

RREPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences

Thèse de Doctorat

Présentée par

M^{lle} MERRAD Samiya

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

Filière : Chimie

Option : Chimie analytique

Application de l'adsorption et de la photocatalyse dans la dépollution des eaux.

Soutenue publiquement le : 16/12/2023, Devant le jury :

M^{me}.	TERRACHET-BOUAZIZ	Souhila	Prof	UMBB	Présidente
M.	ABBAS	Moussa	Prof	UMBB	Directeur de thèse
M.	TRARI	Mohamed	Prof	USTHB	Co-directeur de thèse
M^{me}	GHEMMIT	Naima	Prof	UMBB	Examinatrice
M^{me}	HELAILI	Nassima	Prof	USTHB	Examinatrice
M.	AKSAS	Hammouche	Prof	UMBB	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude envers DIEU le Tout-Puissant de m'avoir permis d'acquérir les connaissances et la patience, car je n'aurais jamais atteint mon objectif de mener à bien ce travail sans l'aide et la miséricorde d'ALLAH.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur M. ABBAS, Professeur à l'Université M'Hamed Bougara Boumerdès et Monsieur M. TRARI, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, au Laboratoire des Technologies Douces, Valorisation, Physicochimie des Matériaux Biologiques et Biodiversité (LTDVPMBB, UMBB) et au Laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (LSVER, USTHB).

Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour leur encadrement, pour les précieuses connaissances et remarques qu'ils m'ont transmis, pour leur disponibilité et pour leur confiance qu'ils m'ont témoignée durant les années de la préparation de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame S. TERRACHET-BOUAZIZ, Professeure à l'UMBB, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse. Mes chaleureux remerciements vont également à Madame N. GHEMMIT, Professeure à l'UMBB, à Madame N. HELAILI, Professeure à l'USTHB et à Monsieur H. AKSAS Professeur à l'UMBB, d'avoir accepté l'évaluation de mon travail.

Je tiens à remercier énormément Madame R. BRAHIMI, Maître de Conférences Classe A à l'USTHB pour son soutien durant ma formation au laboratoire (LSVER).

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur B. BELLAL, que DIEU l'accueille dans son vaste paradis, pour les conseils qu'il m'a donnés.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame la directrice N. BEHIDJ et les ingénieurs du laboratoire LTDVPMBB : H. SENOUSSAOUI, Y. LOUNIS et S. ACHAABANE ainsi que les membres du laboratoire LSVER, pour leur aide et l'ambiance familiale qu'ils ont créées.

Je remercie tout particulièrement mes amies et mes collègues qui m'ont soutenu et encouragé de près ou de loin tout au long de ces années.

Dédicace

À mes chers parents, à mes frères et sœurs ainsi qu'à ma tante, qui ont cru en moi, qui m'ont soutenu tout au long de mon cursus universitaire. Votre tendresse et vos encouragements inestimables ont été des éléments clés de ma réussite. Je vous dois tellement que ce travail ne suffit pas à témoigner et à vous apporter toute la fierté méritée.

À toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin pour accomplir ce travail, en particulier Zineb et Salma.

À toutes les personnes qui m'ont donné le courage et l'enthousiasme.

À toutes les personnes qui ont cru en moi.

À mes chères amies.

Je dédie ce travail.

S. MERRAD

Résumé

Dans ce travail, deux semi-conducteurs à base de titanates ainsi qu'un charbon actif dérivé des coquilles de noix ont été élaborés par des méthodes simples, pour des applications environnementales. Diverses techniques d'analyses ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux, notamment l'analyse thermique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie FTIR-ATR, l'analyse texturale, la caractérisation optique, ainsi que des mesures électrochimiques et électriques des catalyseurs.

