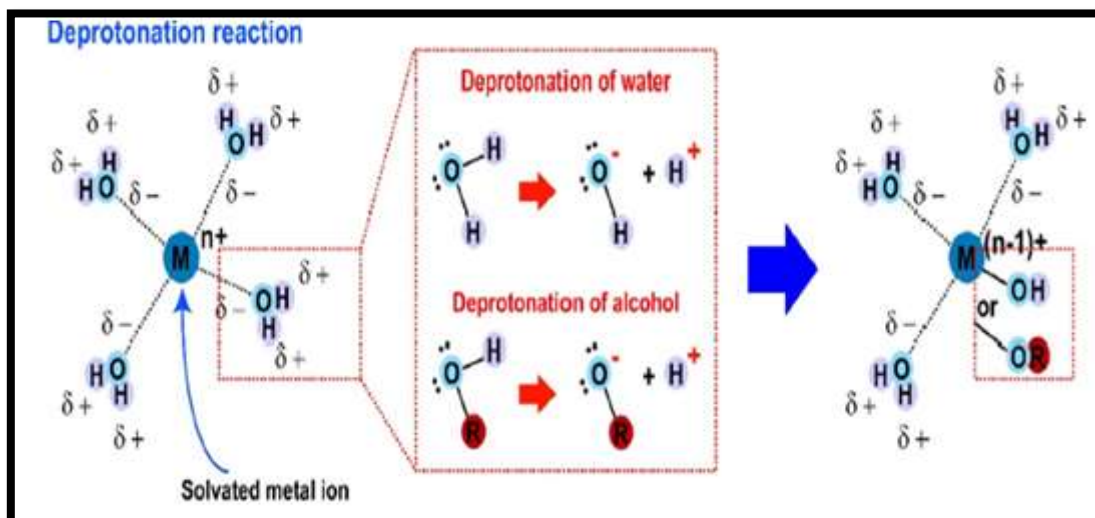
Cette technique permet l'élaboration de plusieurs oxydes à partir de précurseurs liquides qui se transforment en solide par des réactions chimiques généralement à basse température est c'est ainsi que le terme «chimie douce » le lui a été attribué[40].

Une autre définition a été établie à ce procédé et qui est la suivante « une voie colloïdale de synthèse de céramiques dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol ou un gel. »[41]

Les précurseurs , généralement utilisés dans cette méthode sont alcoxydes de métaux  $M(OR)_4$  dans ce cas le métal est entouré de 4 groupements OR ou le R représente un groupement alkyl simple (figure6) [35].

**III.2. La méthode sol gel**

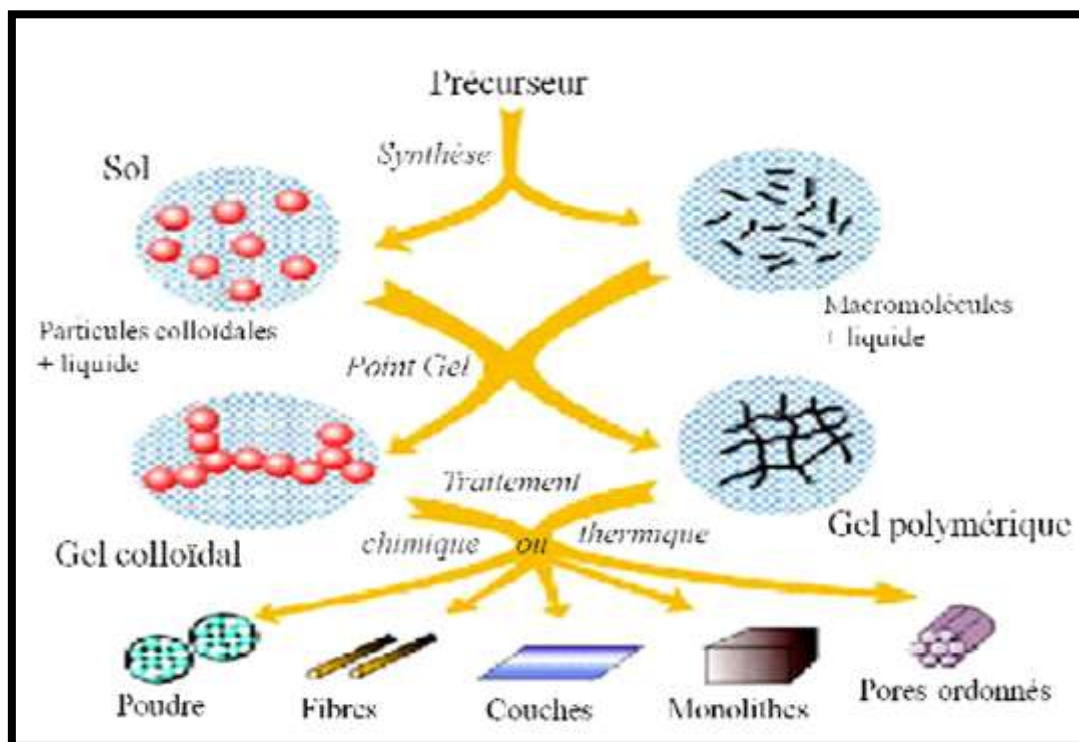
Le procédé sol gel est une méthode chimique qui consiste en la préparation des matériaux de types oxydes métalliques qui sont des nanomatériaux qui possèdent de nombreuses propriétés. La réaction de départ dans un procédé Sol-Gel est la dissolution des précurseurs soit des sels métalliques ou alcoxydes dans de l'alcool ou dans une solution aqueuse, les molécules de solvant comme par exemple  $H_2O$  ou  $R-OH$  sont transformés en ligands hydroxo ( $OH^-$ ) ou oxo ( $O^{2-}$ ) et qui conduisent par la suite à la formation d'hydroxydes métalliques comme le montre la figure 6 [42].



**Figure 6** : La dissolution des précurseurs dans de l'alcool ou dans l'eau [42]

Ce procédé est très intéressant pour former une suspension stable (sol) qui représenterait une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide, les particules colloïdales contiennent  $10^3$  à  $10^9$  atomes. Le Sol est obtenu par hydrolyse et condensation d'un précurseur.

Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification et vont opérer à la transformation d'un liquide visqueux en état gel. La condensation de leur particules conduit à des interactions assez fortes entre les espèces en suspension et le solvant pour donner un réseau solide tridimensionnel expansé au travers, du milieu liquide, il y aura ainsi, formation d'un matériau biphasé avec un solide enveloppant le solvant, le système est à l'état gel [36, 43, 44]. Ensuite et par évacuation des solvants, ces gel vont être transformés en matières sèche amorphe si bien qu'un aérogel sera obtenu ou un xérogel dans le cas d'une sous pression par évaporation. Le gel est ensuite séché puis recuit en atmosphère oxydant pour obtenir un matériau cristallisé comme représente la figure 7.



**Figure 7** : Les matériaux dérivés de procédé sol gel [36]

Actuellement, la formation de ces oxydes métalliques se fait beaucoup plus dans des milieux aqueux ceux, dans lesquels les sels inorganiques sont utilisés comme précurseurs,

cette méthode est plus favorable en raison du cout des sels métalliques qui est plus faible que les alcoxydes correspondant[40].

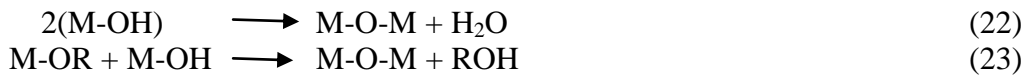
### III.3. Les étapes de préparation sol gel

Cette méthode consiste en la formation d'une solution stable, les réactions d'hydrolyse et de condensation nous permettent d'avoir une structure en trois dimensions et c'est là que se trouve le solvant initial. Ceux sont ces deux réactions sur lesquelles est basée cette technique[33]

Tout d'abord l'hydrolyse se produit soit par ajout de l'eau, soit par ajout d'un mélange d'alcool/ eau à la solution d'alcoxyde. Cette étape entraîne la formation d'un monomère et l'élimination du métal. La réaction peut être décrite comme suit :



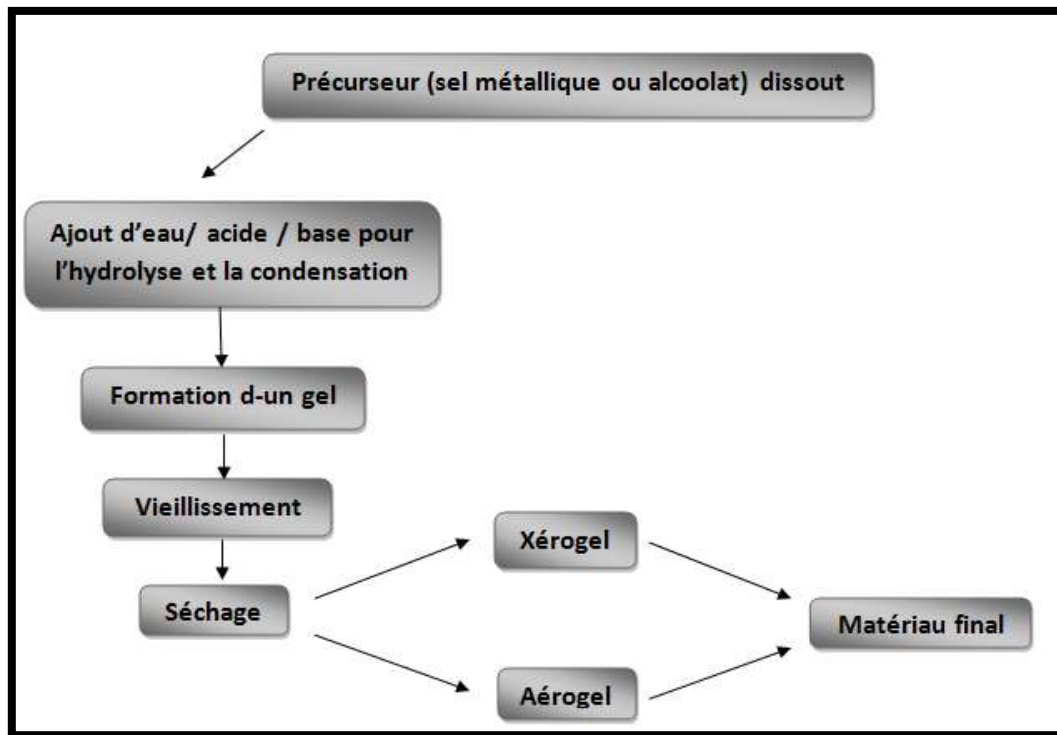
Dans la réaction de condensation , ils conduisent à la formation du réseau final de l'oxyde M-O-M. La condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau, on parle donc de l'oxolation, tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupements non-hydrolysés restants M-OR libèrent des groupements alcools, il s'agit donc de l'alcoxolation[33, 45].



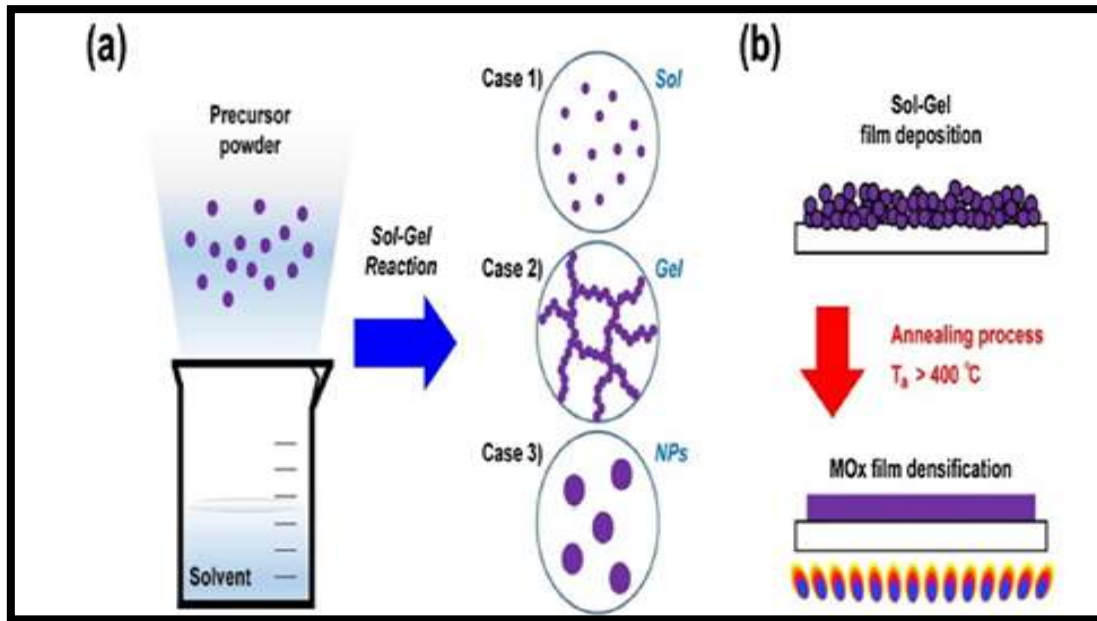
La **Figure 8** montre les différentes étapes d'un procédé Sol-gel. L'hydrolyse et la condensation sont les premières réactions qui se produisent, l'ajout de l'eau conduit à l'hydrolyse et les réactions de polymérisation, il y aura formation de polymère en solution ainsi la viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention du gel.

Ce dernier est sous forme d'un réseau tridimensionnel solide gonflé par le solvant. Au cours de la formation du gel, les réactions de condensation peuvent se poursuivre, ce qui peut augmenter le taux de réticulation de l'oxyde. Le gel vieillit par greffages successifs, son maillage devient plus dense. Afin d'éliminer les résidus organiques et de favoriser la stabilisation, le gel est ensuite séché puis calciné. Plusieurs méthodes de séchage sont utilisées, pour l'obtention d'un Xérogel qui durcit. Afin de protéger le réseau d'oxyde intact, il est possible d'utiliser un séchage au CO<sub>2</sub> supercritique qui donnera lieu à la formation d'un aérogel. Cette étape est difficile et plus coûteuse [44]. La formation de films de xérogels en

couches minces a été établie grâce à des techniques de spin-coating ou dip-coating. La génération de l'oxyde de type film xérogel se forme en déposant une solution de précurseur sol-gel sur des substrats et recuit thermiquement à des températures typiquement supérieures à 400 °C afin de compléter la réaction de condensation et d'éliminer le produit chimique[42, 46].