Les résultats mettent en évidence le défi associé à la dépollution des eaux contenant des colorants, par l'utilisation des Pérovskites $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ et $\text{BaTiO}_{3-\delta}$, révélant un fort potentiel de photo-oxydation du « Rouge Congo » grâce à l'exploitation de la lumière solaire. Par ailleurs, le charbon actif (ACWS) a également démontré une capacité d'adsorption considérable en éliminant le colorant cationique « Vert de Malachite ». Une étude d'optimisation des variables influençant les cinétiques d'élimination des deux colorants a été effectuée. De plus, la régénération chimique et oxydante du charbon, en le combinant avec les Pérovskites, souligne la durabilité du processus.

Mots clés : Pérovskite ; Photo-oxydation ; Charbon actif ; Coquilles de noix ; Adsorption ; Isotherme ; Colorant ; Régénération.

Abstract

In this study, two titanate-based semiconductors as well as activated carbon derived from walnut shells were prepared by simple methods for environmental applications. Various analytical techniques are employed to characterize the materials, including thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, textural analysis, FTIR-ATR spectroscopy, optical characterization, as well as electrochemical and electrical measurements of the catalysts.

The results highlight the challenge related to remediation of water containing dyes using $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ and $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ perovskites, revealing a strong potential for photo-oxidation of « Congo Red » by using sunlight. Furthermore, the activated carbon (ACWS) demonstrated a considerable adsorption capacity by removing the cationic dye « Malachite Green ». An optimization study of the variables influencing the dyes removal kinetics was performed. In addition, chemical and oxidative regeneration of the activated carbon, in combination with the perovskites, proved the sustainability of the process.

Keywords : perovskite ; Photo-oxidation ; Activated carbon ; Walnut Shells ; Adsorption ; Isotherm ; Dye ; Regeneration.

الملخص

في هذا العمل تم تحضير اثنين من أشباه الموصلات معتمدة على التيتانيوم وكذا كربونا منشطا مشتقا من قشور الجوز بطريقة بسيطة، حيث استعملت هذه المواد لحماية المحيط.

تم استخدام طرق تحليلية مختلفة لتوصيف المواد، بما في ذلك: التحليل الحراري، حيود الأشعة السينية، المسح المجهر الإلكتروني، التحليل التركيبي، التحليل البصري وكذلك القياسات الكهروكيميائية والكهربائية لأشباه الموصلات.

سلطت النتائج الضوء على التحدي المتمثل في إزالة تلوث المياه بالأصبغ، وقد أظهرت إمكانية عالية للأكسدة الضوئية لأحمر الكونغو عن طريق أشباه الموصلات، البيرو فسكيت، باستخدام ضوء الشمس. كما أظهر الكربون المنشط قدرة إمتزاز كبيرة للصبغ الكاثيوني أخضر المالاثيت. تم إجراء دراسة معمقة للمتغيرات المؤثرة على عملية التخلص من الملوثين. علاوة على ذلك، التجديد الكيميائي وكذلك عن طريق الأكسدة للكربون المنشط، من خلال دمج مع أشباه الموصلات، سلط الضوء على استدامة عملية نزع الأصبغ.

الكلمات المفتاحية:

بيرو فسكيت، أكسدة ضوئية، كربون منشط، قشور الجوز، الإمتزاز، إيزوترم، أصبغ، تجديد المواد.

Table des matières

Introduction générale	2
Chapitre I : Synthèse bibliographique	8
I.1 Photocatalyse hétérogène	8
I.1.1 Généralités sur les semi-conducteurs	8
I.1.1.1 Types de matériaux et structure de bandes	8
I.1.1.2 Optique des semi-conducteurs	9
I.1.1.3 Mécanisme de conduction des semi-conducteurs	10
I.1.1.4 Interface SC/électrolyte	10
I.1.1.4.1 <i>Potentiel de bande plate</i>	10
I.1.1.4.2 <i>Modèle de Gartner</i>	11
I.1.1.4.3 <i>Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)</i>	12
I.1.2 Application des semi-conducteurs à large bande interdite à la photo-dégradation	13
I.1.3 Principe et mécanisme de photo-dégradation	14
I.1.4 Les matériaux Pérovskites	15
I.1.5 Mécanisme de conduction dans les Pérovskites non dopées	16
Références bibliographiques	18
I.2 Charbon Actif et Adsorption	20
I.2.1 Généralités sur les charbons actifs	20
I.2.1.1 Propriétés physico-chimiques du charbon actif	20
I.2.1.1.1 <i>Composition chimique et fonctions de surface</i>	20
I.2.1.1.2 <i>Classification des pores et surface spécifique</i>	21
I.2.1.2 Activation du charbon et microstructure	21
I.2.1.2.1 <i>Activation physique</i>	21
I.2.1.2.2 <i>Activation chimique</i>	22
I.2.1.3 Régénération du charbon actif	22
I.2.2 Phénomène d'adsorption	23
I.2.2.1 Introduction	23
I.2.2.2 Modes d'adsorption	23
I.2.2.2.1 <i>Adsorption physique</i>	23
I.2.2.2.2 <i>Adsorption chimique</i>	24
I.2.3 Cinétique et transfert de matière	25
I.2.3.1 Transfert de matière	25
I.2.3.2 Modélisation des cinétiques	26
I.2.3.2.1 <i>Modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren)</i>	26
I.2.3.2.2 <i>Modèle de Pseudo-Second Ordre</i>	26
I.2.3.2.3 <i>Modèle d'Elovich (1943)</i>	27
I.2.3.2.4 <i>Modèle de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris 1963)</i>	28

I.2.4	Modèle d'isothermes d'adsorption	28
I.2.4.1	Modélisation des isothermes.....	30
I.2.4.1.1	Modèle Langmuir (1908).....	30
I.2.4.1.2	Modèle Freundlich (1906).....	31
I.2.4.1.3	Modèle de Temkin (1940).....	31
I.2.4.1.4	Modèle d'Elovich (1962).....	32
I.2.4.2	Approche thermodynamique.....	32
	Références bibliographiques.....	35
I.3	Pollution des eaux et généralités sur les colorants	37
I.3.1	Pollution des eaux.....	37
I.3.2	Pollution en Algérie : régions touchées et réglementations en vigueur	38
I.3.3	Généralités sur les colorants.....	39
I.3.3.1	Toxicité du Rouge Congo et du Vert de malachite.....	40
I.3.3.2	Élimination des colorants.....	41
I.3.3.2.1	Adsorption sur charbon actif.....	41
I.3.3.2.2	Photo-dégradation	42
	Références Bibliographiques.....	43
	Chapitre II : Synthèse des matériaux et techniques expérimentales.....	47
II.1	Synthèse des catalyseurs et élaboration du charbon actif.....	47
II.1.1	Synthèse des catalyseurs	48
II.1.2	Élaboration du charbon	49
II.2	Techniques de caractérisation.....	50
II.2.1	Analyse Thermique (ATG/DSC).....	50
II.2.2	Analyse structurale.....	50
II.2.2.1	Diffraction des Rayons X (DRX).....	50
II.2.2.2	Spectroscopie infrarouge en mode ATR	51
II.2.3	Analyse texturale	51
II.2.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	51
II.2.3.2	Analyse BET (Brunauer, Emmett et Teller).....	51
II.2.4	Spectroscopie UV-Visible en mode Réflectance diffuse	53
II.2.5	Propriétés électriques des catalyseurs.....	53
II.2.5.1	Mesure de la conductivité	53
II.2.5.2	Mesure de la constante diélectrique.....	54
II.2.6	Caractérisations électrochimiques des catalyseurs.....	54
II.2.6.1	Détermination du potentiel de bande plate.....	55
II.2.6.2	Courbes Intensité-Potentiel (J-E).....	55
II.2.6.3	Mesure d'impédance électrochimique (SIE)	56
II.2.7	Spectrophotométrie UV/Visible	56
II.2.8	Détermination des paramètres physiques des matériaux.....	56
II.2.8.1	Détermination du pH de charge nulle (pH_{pzc}) par la méthode Drift	56
II.2.8.2	Détermination du taux de cendres.....	56
II.2.8.3	Taux d'humidité et teneur en eau	57