**Figure 8 :** Les différentes étapes d'une synthèse sol gel [36]



**Figure 9** :La Fabrication d'oxyde métallique sol-gel. (a) Des produits de réaction sol-gel d'oxydes métalliques en fonction de paramètres de réaction tels que température, pH et catalyseur. (b) Schéma de densification d'un MOx sol-gel [42]

#### III.4. Les voies de synthèse

La synthèse de sol gel peut être réalisée selon deux voies de synthèse: inorganique, et organométallique, selon la nature de précurseurs moléculaires utilisés.

**La voie inorganique** : l'utilisation d'un sel métallique tel que les nitrates, les sulfates, les chlorures ou la dissolution des acétates dans une solution aqueuse, par une simple variation du pH.

**La voie organométallique** : permet d'utiliser un alcoxyde métallique (ou alcoolate métallique), cette voie facilite le contrôle de la réaction, c'est la plus utilisée [47, 48]. Les alcoolates métalliques sont de type  $M(OR)_x$ , ou M est un métal, R groupe alkyl de formule  $C_nH_{2n+1}$ , X un halogène, Existent avec une grande pureté[49] .Dans la plupart les précurseurs sont solubles dans des solvants courants[50]. Le groupement alcoxyde stabilise le haut degré d'oxydation du métal car c'est un fort donneur d'électron  $\pi$ , l'utilisation des alcoolates affirme une meilleur pureté du produit final par rapport a d'autres sels métalliques.

#### III.5. Les avantages de ce procédé

Les avantages de ce procédé[35, 51]

- Le cout énergétique faible, permet d'élaborer des verres a basse température. Lors de l'avancement des réactions de polymérisation, la viscosité de système augmente progressivement, dont la viscosité est adapté a des opérations tel que le dépôt de film mince.
- Une homogénéité élevée du matériau.
- Une grande pureté.



# *Partie expérimentale*

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et environnement (LCIE), université de Tlemcen. Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux effectués ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

## I. Produits chimiques utilisés

### I. 1. Réactifs

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé quelques produits chimiques nécessaires à l'élaboration des manipulations ; ils sont donnés dans le Tableau 3 dans lequel on précise le nom du produit, sa formule brute ainsi que sa provenance. L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions et pour le rinçage de la verrerie admet un pH de 6,0 et une conductivité électrique de 6,0 $\mu$ s/cm.

**Tableau 3** : Produits utilisés et leurs formules brutes.

Produit	Formule brute	Fournisseur
Acide citrique monohydrate	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Fluka
Acide sulfurique (98%)	$H_2SO_4$	Fluka
Acide chlorhydrique	HCl	Fluka
Hydroxyde de sodium	NaOH	Fluka
Isopropoxide de titane (IV)	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	Sigma-Aldrich
Nitrate de cérium (III) hexahydraté	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich
Propan-2-ol	$C_3H_8O$	Sigma-Aldrich
Réactive Black 5	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	Sigma-Aldrich

**I.2. Polluant modèle : Colorant Réactive Black 5 (RB5)**

Le réactif Black 5 est un colorant acide synthétique et anionique, très utilisé dans l'industrie textile, il fait parti de la catégorie des colorants azoïques qui sont des composés aromatiques avec une ou plusieurs liaisons -N=N- responsables de la couleur de ce dernier [52,53].

Les colorants sont généralement des polluants récalcitrants et résistent à l'oxydation. Les traitements classiques tels que la coagulation, la floculation et le traitement biologique trouvent souvent des difficultés alors que les procédés d'oxydation avancés ont pris un chemin dans la dégradation des effluents dans les eaux contaminées [53]

**Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de RB5**

<b>Formule brute</b>	<b>C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>19</sub>S<sub>6</sub></b>
<b>Formule développée du colorant</b>	
<b>Numéro de CAS</b>	17095-24-8
<b>Nom systématique d'après IUPAC</b>	4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[(E)-[4-(2-sulfonatooxyethylsulfonyl)phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulfonate
<b>Synonymes</b>	Remozol Black 5, Remozol Black B ; Diumir Black B, Cavalite Black B.
<b>Aspect physique</b>	Poudre noire
<b>Classe chimique</b>	Colorant Diazoïque
<b>Masse Molaire</b>	M= 991,82 g/mol
<b>Température de fusion</b>	>300 °C

### **I.3.Synthèse des photocatalyseurs :**

Dans ce présent travail, nous allons préparer deux photocatalyseurs par la méthode Sol-Gel en changeant le solvant, l'un dans l'eau (nommé TCOeau) et l'autre dans l'isopropanol (nommé TCOpro).

#### **a. Synthèse des deux photocatalyseurs TCOeau et TCOpro:**

Les composés de références utilisés dans cette méthode sont l'isopropoxide de titane (IV) ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) et le nitrate du Cérium hexahydraté ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dissous dans un solvant (dans notre cas, soit l'eau, soit l'isopropanol), avec l'agent de complexation acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Dans un erlenmeyer, on prend 1.08g de  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (0.002mol) dissous dans 12.5ml de solvant, on ajoute 0.76mL de  $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$  (0.002mol). Puis on ajoute 1.57g de ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (0.007mol). Le mélange est chauffé à 80 °C sous agitation pendant 6 heures, ce qui conduit à la formation d'un gel (dans le cas, le solvant est l'eau, on ne chauffe pas le mélange, et l'agitation se fait sous la température ambiante)

Le gel formé est séché dans l'étuve pendant 24h à une température de 100°C, ensuite le sol est broyé pour obtenir une poudre qui va finalement calciné sous températures de 1000°C.

## **I. Dispositif et protocole expérimental :**

### **II.1.Montage utilisé pour les procédés photolytiques**

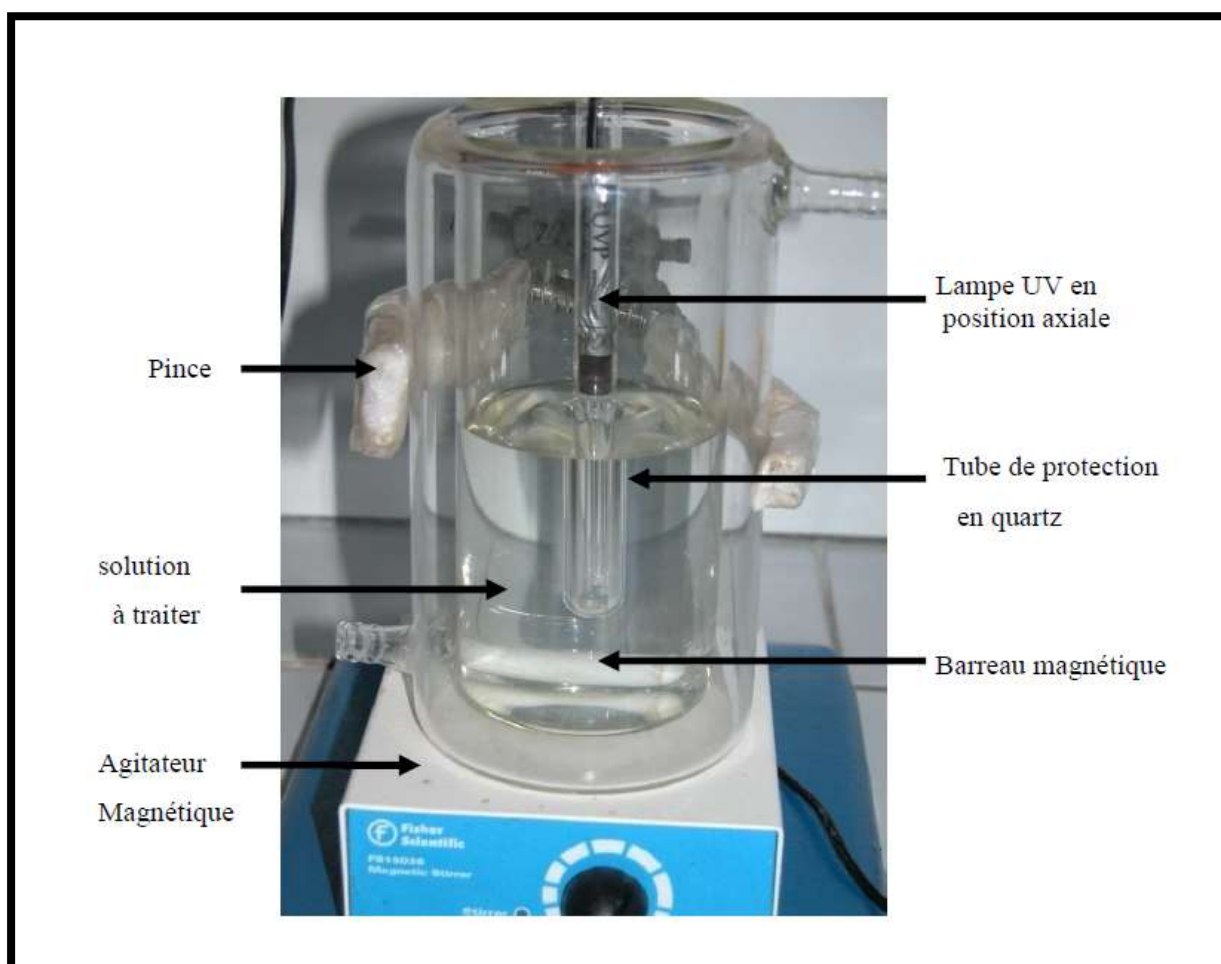
#### **a-Réacteur photochimique**

Dans le montage expérimental schématisé sur la **Figure 10**, toutes les expériences de la photodégradation du RB5 ont été effectuées dans un réacteur en verre borosilicaté à double parois afin de maintenir la température constante, ce réacteur a été fabriqué par SOMIVER traitant à un volume 500 mL. Le réacteur a été couvert d'un film d'aluminium ainsi le manipulateur sera protégé tout au long de l'analyse du rayonnement UV provenant de la lampe aussi pour avoir un maximum de rayonnement dans la solution, le port de lunettes anti-UV est obligatoire. Le système est maintenu sous agitation magnétique modérée durant tout le procédé catalytique afin d'assurer son homogénéité. Les échantillons ont été périodiquement prélevés pour analyse. Dans le cas de dégradation photocatalytique hétérogène, les échantillons prélevés subissent une centrifugation (5000 tours/mn pendant 20 minutes) pour séparer les particules du photocatalyseur de la solution.

### b-Lampe UV utilisée

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon provenant de chez Pen-Ray LAMPS GROUP, opérant à une puissance de 25W et protégée dans un tube en quartz SUPRACIL. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur d'onde principale d'émission de la lampe est de 254 nm (**Figure 11**).



**Figure 10** : Réacteur utilisé dans les dégradations photochimique



**Figure 11** : Lampe UVP crayon provient de chez Pen-Ray LAMPS GROUP

## **II.2. Techniques d'analyse**

### **II.2.1 Spectrophotométrie UV/visible**

La spectrophotométrie UV/visible nous permet d'identifier notre composé ainsi que de déterminer sa concentration. Cette technique d'analyse permet de connaître la longueur d'onde maximale d'absorption de l'échantillon qui est une caractéristique de la molécule, cette absorption est assurée par un groupement chromophore qui à cette longueur d'onde absorbe des photons.

Il existe un domaine de linéarité dans lequel la relation entre l'absorbance et la concentration peut être décrite par la loi de Beer-Lambert. Ainsi les concentrations sont déterminées.

$$A = \epsilon cl$$

**A**: Absorbance

**$\epsilon$** : Coefficient d'extinction molaire spécifique ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

**C**: La concentration du soluté (mol/l)

**l**: Epaisseur de la cellule optique (cm)

Chaque mesure a été effectuée grâce au spectrophotomètre Optizen pop à faisceau unique avec une précision  $< \pm 0.5\text{nm}$  et comme source de lumière le tungstène-halogène ainsi qu'une lampe de deutérium.



**Figure 12** : Un spectrophotomètre UV-Visible –Optizen–

### **II.2.2 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Afin de déterminer la composition de nos deux photocatalyseurs, une analyse infrarouge est indispensable, cette analyse nous permet de déterminer les groupements fonctionnels constituant la molécule.

En absorbant de la lumière infrarouge, la molécule est excitée, par la suite un phénomène de vibration des liaisons à une fréquence bien déterminée se produit et qui peut correspondre à une vibration d'élongation ou une vibration de déformation.



**Figure 13** : Spectrophotomètre infrarouge IRTF –Perkin-Elmer-

### **II.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse de diffraction des rayons x est une technique permettant d'étudier principalement le caractère cristallin d'un matériau, donnant aussi des informations sur les structures, les phases, la présence d'impuretés, la composition chimique, les orientations, la taille des grains, ainsi des informations sur le groupe d'espace, la dimension de la maille. C'est une analyse qualitative et quantitative. Le principe étant d'envoyer des faisceaux de rayons X sur un échantillon, ces faisceaux vont par la suite diffractés et interfèrent entre eux produisant un signal qui sera collecté par le détecteur. Cette technique a un champ d'application très large et dans plusieurs domaines tel que la métallurgie, elle sert aussi à différencier entre les composés ayant la même formule brute.

L'appareil utilisé (Rigaku Miniflex 600) comporte un générateur à haute tension, il fonctionne à 600W. Le logiciel d'analyse est le Miniflex Guidance et le logiciel de traitement est le PDXL2.





**Figure 14 :** Appareil DRX -Rigaku Miniflex 600-

#### **II.2.4. Microscope électronique à balayage (MEB/EDX)**

Le microscope électronique à balayage est un appareil utilisant un faisceau d'électrons afin de créer une image à trois dimensions qui donne ensuite des informations sur la morphologie ainsi que la composition. Le principe étant le suivant, un faisceau d'électrons est émis par un canon d'électrons, ce dernier va interagir avec l'échantillon afin de créer des électrons secondaires de plus faible énergie. Un détecteur est conçu spécialement pour les détecter et les convertir en un signal électrique. Un système de visualisation dans ce cas va permettre de construire une image à partir de l'ensemble des signaux reçus [54]. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné.

Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX de marque HITACHI-TM1000

### **II.3. Matériels utilisés**

#### **II.3.1 pH mètre**

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre de marque ADWA AD1030 muni d'une électrode combinée. L'étalonnage de l'appareil a été effectué grâce à des solutions tampons commerciaux de KCl.

Les pH étudiés sont : 4, 6, 10 et 12.

Afin d'ajuster le pH de la solution, les solutions utilisées sont :

- Une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  1M.
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 3M.

### **II.3.2. La centrifugeuse**

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type SIGMA 1-6 P pour assurer la séparation de la solution hétérogène, la solution de black five et photocatalyseurs avant de faire les analyses au spectrophotomètre UV/Vis.



**Figure 15** : Centrifugeuse SIGMA 1-6 P

## *Résultats et discussions*

Avant de présenter les résultats de la photodégradation du colorant RB5, nous présenterons les résultats de la caractérisation des différents photocatalyseurs préparés.

## I. Caractérisation des photocatalyseurs synthétisés

### I.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX) :

La structure cristalline des poudres synthétisées a été caractérisée par diffraction des rayons X, la **Figure 16** représente la superposition des deux diffractogrammes, la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont relativement bien cristallisés.

L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards)[55]. Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel X'PERT HighScore (Version 3.0) qui permet de déterminer les positions angulaires et les largeurs à mi-hauteur.

La caractérisation selon la diffraction des Rayons X nous a donné les types des phases préparés. A partir du dépouillement des diagrammes DRX, nous avons élaboré :

- pour le matériau préparé dans l'eau (TCO<sub>eau</sub>) : conformément à la base **JCPDS01-070-3939**, nous avons une phase orthorhombique primitive (P) de groupe d'espace Pmmm de formule générale **TiCe<sub>0.667</sub>O<sub>3</sub>** et les paramètres de la maille sont : avec  $a=3.795\text{Å}$ ,  $b=8.057\text{Å}$ ,  $c=7.632\text{Å}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , et avec un volume de maille  $V=110.237\text{Å}^3$ .
- pour le matériau préparé dans l'isopropanol (TCO<sub>pro</sub>) : conformément à la base **JCPDS01-082-3492**, nous avons une phase monoclinique de groupe d'espace C12/m1, de formule générale **Ti<sub>2</sub>Ce<sub>0.975</sub>O<sub>6</sub>** et les paramètres de la maille sont : avec  $a=9.778\text{Å}$ ,  $b=3.732\text{Å}$ ,  $c=6.847\text{Å}$  et  $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta=120^\circ$  et avec un volume de maille  $V=218.123\text{Å}^3$ .

Dans les deux diffractogrammes, nous trouvons aussi les pics caractérisant la présence des deux oxydes CeO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> (rutile) (Voir annexe 1)

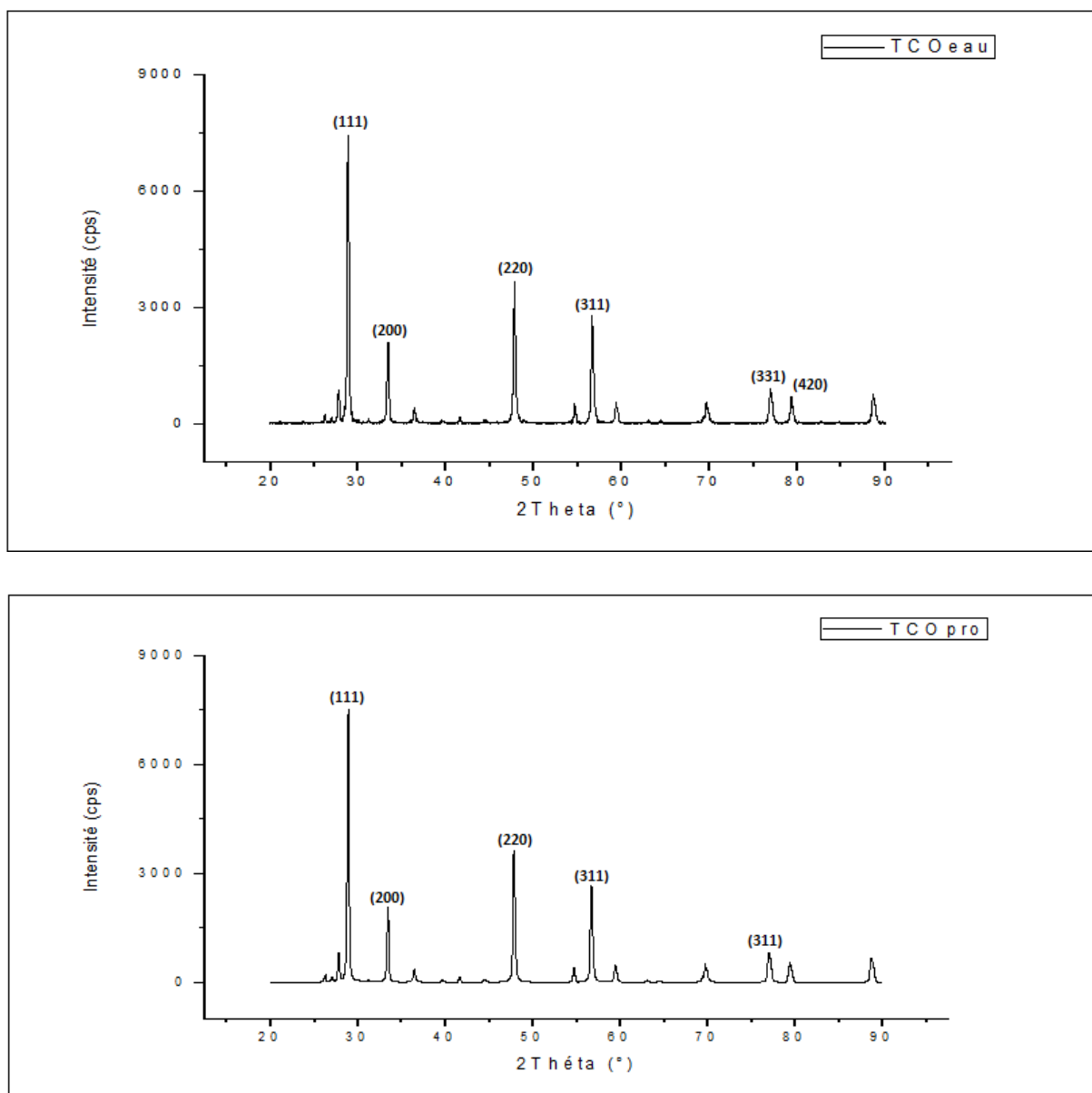
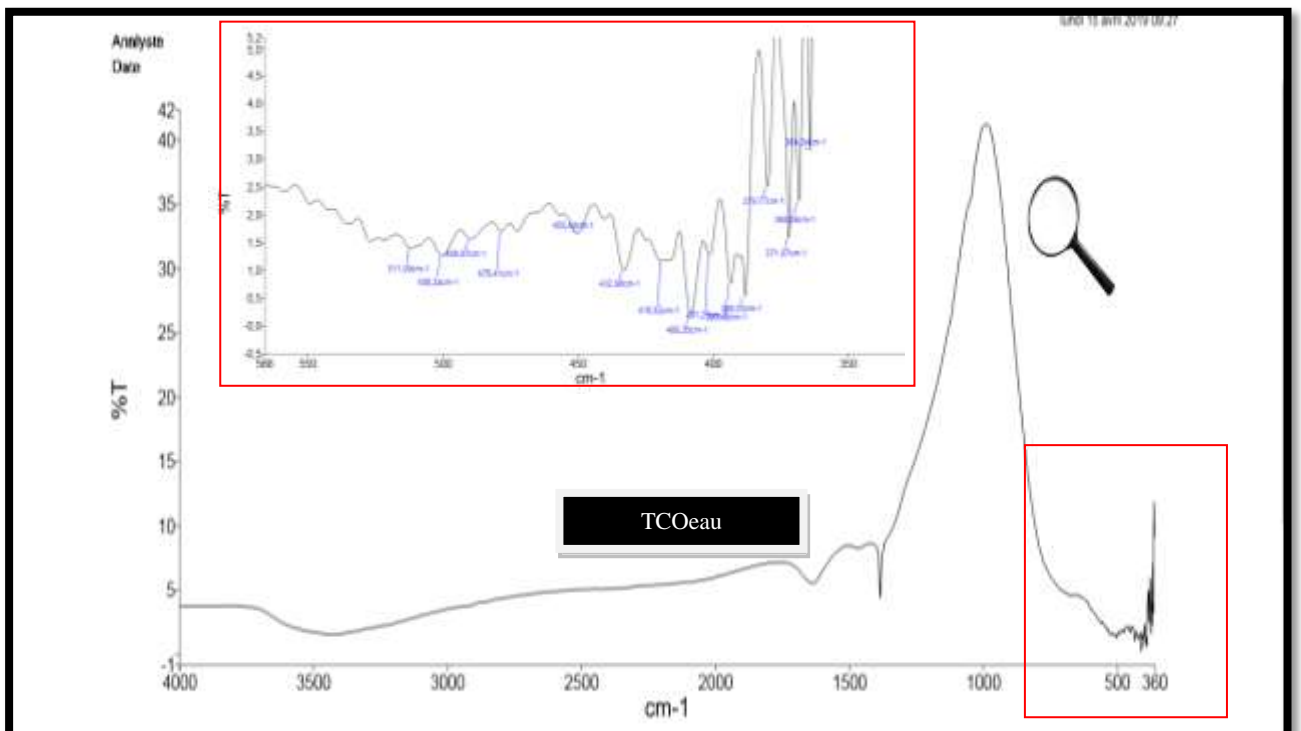
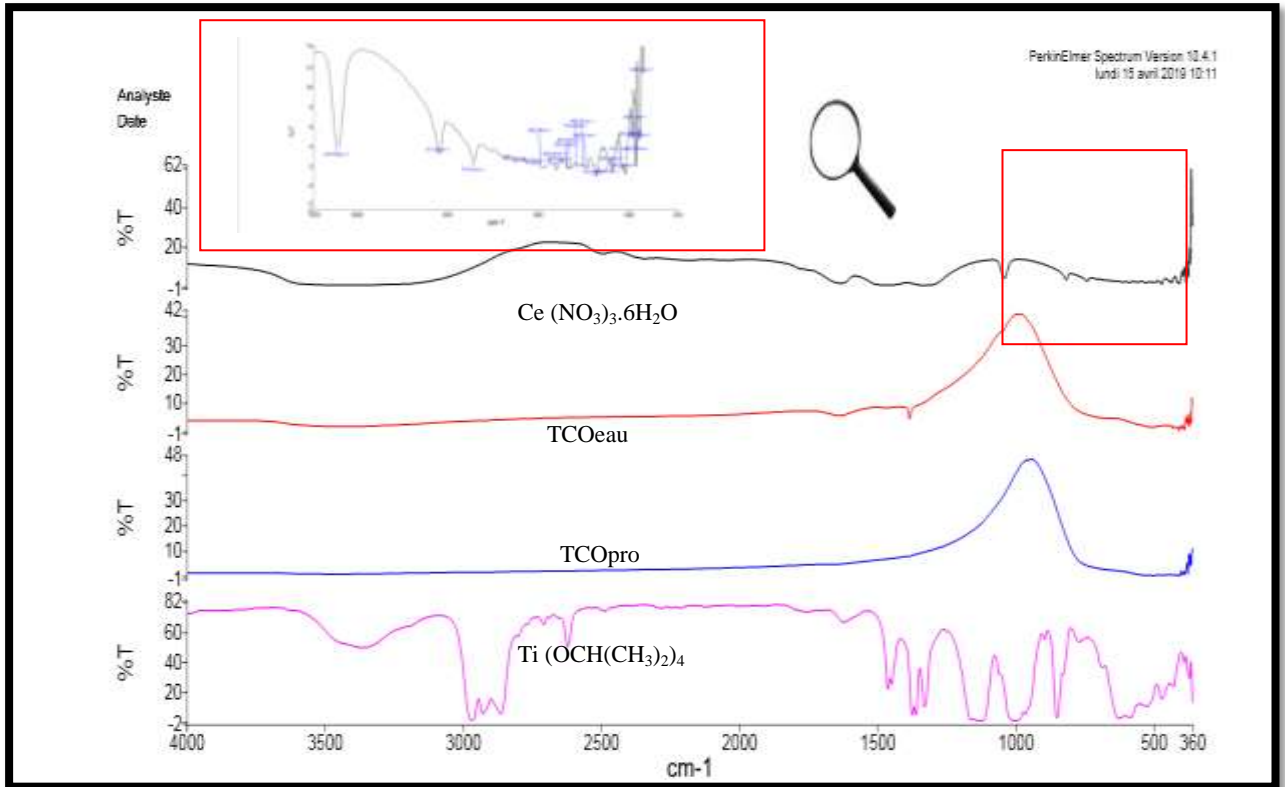
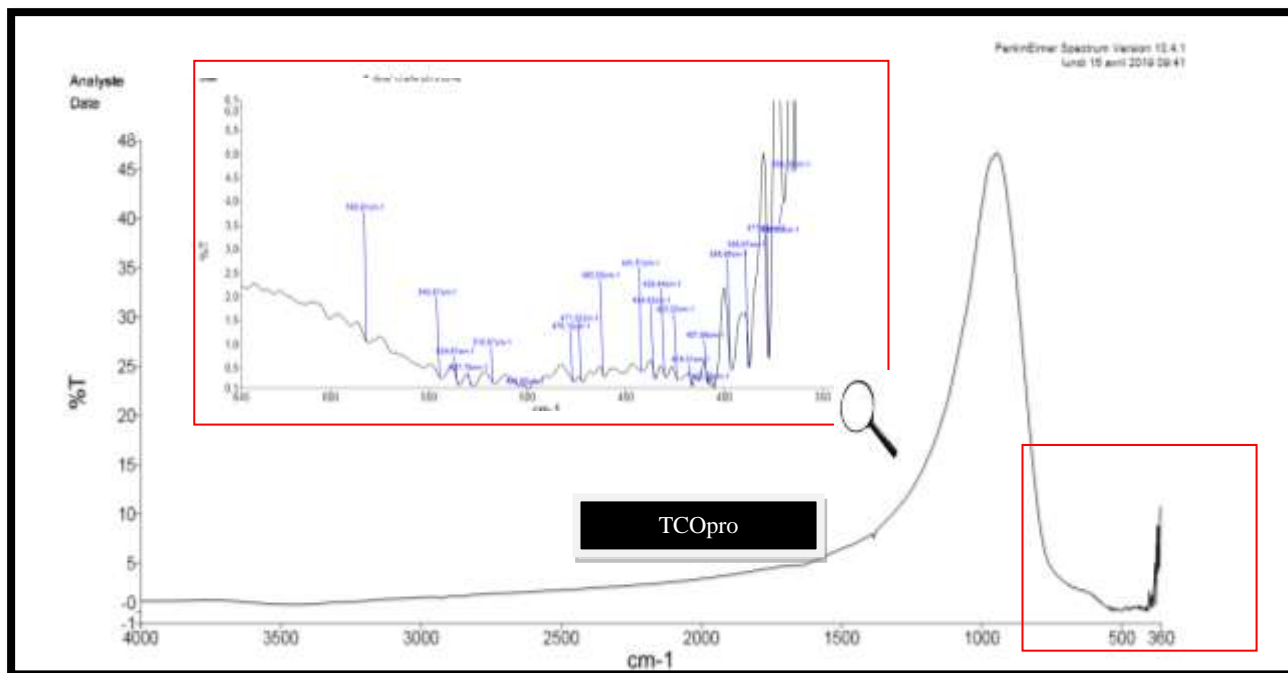


Figure 16 : Diffractogrammes des poudres TCOeau et TCOpro

### I.2.Spectroscopie Infrarouge (IR) :

L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. La figure 17 montre les spectres infrarouges des deux matériaux préparés (TCOeau et TCOpro) ainsi que les composés précurseurs de leurs synthèses ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ).