II.3 Applications environnementales	58
II.3.1 Photo-activité des Pérovskites SrTiO_{3-δ} et BaTiO_{3-δ}	58
II.3.1.1 Etude paramétrique de la photo-dégradation du Rouge Congo	58
II.3.1.2 Régénération des catalyseurs	59
II.3.2 Etude de l'adsorption par ACWS	60
II.3.2.1 Etude paramétrique	60
II.3.2.2 Etude de la Régénération	61
II.3.2.2.1 Régénération chimique	61
II.3.2.2.2 Régénération par voie oxydante (solaire)	61
Références bibliographiques.....	62
Chapitre III : Résultats et discussion	64
III.1 Photocatalyse	64
III.1.1 Caractérisation des catalyseurs	64
III.1.1.1 Analyse thermogravimétrique et calorimétrique	64
III.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	65
III.1.1.3 Analyse par FTIR-ATR	66
III.1.1.4 Analyse par microscopie électronique à balayage	67
III.1.1.5 Analyse BET.....	68
III.1.1.6 Caractérisation physique et électrochimique des catalyseurs	69
III.1.1.6.1 Propriétés optiques des catalyseurs	69
III.1.1.6.2 Conductivité électrique	70
III.1.1.6.3 Caractérisation électrochimique	71
III.1.1.6.3.1. Courbes Intensité de courant- Potentiel.....	71
III.1.1.6.3.2. Détermination du potentiel de bande plate.....	72
III.1.1.6.3.3. Etude de l'impédance électrochimique (SIE).....	73
III.1.1.7 Point de charge nulle (pH _{PZC})	75
III.1.2 Etude de la photoactivité	76
III.1.2.1 Photodégradation du Rouge Congo par l'utilisation de SrTiO _{3-δ} et BaTiO _{3-δ}	76
III.1.2.1.1 Effet de la dose des catalyseurs.....	77
III.1.2.1.2 Effet de la concentration du Rouge Congo	77
III.1.2.1.3 Effet du pH.....	78
III.1.2.1.4 Effet de la source d'irradiation	79
III.1.2.1.5 Effet d'anions.....	81
III.1.2.1.6 Mécanisme de photo-dégradation.....	82
III.1.2.1.6.1 Effet des capteurs des espèces réactives	82
III.1.2.1.6.2 Régénération sous irradiations solaires	84
Références bibliographiques.....	86
III.2 Adsorption	88
III.2.1 Caractérisation du charbon actif élaboré (ACWS)	88
III.2.1.1 Analyse thermogravimétrique.....	88
III.2.1.2 Détermination de la texture poreuse (méthode de BET).....	88
III.2.1.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	90
III.2.1.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).....	90
III.2.1.5 Spectroscopie infrarouge en mode ATR	91

III.2.1.6	Détermination des paramètres physico-chimiques du charbon.....	92
III.2.1.6.1	<i>Point de charge nulle (pH_{PZC}) du charbon ACWS</i>	92
III.2.1.6.2	<i>Taux de cendre, Humidité et Teneur en eau</i>	93
III.2.2	Adsorption du Vert de Malachite sur le charbon (ACWS)	94
III.2.2.1	Etude paramétrique d'adsorption en mode batch	94
III.2.2.1.1	<i>Effet de pH.....</i>	94
III.2.2.1.2	<i>Effet du temps de contact et de la concentration initiale.....</i>	95
III.2.2.1.3	<i>Effet de la dose du charbon.....</i>	96
III.2.2.1.4	<i>Effet de la granulométrie du charbon</i>	97
III.2.2.1.5	<i>Effet de la vitesse d'agitation</i>	97
III.2.2.1.6	<i>Effet de la température</i>	98
III.2.2.2	Modélisation des isothermes d'adsorption	99
III.2.2.3	Aspect thermodynamique.....	100
III.2.2.4	Cinétique d'adsorption.....	102
III.2.2.3.1	<i>Modèle de Pseudo-Premier Ordre, Pseudo -Second Ordre et modèle d'Elovich</i>	102
III.2.2.3.2	<i>Diffusion intra-particulaire</i>	103
III.2.2.5	Mécanisme d'adsorption	105
III.2.2.6	Régénération du charbon.....	106
III.2.2.5.2	<i>Régénération par voie chimique</i>	106
III.2.2.5.3	<i>Régénération par voie solaire</i>	107
	Références bibliographiques.....	109
	Conclusion générale	113

Annexes

I. Caractérisation

Figure 1 : Spectre DRX de TiO_2 .