**Figure 17 :** Spectres Infrarouge des deux matériaux TCOeau et TCOpro et leurs précurseurs ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ )

Par superposition des spectres, nous remarquons que les spectres obtenus sont superposables, à une différence près, dans le spectre du TCOpro, il existe une apparition d'une bande représentant une vibration d'élongation à  $1300\text{cm}^{-1}$  et qui correspond à la liaison O-H de l'alcool. Dans le spectre du TCOeau, il existe une apparition d'une bande représentant une vibration d'élongation à  $3421,69\text{cm}^{-1}$  et qui correspond à la liaison O-H de la molécule du Kbr qui était un peu humide ou bien à la liaison Ti-OH.

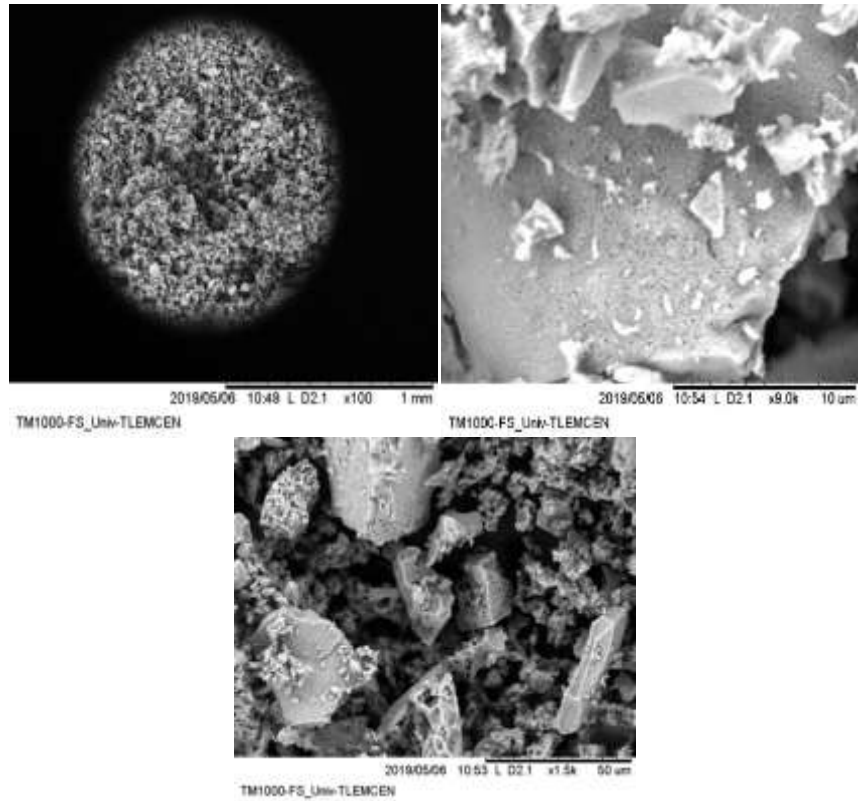
\*Apparition d'une bande aux environs de  $480\text{-}460\text{ cm}^{-1}$  représentant une vibration de déformation et qui correspond à la liaison Ce-O [56].

\*Apparition de bandes de déformation aux environs de  $580\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  représentant la liaison Ti-O-Ti [57].

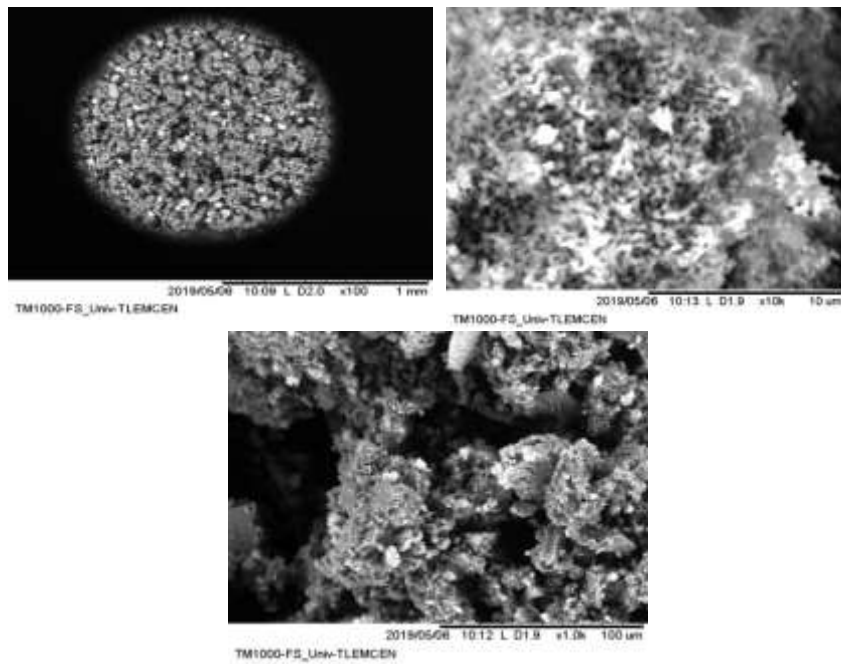
### I.3.Caractérisation par MEB-EDX

La caractérisation par le microscope électronique à balayage nous a permise d'avoir plus de détails sur la structure ainsi que la morphologie de nos matériaux. Il doit être noté que la procédure de préparation a un impact majeur sur la structure du composé. Selon les images obtenues, les matériaux obtenus sont de structure cristalline. Les deux figures représentent la morphologie des échantillons obtenus par la méthode sol-gel en changeant le solvant: On observe que la structure des deux matériaux était agglomérée, la distribution est irrégulière,

des formes uniformes sont représentées. La morphologie de TCOeau est différente que celle de TCOpro.



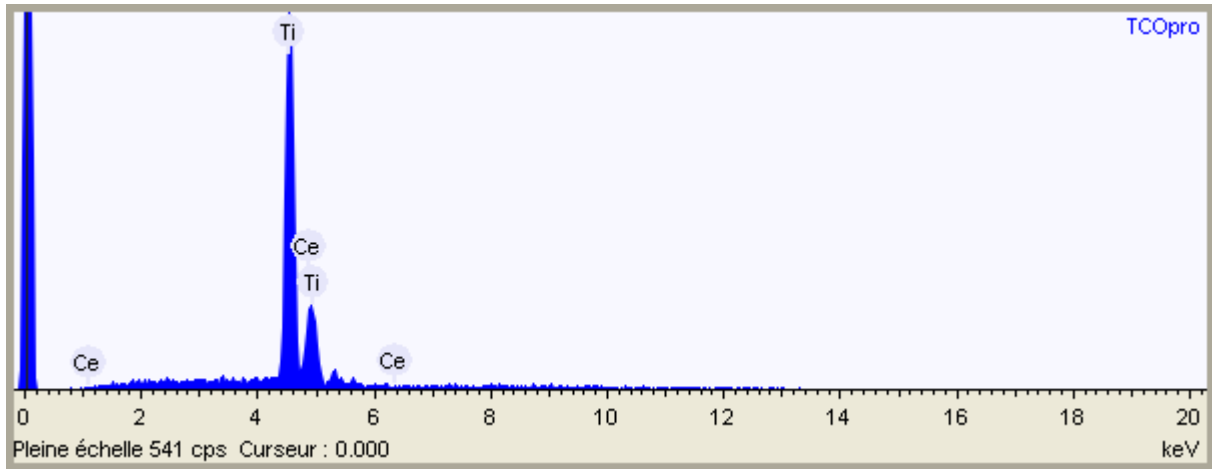
**Figure 18** : Image MEB du TCOeau



**Figure 19** : Image MEB du TCOpro

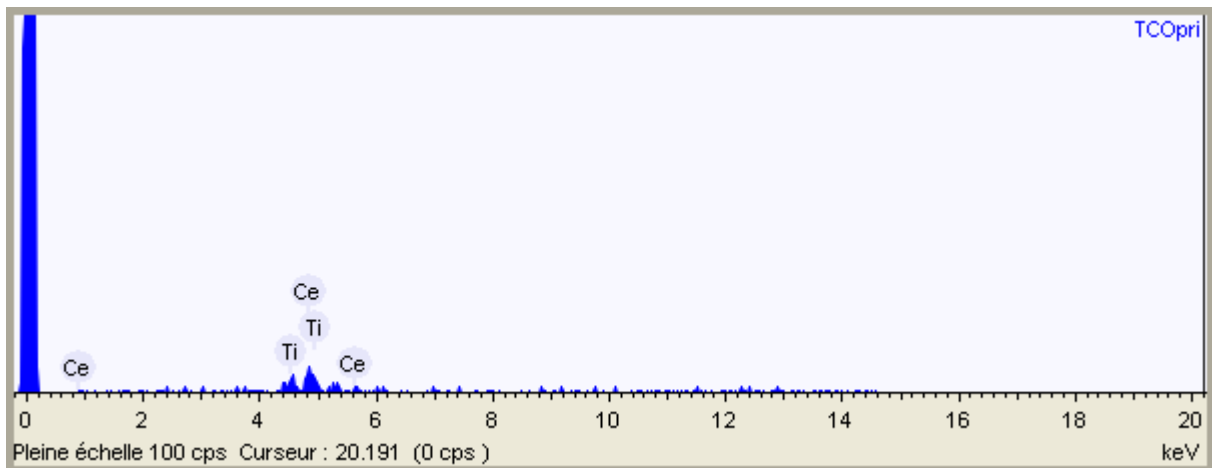


L'analyse EDS-X de la poudre (**Figure 20 et21**) confirme le résultat et ne révèle que le pic des deux matériaux.



Elément	% massique
Oxygène	0.0
Titane	76.1
Cérium	23.9

**Figure 20** : Caractérisation EDXde la poudre TCOeau



Elément	% massique
Oxygène	0.0
Titane	15.3
Cérium	84.7

**Figure 21** : Caractérisation EDXde la poudre TCOpro

On identifie la présence de titane, de cérium ainsi que d'oxygène.

#### **I.4. Détermination du point zéro charge (Pzc) de TCOeau et TCOpro**

Pour interpréter les propriétés photocatalytiques de nos matériaux, il est intéressant de connaître le point zéro charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives à la surface du matériau.

La présence des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  dans la solution peut modifier ce potentiel de charges à la surface. Ici, il faut différencier entre le point zéro charge et le point isoélectrique, le point isoélectrique (PIE) représente les charges de la surface externe des particules, alors que le point zéro charge (PZC) varie selon la charge nette de la surface totale (interne et externe)[58]. Le point zéro charge est déterminé par différentes procédures selon l'électrolyte utilisé. Dans notre étude, on a utilisé une solution de NaCl

La détermination du point zéro charge est réalisée par la procédure de titration du pH 50 mL d'une solution NaCl (0.01 M) qui est versée dans différents erlenmeyers. Le pH de la solution dans les erlen est ajusté, on prendra des valeurs allant de 4 à 12 par l'addition d'une solution HCl (0.1 M) ou NaOH (0.1 M). Puis, une masse de 50 mg d'adsorbant est ajoutée dans chaque fiole et le pH final est mesuré après 24 h. Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est défini comme le point d'intersection entre la courbe  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$  et la droite ( $\Delta\text{pH} = 0$ ).

Les résultats obtenus du  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ ) en fonction de  $\text{pH}_{\text{initial}}$  de différents échantillons sont représentés sur la figure. Les valeurs du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de TCOeau et TCOpro sont 7.9 et 7.17 respectivement. On peut dire que la surface est chargée positivement aux pH inférieurs à  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , alors qu'à des pH supérieurs à cette valeur, la surface est négativement.

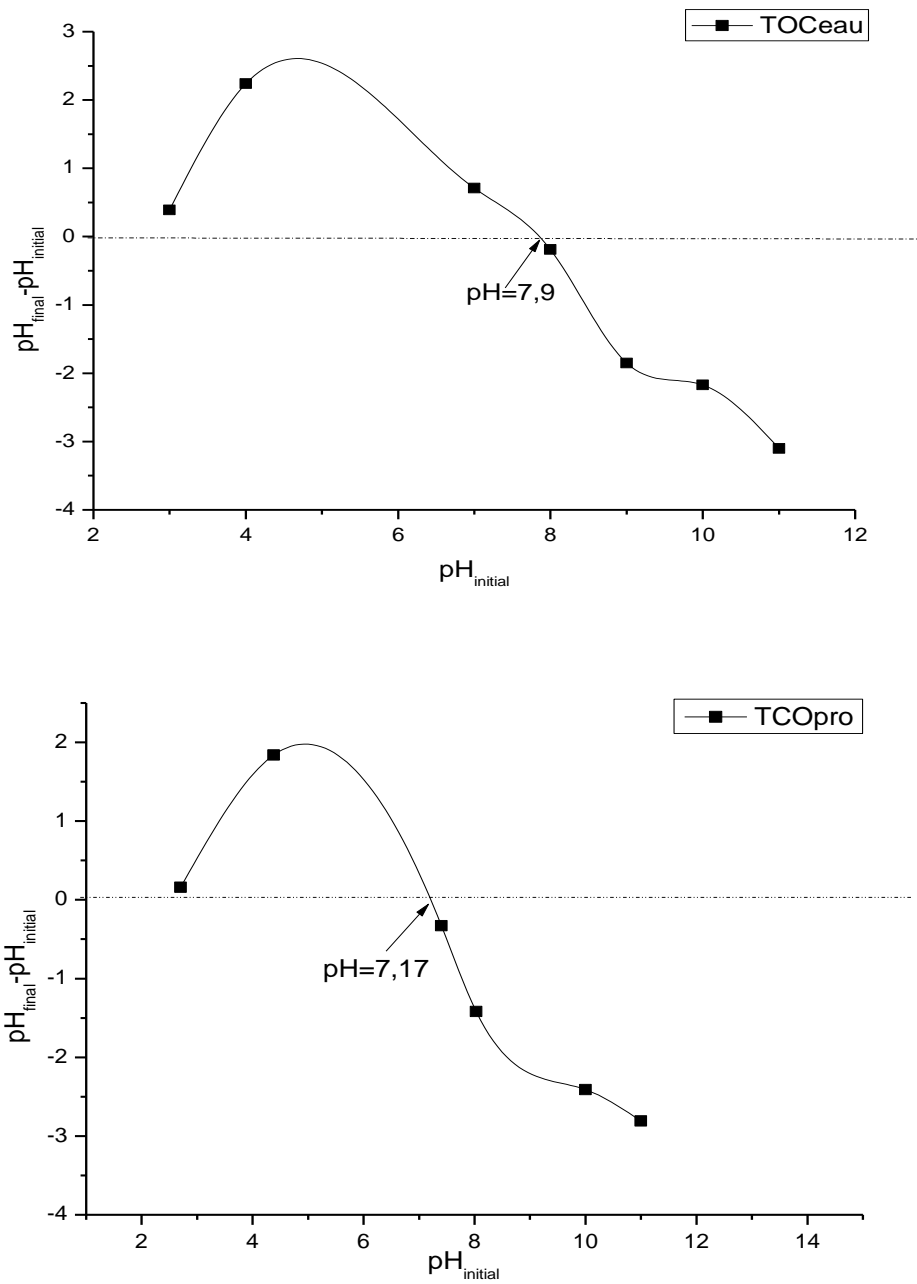
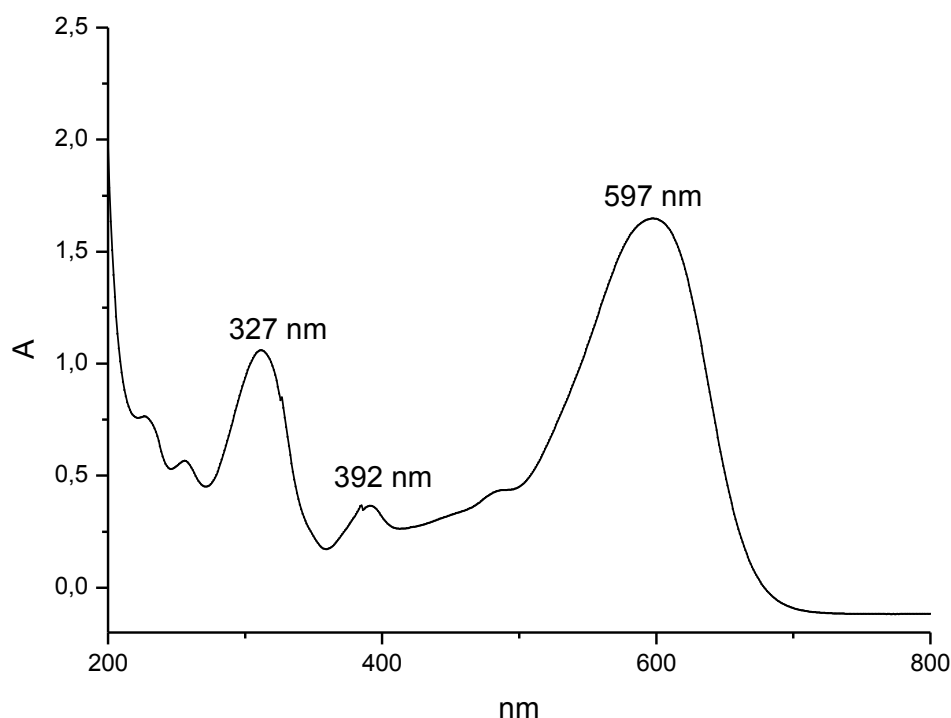


Figure 22: détermination du  $pH_{PZC}$  de TCOpro et TCOeau

## II. Etude de l'activité photocatalytique des oxydes préparés :

### II.1. Spectre UV-Visible du réactive black 5 (RB5)

Le colorant utilisé dans cette étude est le réactive black 5 (RB5). Son spectre d'absorption présente trois bandes, une dans l'UV et deux dans le visible. On y retrouve habituellement une ou deux bandes d'absorption maximale, et en règle générale, on choisit la longueur d'onde d'absorption maximale pour faire le dosage du composé[53].

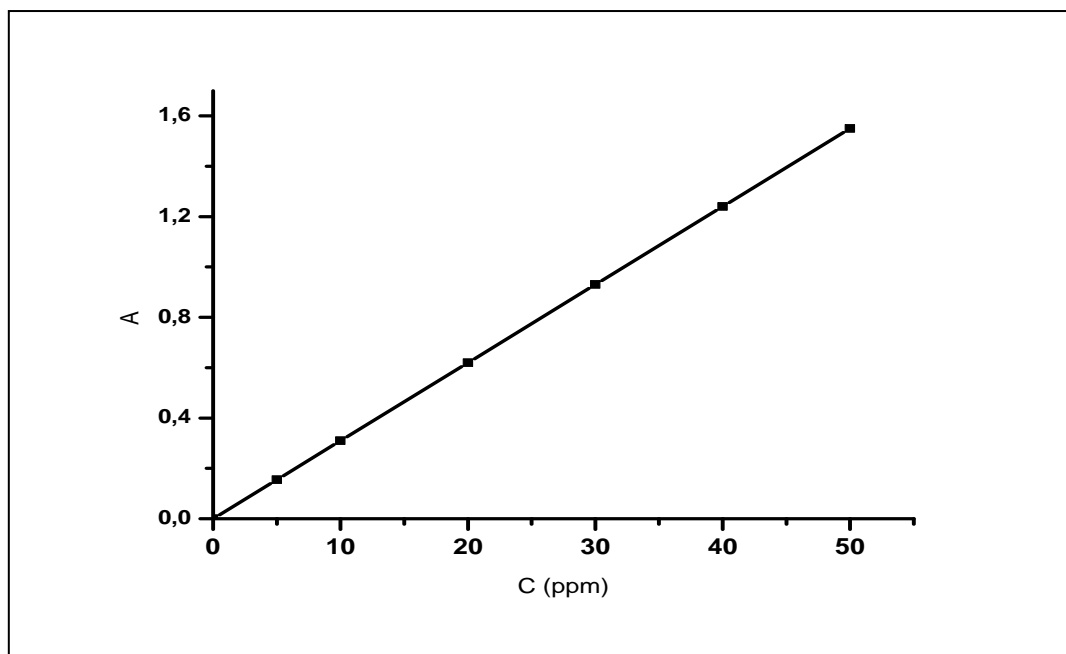


**Figure 23 :** Spectre UV-Visible de RB5.

La première bande apparaît à 327nm qui se trouve dans le domaine UV et les deux autres se trouvant dans le domaine du visible apparaissent à 392nm et à 597nm. La première bande correspond à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et les deux autres correspondent à la transition  $n \rightarrow \pi^*$ [53]

### II.2. La courbe d'étalonnage

Le colorant RB5 absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{max} = 597 \text{ nm}$ ), nous avons effectué la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions à des différentes concentrations connues (5, 10, 20, 30, 40, 50 ppm) pour vérifier la loi de BEER-LAMBERT (**Figure 24**).



**Figure 24 :** Courbe d'étalonnage du RB5

L'obtention d'une droite de type  $A = a.C$ , qui passe par l'origine. Ceci nous confirme que la loi de BEER-LAMBERT a bien été vérifiée pour les différentes concentrations du réactif étudié. Dans ce cas on peut relier la concentration à l'absorbance par la relation suivante :

À  $t=0$ , on a :  $A_0 = \epsilon l C_0$

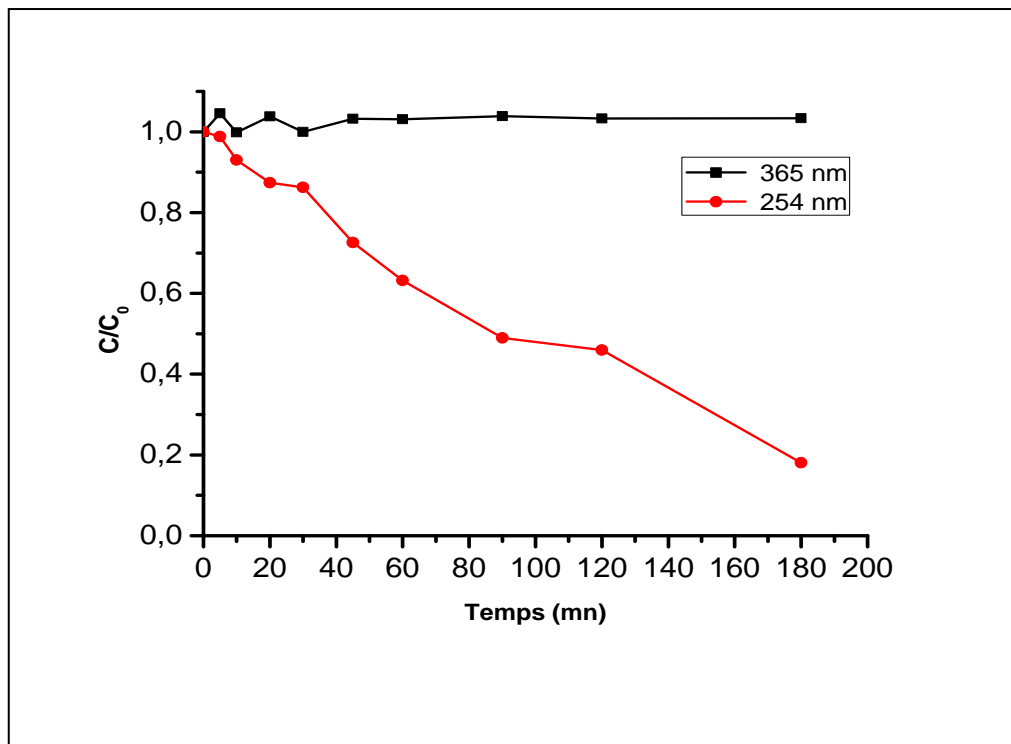
À un temps  $t$ , on a :  $A = \epsilon l C$

On faisant le rapport on obtient  $A/A_0 = C/C_0$

### II.3. Photolyse directe du RB5 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Dans l'objectif de voir l'effet de la longueur d'onde des radiations UV, nous avons irradié la solution du colorant par deux lampes UV de longueurs d'onde à 254 nm et à 365 nm.

La **Figure 25** et le **tableau 5** montrent qu'aucune dégradation n'est observé si nous irradiations la solution du colorant RB5 par une lampe de longueur d'onde de 365 nm, ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par les lampe à 254 nm qui est plus énergétique que celui émis à 365 nm et le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon_{254nm} > \epsilon_{365nm}$ ) [59].



**Figure 25:** Influence de la longueur d’onde d’irradiation sur la dégradation du RB5  
(Conditions Opératoires : [RB5]=50 mg/L,  $V_{\text{solution}}=500\text{mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{libre}}=5.8$ )

**Tableau5 :** Rendement de dégradation photolytique de RB5

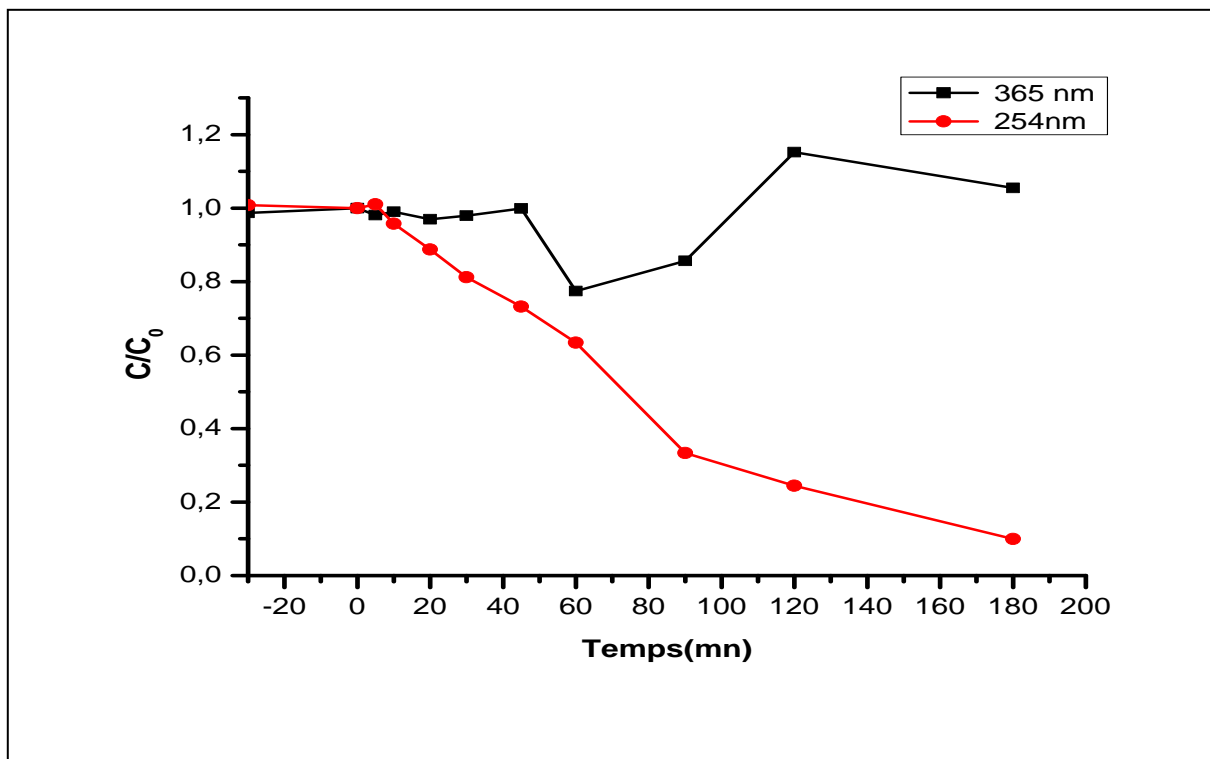
Lampe UV (nm)	254	365
<b>Rendement</b>	82 %	3 %

## II.4.La photocatalyse du RB5

### II.4.1.Influence de l’énergie des radiations :

Pour étudier la photodégradation de RB5 par les deux oxydes mixtes TCOeau et TCOpro synthétisés par la méthode sol- gel et qui sont calcinés à 1000°C, on a introduit 500ml de RB5 avec quelques mg du matériau. Avant de faire les analyses spectrophotométriques on a effectué la centrifugation pour assurer la séparation de la solution hétérogène.