Tableau 1 : Paramètres texturaux de TiO_2 obtenus par l'analyse DRX.

Figure 2 : Transition indirecte de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$. Insert : $\text{Ln}(\alpha_\lambda h\nu)$ vs $\text{Ln}(h\nu - E_g)$.

Figure 3 : Spectre XPS de STO. (a) Spectre total, (b) oxygène, (c) titane et (d) strontium.

Figure 4 : Images MEB avant et après adsorption.

Tableau 2 : Analyse par Fluorescence X du charbon préparé.

Figure 5 : Courbes de polarisation de : (a) $\text{STO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ et (b) $\text{BTO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (10^{-1} M) par la méthode de tafel dans l'obscurité et sous lumière UV.

II. Application

Figure 6 : Courbes d'étalonnages des colorants étudiés, (a) Rouge Congo, (b) Vert de Malachite.

Figure 7 : Effet de la source de lumière sur la photodégradation du RC.

Figure 8 : Effet d'anions sur la photodégradation sous lumière UV du Rouge Congo par : (a) STO, (b) BTO.

Figure 9 : Spectre de photo-dégradation du Rouge Congo par STO sous irradiation solaire.

Figure 10 : Spectre de photo-dégradation du Rouge Congo par BTO sous irradiation solaire.

Figure 11 : Photo-dégradation du VM par (a) STO, (b) BTO, effet synergétique (c) STO/ACWS , (d) STO/ACWS , pendant 5 heures d'irradiation solaire.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Structure des bandes énergétiques dans le cas de : (a) d'un isolant, (b) un semi-conducteur et (c) un conducteur, k : constante de Boltzmann et T : la température en Kelvin.....	9
Figure I. 2 : Transition optique : (a) directe (b) indirecte.	9
Figure I. 3 : Interface semi-conducteur/électrolyte lors de la déplétion.	11
Figure I. 4 : Diagramme des impédances sur le plan Nyquist.	12
Figure I. 5 : Mécanisme de dégradation par photosensibilisation sous lumière visible.	13
Figure I. 6 : Etapes du processus photocatalytique : (a) Transfert des réactifs de la solution vers la surface du catalyseur et adsorption. (b) Génération des paires (e^- , h^+). (c) Réaction des radicaux avec la phase adsorbée. (e) Désorption des produits intermédiaires et/ou finals. (f) Transfert de ces produits de la région de surface vers la solution.	15
Figure I. 7 : Structure Pérovskite : (a) cubique, (b) tétragonale, (c) orthorhombique.	16
Figure I. 8 : formation des lacunes d'oxygène et déformation des octaèdres dans la Pérovskite $\text{SmNiO}_{3-\delta}$	17
Figure I. 9 : Les groupements les plus importants sur une surface de carbone.	20
Figure I. 10 : Microstructure d'un charbon actif.	21
Figure I. 11 : Etapes du processus d'adsorption.	25
Figure I. 12 : Classification des isothermes selon Giles et al., présentées par Limousin et al.,	29
Figure I. 13 : Classification des isothermes d'adsorption gaz-solide.	30
Figure I. 14 : Classification des colorants selon la nature du chromophore.	39

Chapitre II

Figure II. 1 : Protocole expérimental de la synthèse des catalyseurs.	48
Figure II. 2 : Protocole expérimental général de l'activation par ZnCl_2	49
Figure II. 3 : Schéma du dispositif expérimental de mesure de conductivité.....	54
Figure II. 4 : Schéma de l'électrode de travail.	54
Figure II. 5 : Montage expérimental de la caractérisation électrochimique.	55
Figure II. 6 : Dispositif utilisé pour la photo-oxydation du colorant RC sous lumière UV.....	58