Dans le cas d'utilisation l'irradiation UV 254 nm, on remarque d'après le graphe obtenu qu'il y a une meilleure dégradation avec un rendement de 90.17% contre une dégradation faible sous les irradiations de 365nm (7.14%)



**Figure 26 :** Influence de la longueur d'onde dans la dégradation photocatalytique du RB 5 par le photocatalyseur TCOpro  
 (Conditions Opératoires : [RB5]=50 mg/L,  $V_{\text{solution}}=500\text{mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{libre}}=5.8$  , [TCOpro]= 0.12g/L)

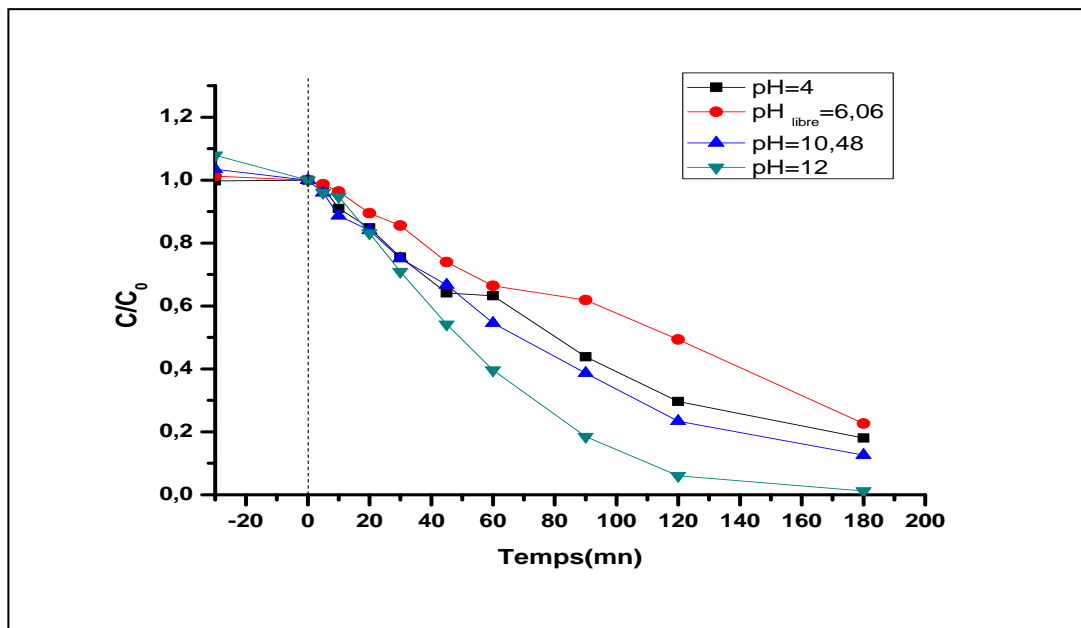
**Tableau 6 :** Rendement de dégradation photocatalytique de RB5

Lampe UV (nm)	254	365
Rendement	90.17 %	7.14 %

#### II.4.2. Effet du pH initial

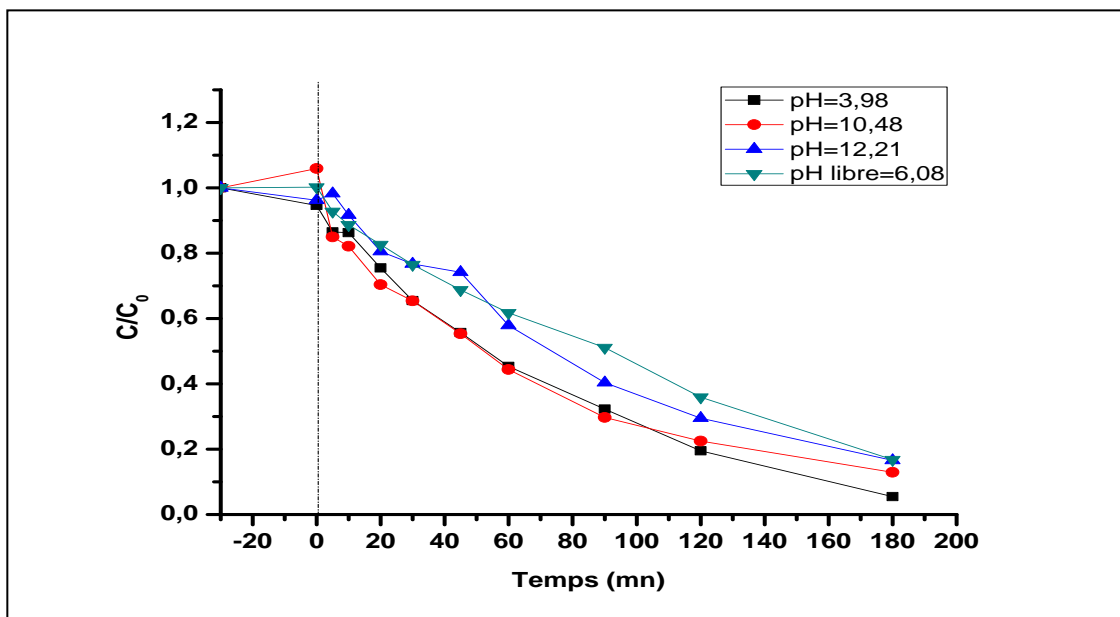
L'influence du pH initial sur les cinétiques de dégradation dépend principalement des propriétés physico-chimiques des molécules à dégrader. Le pH est un facteur chimique qui influe de façon générale sur divers procédés d'épuration. Dans le cas de l'activité photocatalytique, l'analyse de son effet est importante afin d'évaluer l'efficacité du traitement dans le cas d'une eau chargée en polluants organiques.

Dans les mêmes conditions opératoires définies et pour une concentration initiale du colorant RB5= 50 ppm, l’ajustement du pH a été effectué par ajout de NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le procédé photocatalytique du polluant est étudié sous irradiation UV<sub>254nm</sub> et agitation magnétique avec la même dose de catalyseur [CeTiO<sub>3</sub>] = 0.12 g/L, nous avons effectué une série d’expériences à différents pH 4, 6, 10, 12, les résultats sont représentés dans les deux figures ainsi que le tableau.



**Figure 27:** Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5

(Conditions opératoires : [RB5]= 50mg/L, V<sub>RB5</sub>=500 mL, [TCOpro]=0.12 g/L , UV<sub>254nm</sub>)



**Figure 28 :** Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5

(Conditions opératoires : [RB5]= 50mg/L, V<sub>RB5</sub>=500 mL, [TCOeau]=0.12 g/L, UV<sub>254nm</sub>)



**Tableau7** : Rendement de dégradation photolytique de RB5 en présence des photocatalyseurs [TCOeau] et [TCOprop]

Photocatalyseur	<i>pH</i>	4	6	10	12
<b>TCOpropanol</b>	<i>Rendement</i>	81,81 %	78.26%	88.34 %	98,88 %
	Photocatalyseur	<i>pH</i>	4	6	10
<b>TCOeau</b>	<i>Rendement</i>	94.60 %	83.2 %	88 %	84 %

Les résultats illustrés sur la **Figure 27** montrent que la photodégradation de RB5 est plus importante à pH= 12 avec un rendement 98.87 %. Dans ce cas, on remarque qu'il y a une augmentation de l'efficacité de la photodégradation avec l'augmentation du pH, ce phénomène peut être attribué aux radicaux hydroxyles formés en milieu basique. Un milieu alcalin conduit à une génération d'une source supplémentaire de radicaux hydroxyles [60-61].

Par contre les résultats illustrés dans la **Figure 28** montrent que la photodégradation est plus importante à pH=4 avec un rendement de 94,50%. Ceci peut-être expliqué comme suit :

Le PZC du TCOeau obtenu est égale à 7,9, tel qu'il a été dans la **Figure 22** et donc le photocatalyseur est chargé positivement à un pH en-dessous de cette valeur et il est chargé négativement à un pH supérieur, ce qui signifie qu'à un pH optimale et qui dans notre cas est égale à 4, la surface du photocatalyseur est chargée positivement et puisque notre colorant est un colorant anionique, des forces d'attraction vont se créer ce qui va dégrader notre polluant.

#### **II.4.3.Effet de la concentration du photocatalyseur**

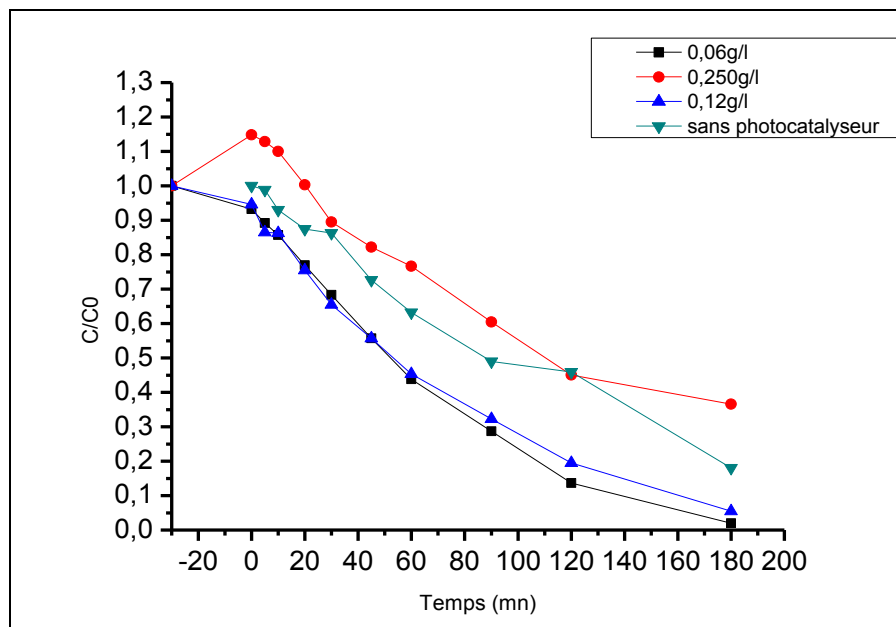
Pour étudier l'effet de la concentration de nos photocatalyseurs sur la dégradation du RB5 des expériences ont été réalisées dans des solutions préparées avec l'eau distillée en présence de 0,06 ; 0.125 et 0.250 g.L<sup>-1</sup> de TCOeau ou de TCOpro sous irradiation de la lampe UV254nm.

Les résultats qui sont présentés sur les **Figures 29** et **30** ont montrés qu'après l'ajout du catalyseur en suspension dans les différentes solutions du RB5, le milieu réactionnel est laissé à l'obscurité pendant une durée de 30 minutes: cela correspond aux temps d'abscisses négatives sur les deux **Figures**. Pendant cette période, les résultats ont montré qu'il n'y a pas

d'élimination significative des concentrations initiales du RB5 par adsorption sur la surface des photocatalyseurs (TCO eau et TCOpro) à l'obscurité.

L'abscisse de temps  $t = 0$  correspond au début de l'exposition de la solution à la source lumineuse. C'est donc le début du test de photocatalyse proprement dit. Les résultats montrent une diminution rapide de la concentration en RB5 pour toutes les concentrations de nos photocatalyseurs.

Dans notre cas et pour les deux matériaux, la meilleure dégradation s'est effectuée à une concentration de  $0.06\text{g.L}^{-1}$  au-delà de cette masse, il se produit une agglomération des particules du photocatalyseur, ce qui rendra la surface indisponible. Il se produira un effet écran à cause de l'excès du photocatalyseur et une partie de ce dernier ne sera pas exposée à la lumière donc il y aura une mauvaise absorption de la lumière[23, 26].



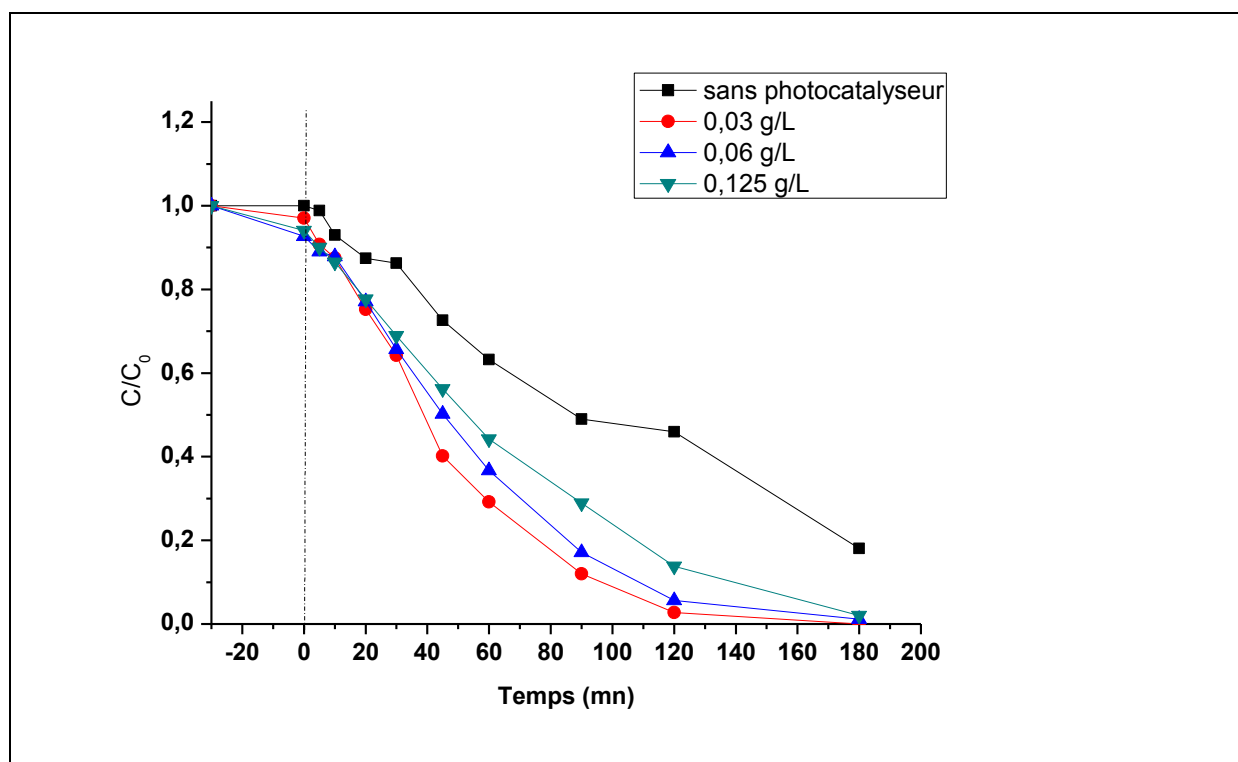
**Figure 29** : Effet de la concentration du photocatalyseur CTOeau durant la dégradation photocatalytique du RB5

(Conditions opératoires :  $[\text{RB5}] = 50\text{mg/L}$ ,  $V_{\text{RB5}} = 500\text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $\text{UV}_{254\text{nm}}$ )

**Tableau8 :** Rendement de dégradation photolytique de RB5 à différente

concentration en présence de [TCOeau]

La concentration [TCOeau] (g/L)	0.06	0.125	0.250
Rendement	98 %	94 %	64 %



**Figure30:** Effet de la concentration du photocatalyseur CTopro durant la dégradation photocatalytique du RB5

(Conditions opératoires : [RB5]= 50mg/L,  $V_{RB5}$ =500 mL, pH= 12,  $UV_{254nm}$ )

**Tableau9:** Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [TCOpro]

La concentration [TCOpro] (g/L)	0.06	0.125	0.250
Rendement	100%	99 %	98 %

### III. Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique

Pour modéliser la cinétique de dégradation du RB5, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [62, 63] la cinétique de dégradation photocatalytique du RB5 est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V_0 = -\frac{dc}{dt} = k_{app}C_0 \quad (1)$$

Où :

$V_0$ : Vitesse initiale de dégradation photocatalytique ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$ )

$k_{app}$ : Constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ )

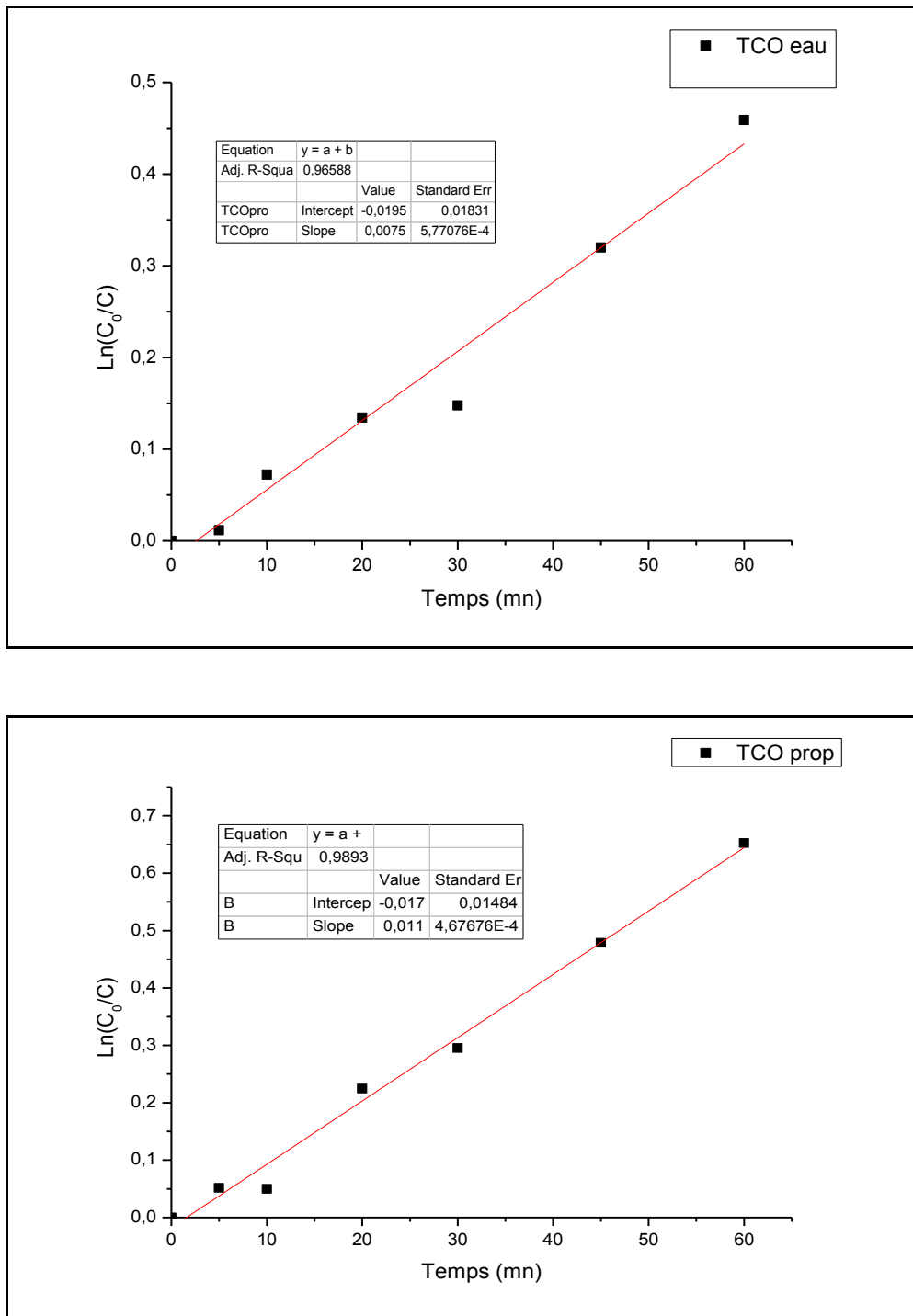
$C_0$ : Concentration initiale en solution ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$t$ : Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (1) (avec la limitation:  $C = C_0$  quand  $t = 0$  min aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (2)$$

Le traçage de  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps ( $t$ ) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$ . Les **Figures** ci-dessous illustrent le traçage de  $\ln(C_t/C_0)$  en fonction du temps dans les conditions optimales pour les deux photocatalyseurs



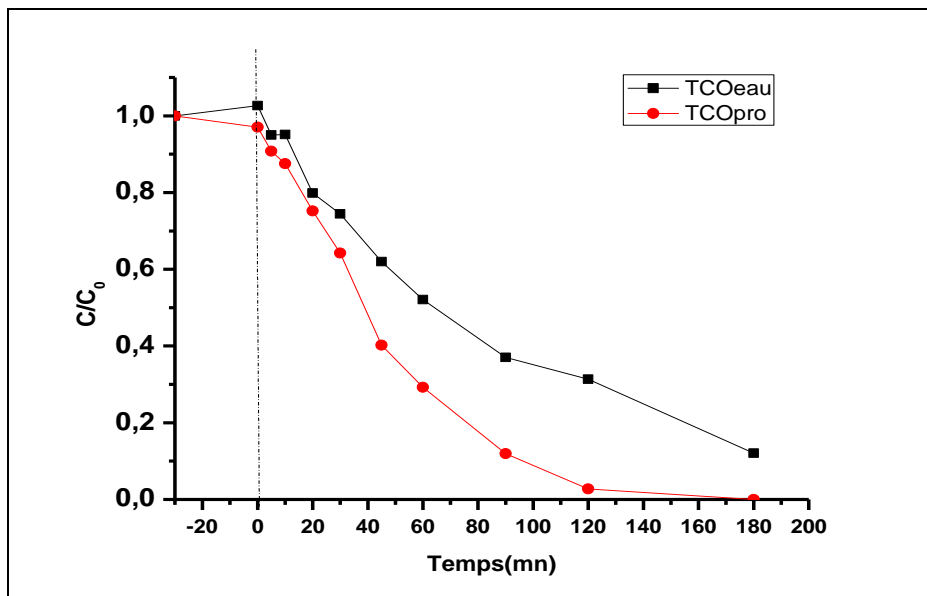
**Figure31** : Représentation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation pour la dégradation photocatalytique par les deux photocatalyseurs TCO pro et TCOpro sous les conditions optimales

Cette loi cinétique du premier ordre de la dégradation du RB5 par le procédé photocatalytique est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales. Les différentes valeurs de  $k_{app}$  et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus sont donnés dans le **tableau 10**.

La vitesse initiale de la dégradation photocatalytique du RB5 par le TCOpro est plus élevée par rapport à la dégradation photocatalytique par le matériau TCOeau  $k_{app} (TCOpro) > k_{app} (TCOeau)$  (**Figure 31**)

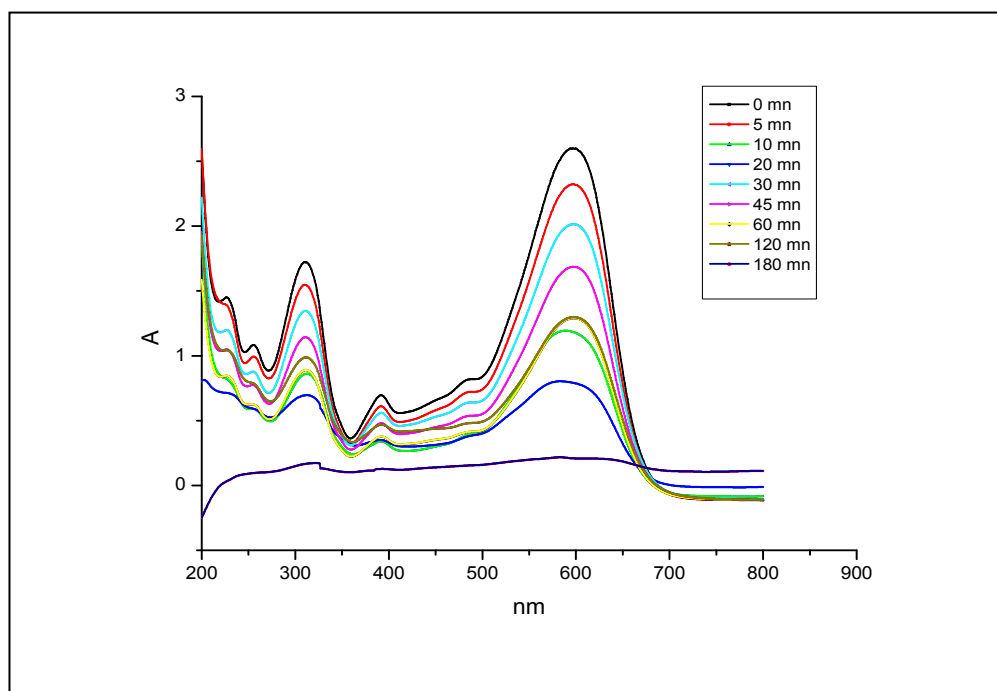
**Tableau 10** : Constantes cinétiques de pseudo–premier ordre de dégradation photocatalytique RB5 ( $[RB5]= 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en présence de TCOpro et TCOeau

Photocatalyseur	$K_{app} (\text{min}^{-1})$	$V_0 (\text{mg.L}^{-1}\text{min}^{-1})$	$R^2$
TCOeau	$7.54.10^{-3}$	0.377	0.96
TCOpro	$11.10^{-3}$	0.55	0.98



**Figure 32** : Dégradation photocatalytique du RB5 par les deux photocatalyseurs sous les conditions optimales

La **Figure 33** montre les différents spectres UV-Visible pour des solutions traitées à différents pH de la solution RB5 lors du traitement par le procédé photocatalytique en présence du photocatalyseur TCOpro sous les conditions optimales. Nous observons la diminution des trois bandes caractéristiques du colorant.



**Figure 33** : Spectre d'absorption du RB5 lors du traitement par le procédé photocatalytique en présence du photocatalyseur TCOpro sous les conditions optimales

(Conditions opératoires :  $[RB5] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[TCOpro] = 0.06 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 12$ , Lampe  $UV_{254\text{nm}}$ )

## *Conclusion générale*



## **Conclusion générale**

Comme l'eau représente l'un des compartiments principaux de la couche terrestre, elle nécessite donc une préservation et un traitement. L'une des alternatives qui constitue une solution avantageuse pour sa décontamination est bien les procédés d'oxydation avancée.

Ce travail avait pour but de dégrader le colorant RB5 qui est utilisé principalement dans l'industrie textile, il est représenté comme un polluant récalcitrant et considéré comme un danger demandant un traitement avant d'être rejeté. Cette dégradation s'est fait par photocatalyse hétérogène grâce à des photocatalyseurs synthétisés par voie Sol-Gel.

Ces photocatalyseurs ont été caractérisés par Infrarouge, DRX et Microscope électronique à balayage couplé à l'EDX.

Nous avons par la suite procédé à une dégradation par photolyse directe ensuite nous nous sommes intéressés à une dégradation par photocatalyse. Deux paramètres ont été ajustés, le premier est le pH et le deuxième paramètre est la masse.

Le pH optimal obtenu est de 12 dans le cas du TCOpro et il est de 4 en ce qui concerne le TCO eau avec une concentration optimale de 0,06g/l. La vitesse de dégradation avec le TCOpro est plus rapide que celle avec le TCOeau.

Les résultats montrent qu'il y a eu une bonne dégradation du polluant avec ces deux matériaux, qui dans les deux cas dépasse les 94%.