Chapitre III

Figure III. 1 : Analyse thermique des mélanges initiaux : (a) TiO_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et (b) TiO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	64
Figure III. 2 : Spectre DRX de STO obtenu à 850 °C. Insert : à 750 °C.	65
Figure III. 3 : Spectre DRX de BTO obtenu à 650 °C.	66
Figure III. 4 : Spectres ATR (a) STO et (b) BTO.	67
Figure III. 5 : Images MEB et spectre EDX du STO préparé à 850 °C.	67
Figure III. 6 : Images MEB et spectre EDX du BTO préparé à 650 °C.	68
Figure III. 7 : Isothermes d'adsorption/désorption par N_2 . (a) STO, (b) BTO.	69
Figure III. 8 : Gaps énergétiques des catalyseurs. (a) Transition indirecte STO (Insert : directe) et (b) transition directe BTO (Insert : indirecte).	70
Figure III. 9 : Energie d'activation des catalyseurs (a) STO et (b) BTO. Insert : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température.	71
Figure III. 10 : Variation de photocourant net (a) STO et (b) BTO, Insert : courbes cycliques dans l'obscurité et sous irradiation UV dans une solution Na_2SO_4 (10^{-1} M, $\text{pH} \sim 7$). Vitesse de balayage $10 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$, plage de potentiel (-1.5 – 2.5 V).	71
Figure III. 11 : Courbes Mott-Schottky (a) de STO et (b) de BTO dans une solution Na_2SO_4 (10^{-1} M, $\text{pH} \sim 7$).	73
Figure III. 12 : Diagramme d'impédance du système STO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M, $\text{pH} \sim 7$) dans les plans de : (a) Nyquist, insert : circuit électrique équivalent, (b) Bode.	74
Figure III. 13 : Diagramme d'impédance du système BTO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M, $\text{pH} \sim 7$) dans les plans de : (a) Nyquist, insert : circuit électrique équivalent, (b) Bode.	75