## *Références bibliographiques*

**Références bibliographiques**

- [1] A. Olivier, Chimie et pollutions des eaux souterraines: Lavoisier, **2015**.Livre.
- [2] H. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement", Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, vol. 24, pp. 209-238, **2011**.
- [3] S. Guergour, "Élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par electro-fenton", Magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, **2014**.
- [4] I. ROUIBAH, "Dégradation photocatalytique du colorant textile Ecarlate Solophényl BNLE- Utilisation du TiO<sub>2</sub> supporté sur papier cellulosique", UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, **2017**.
- [5] H. GAFFOUR, "Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée", UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM, **2016**.
- [6] Y. KERZABI, "Dégradation du Triéthylènetétramine par Photolyse et Photocatalyse en Solution Aqueuse".
- [7] A. BELLAGUE, "Etude de la Dégradation des Colorants Organiques de Textile par Photocatalyse, Comparaison avec d'autres Procédés d'Oxydation Avancées (POA)", 07-01-2018.
- [8] A. Benomara, "Élimination photolytique et photocatalytique de la diéthylènetriamine en solution aqueuse", **2017**.
- [9] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J.-F. Blais, "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires", Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, vol. 22, pp. 535-564, **2009**.
- [10] H. BENBACHIR, "Elimination de quelques chlorophénols par des procédés d'oxydation avancée", Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen.
- [11] F. C. Moreira, R. A. Boaventura, E. Brillas, and V. J. Vilar, "Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 202, pp. 217-261, **2017**.

- [12] R. Saravanan, F. Gracia, and A. Stephen, "Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis," in *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*, ed: Springer, 2017, pp. 19-40.
- [13] S. Dalhatou, "Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries", Université de Grenoble, **2014**.
- [14] S. Helali, "Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)", Université Claude Bernard-Lyon I, **2012**.
- [15] X. Shen, "10 - Molecularly Imprinted Photocatalysts," in *Molecularly Imprinted Catalysts*, S. Li, S. Cao, S. A. Piletsky, and A. P. F. Turner, Eds., ed Amsterdam: Elsevier, 2016, pp. 211-228.
- [16] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.-M. Herrmann, "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 75-90, **2002**.
- [17] M. Styliidi, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 40, pp. 271-286, **2003**.
- [18] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 49, pp. 1-14, **2004**.
- [19] V. Augugliaro, C. Baiocchi, A. B. Prevot, E. García-López, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi, and E. Pramauro, "Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation", *Chemosphere*, vol. 49, pp. 1223-1230, **2002**.
- [20] M. Saquib and M. Muneer, "TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions", *Dyes and pigments*, vol. 56, pp. 37-49, **2003**.
- [21] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in solid state chemistry*, vol. 32, pp. 33-177, **2004**.

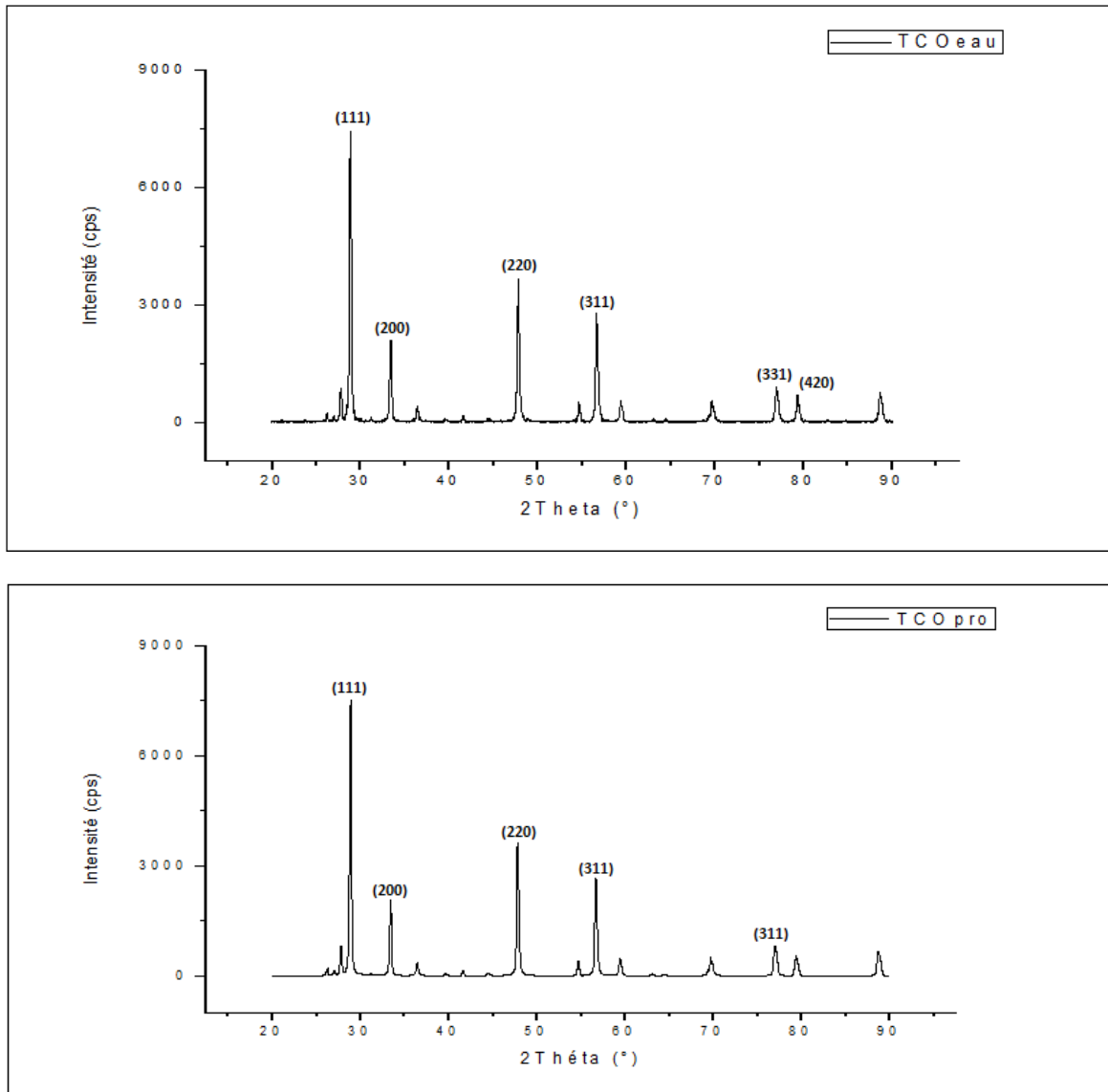
- [22] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review", *Journal of hazardous materials*, vol. 170, pp. 520-529, **2009**.
- [23] S. Chakrabarti and B. K. Dutta, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst", *Journal of hazardous materials*, vol. 112, pp. 269-278, **2004**.
- [24] M. Saquib, M. A. Tariq, M. Faisal, and M. Muneer, "Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide", *Desalination*, vol. 219, pp. 301-311, **2008**.
- [25] L.-C. Chen, C.-M. Huang, and F.-R. Tsai, "Characterization and photocatalytic activity of K<sup>+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 265, pp. 133-140, **2007**.
- [26] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, and J. Wu, "Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite", *Dyes and Pigments*, vol. 77, pp. 327-334, **2008**.
- [27] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, and G. Wang, "Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts under visible light and sunlight irradiation", *Journal of hazardous materials*, vol. 155, pp. 312-319, **2008**.
- [28] S. Liu, J.-H. Yang, and J.-H. Choy, "Microporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanosols pillared montmorillonite for photocatalytic decomposition of methyl orange", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 179, pp. 75-80, **2006**.
- [29] Y. Li, S. Peng, F. Jiang, G. Lu, and S. Li, "Effect of doping TiO<sub>2</sub> with alkaline-earth metal ions on its photocatalytic activity", *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 72, pp. 393-402, **2007**.
- [30] P. Bouras, E. Stathatos, and P. Lianos, "Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 73, pp. 51-59, **2007**.
- [31] G. Liu, X. Zhang, Y. Xu, X. Niu, L. Zheng, and X. Ding, "The preparation of Zn<sup>2+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities", *Chemosphere*, vol. 59, pp. 1367-1371, **2005**.
- [32] K. M. Schindler and M. Kunst, "Charge-carrier dynamics in titania powders", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, pp. 8222-8226, **1990**.

- [33] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing: Academic press, **2013**. Livre.
- [34] D. Lahcene, Y. Tchenar, A. Choukchou-Braham, and R. Bachir, "Solvent effect in the preparation of 20% SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and 20% NiO-TiO<sub>2</sub> mixed oxides by the sol-gel routes. Application in cyclohexane oxidation Étude de l'influence du solvant lors de la préparation des oxydes mixtes 20% SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> et 20% NiO-TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel", **2009**.
- [35] J. Livage, "Les procedes sol-gel/The sol-gel process", VERRE-PARIS THEN VERSAILLES-, vol. 6, pp. 12-16, **2000**.
- [36] Y. N. TCHENAR, "Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Cr, Cu, V) et de 5% RuO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Application à l", Université Abou bekr Belkaid Tlemcen.
- [37] T. L. Stuchinskaya, M. Musawir, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, "Liquid-phase oxidation of alcohols by oxygen and nitrous oxide catalysed by Ru-Co oxide", Journal of Catalysis, vol. 231, pp. 41-47, **2005**.
- [38] L. Profeti, F. Simões, P. Olivi, K. B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, and C. Lamy, "Application of Pt+ RuO<sub>2</sub> catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC", Journal of power sources, vol. 158, pp. 1195-1201, **2006**.
- [39] D. LAHCENE, "Préparation et caractésation des oxude mixtes type MxOy-TiO<sub>2</sub>. (M= Si, Ni, Mn et V) Essais de test catalytique: oxydation du cyclohexane".
- [40] A. Gaddari, "Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain: Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac", Université de Franche-Comté, **2013**.
- [41] A. C. Pierre, "Introduction aux procédés sol-gel", Project forceram, **1992**.
- [42] S. Park, C.-H. Kim, W.-J. Lee, S. Sung, and M.-H. Yoon, "Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics", Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 114, pp. 1-22, **2017**.
- [43] C. J. Brinker and A. J. Hurd, "Fundamentals of sol-gel dip-coating", Journal de Physique III, vol. 4, pp. 1231-1242, **1994**.
- [44] C. J. Brinker, G. Frye, A. Hurd, and C. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating", Thin solid films, vol. 201, pp. 97-108, **1991**.

- [45] A. Guemache, "Synthèse et propriétés électrochimique du système  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$  M:(Sr, Ca)", Université Mohamed Khider-Biskra, **2017**.
- [46] A. Brisou, "Synthèse d'oxydes mixtes par sol-gel non hydrolytique: vers le design de nouveaux catalyseurs adaptés à la conversion de composés biosourcés", Lyon, **2017**.
- [47] R. Azouani, "Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible", Université Paris-Nord-Paris XIII, **2009**.
- [48] J.-M. Carozza, "Évolution des systèmes géomorphologiques en contexte orogénique: l'exemple des bassins d'alimentation du Roussillon (Pyrénées Orientales): approche morphotectonique", Toulouse 2, **1998**.
- [49] C. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. Gaur, "Metal alkoxides", **1978**.
- [50] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Progress in solid state chemistry*, vol. 18, pp. 259-341, **1988**.
- [51] R. B. Figueira, "Hybrid Sol-Gel Coatings: Erosion-Corrosion Protection," in *Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings*, ed: IGI Global, 2018, pp. 334-380.
- [52] D. Jager, D. Kupka, M. Vaclavikova, L. Ivanicova, and G. Gallios, "Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation", *Chemosphere*, vol. 190, pp. 405-416, **2018**.
- [53] L. C. Ferreira, M. S. Lucas, J. R. Fernandes, and P. B. Tavares, "Photocatalytic oxidation of reactive black 5 with UV-A LEDs", Elsevier, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, pp. 109-114, **2016**.
- [54] Sharma, V. and A. Bhardwaj, "Scanning electron microscopy (SEM) food quality evaluation", *Evaluation Technologies for Food Quality*, Elsevier, pp. 743-761, **2019**
- [55] D. K. Smith and R. Jenkins, "The powder diffraction file: past, present, and future", *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 101, p. 259, **1996**.

- [56] E. Sherly, J. J. Vijaya, and L. J. Kennedy, "Effect of CeO<sub>2</sub> coupling on the structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticle", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1099, pp. 114-125, **2015**.
- [57] A. Hamam, "Etude des propriétés physico-chimiques des oxydes de titane obtenus par voie " Sol-Gel", université de Guelma, **2012**.
- [58] J. Órfão, A. Silva, J. Pereira, S. Barata, I. Fonseca, P. Faria, and M. Pereira, "Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons— influence of pH", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 296, pp. 480-489, **2006**.
- [59] A. Jahagirdar, M. Z. Ahmed, N. Donappa, H. Nagabhushana, and B. Nagabhushana, "Photocatalytic degradation of rhodamine B using nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J Mater Environ Sci*, vol. 5, pp. 1426-1433, **2014**.
- [60] M. Muruganandham, N. Sobana, and M. Swaminathan, "Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5", *Journal of hazardous materials*, vol. 137, pp. 1371-1376, **2006**.
- [61] H. Chenini, K. Djebbar, T. Sehili, A. Bouchoul, and D. Rouag, "Influence des paramètres opérationnels sur la dégradation photocatalytique de l'orange G en présence d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane", *sciences et technologie. A, sciences exactes*, pp. 25-32, **2011**.
- [62] T. Mahvelati-Shamsabadi, E. K. Goharshadi, M. Shafae, and Z. Niazi, "ZnS@ reduced graphene oxide nanocomposite as an effective sunlight driven photocatalyst for degradation of reactive black 5: A mechanistic approach", *Separation and Purification Technology*, vol. 202, pp. 326-334, **2018**
- [63] B. Palas, G. Ersöz, and S. Atalay, "Catalytic wet air oxidation of Reactive Black 5 in the presence of LaNiO<sub>3</sub> perovskite catalyst as a green process for azo dye removal", *Chemosphere*, vol. 209, pp. 823-830, **2018**.





**Figure 1** : Diffractogrammes des poudres TCOeau et TCOpro