Figure III. 14 : Point de charge nulle des catalyseurs STO et BTO et zones de prédominance des charges.	76
Figure III. 15 : Effet de la dose des catalyseurs sur l'élimination du RC par : (a) STO, (b) BTO.....	77
Figure III. 16 : Cinétique de dégradation du colorant par : (a) STO, (b) BTO. Insert : effet de la concentration du colorant sur le processus d'adsorption et de photo-dégradation. Dose (STO) = 0.8 g/L, Dose (BTO) = 0.6 g/L, pH = 7, V _{solution} = 250 mL, lumière UV.....	78
Figure III. 17 : Effet du pH sur l'adsorption et la photo-dégradation par : (a) STO et (b) BTO. Insert : cinétique de dégradation. Dose (STO) = 0.8 g/L, Dose (BTO) = 0.6 g/L, C _o (RC) = 10 mg/L, V _{solution} = 250 mL, lumière UV.	79
Figure III. 18 : Injection d'électrons de RC LUMO vers STO/BTO-BC. Insert : Photocurrent. D : dans l'obscurité. L : sous lumière visible.....	80
Figure III. 19 : Effet d'anions sur l'adsorption et la dégradation du colorant RC par : (a) STO et (b) BTO sous lumière UV et solaire. Dose (STO) = 0.8 g/L, Dose (BTO) = 0.6 g/L, C _o (RC) = 10 mg/L, V _{solution} = 250 mL.	82
Figure III. 20 : Effet de capteurs des espèces réactives sur la dégradation du RC. Dose (STO) = 0.8 g/L, Dose (BTO) = 0.6 g/L, C _o (RC) = 10 mg/L, V _{solution} = 250 mL, lumière UV.	83
Figure III. 21 : Schéma énergétique du système STO/RC et mécanisme de dégradation.	84
Figure III. 22 : Schéma énergétique du système BTO/RC et mécanisme de dégradation.....	84
Figure III. 23 : Régénération sous lumière solaire des catalyseurs : (a) STO, (b) BTO. Dose (STO) = 0.8 g/L, Dose (BTO) = 0.6 g/L, C _o (RC) = 10 mg/L, V _{solution} = 250 mL.....	85
Figure III. 24 : Spectres DRX des catalyseurs après régénération.	85
Figure III. 25 : Analyse thermique de la composition WS/ZnCl ₂	88
Figure III. 26 : Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K sur le charbon (ACWS). Insert : distribution de la taille des pores.....	89
Figure III. 27 : Spectre DRX du précurseur (WS), charbon activé avant adsorption (ACWS) et après adsorption.	90
Figure III. 28 : Microscopie électronique à balayage du charbon : (a) Avant adsorption granulométrie 0.045-0.075 mm, (b) granulométrie 0.5-1 mm, (c) et (d) Après adsorption.	91
Figure III. 29 : Spectres EDX du charbon activé. Insert : composition élémentaire.	91
Figure III. 30 : Spectre ATR : (a) coquilles de noix, (b) charbon actif avant adsorption, (c) après adsorption.	92
Figure III. 31 : pH de charge nulle du charbon.....	93
Figure III. 32 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH, T = 25 °C, C _o = 40 mg/L, agitation = 400 tr/min, dose = 1 g/L et granulométrie (0.106 - 0.2 mm).....	95
Figure III. 33 : Effet de la concentration et le temps, T = 25 °C, pH = 6, agitation = 350 tr/min, dose = 1 g/L et granulométrie (0.106 - 0.2 mm).	96
Figure III. 34 : Effet de la dose, T = 25 °C, pH = 6, C _o = 150 mg/L, agitation = 350 tr/min, t _{eq} = 60 min et granulométrie (0.106 - 0.2 mm).	96
Figure III. 35 : Effet de la granulométrie, C _o = 150 mg/L, T = 25 °C, pH = 6, agitation = 350 tr/min, dose = 0.8 g/L et t _{eq} = 60 min.	97
Figure III. 36 : Effet de la vitesse d'agitation, C _o = 150 mg/L, T = 25 °C, pH = 6, granulométrie 45 - 75 µm, dose = 0.8 g/L et t _{eq} = 60 min.	98
Figure III. 37 : Effet de la température sur l'adsorption du VM. C _o = 150 mg/L, pH = 6, granulométrie 45 - 75 µm, dose = 0.8 g/L, vitesse = 400 tr/min.....	98
Figure III. 38 : Modélisation des isothermes d'adsorption à (a) T = 298 et (b) 318 K.	100
Figure III. 39 : Grandeurs thermodynamiques. (a) Enthalpie, entropie et enthalpie libre. (b) Energie d'activation du processus.....	101
Figure III. 40 : Modélisation des cinétiques d'adsorption par des modèles : (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre et (c) le modèle d'Elovich.	103
Figure III. 41 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire.	104
Figure III. 42 : Mécanisme probable pour l'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon préparé.....	105
Figure III. 43 : Régénération du charbon par voie chimique. Ac. A : Acide acétique.....	106
Figure III. 44 : Résultats de régénération par photo-oxydation, t = 10 heures.....	107
Figure III. 45 : Mécanisme proposé de la régénération des matériaux par voie oxydante.	108

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Limites réglementaires des effluents des industries en Algérie.	38
Tableau I. 2 : Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.	41
Tableau I. 3 : Précurseurs agricoles utilisés pour l'adsorption des colorants.	41
Tableau I. 4 : Semi-conducteurs appliqués pour la photo-dégradation des colorants.	42

Chapitre II

Tableau II. 1 : Produits de synthèse des matériaux et leurs applications.	47
Tableau II. 2 : Paramètres physico-chimiques de photo-dégradation du RC par STO et BTO.	59
Tableau II. 3 : Variation des paramètres physico-chimiques pour l'élimination du VM par ACWS.	60

Chapitre III

Tableau III. 1 : Paramètres structuraux des catalyseurs calculés à partir de l'analyse DRX.	66
Tableau III. 2 : Analyse EDX et valeurs théoriques du catalyseur STO.	68
Tableau III. 3 : Analyse EDX et valeurs théoriques du catalyseur BTO.	68
Tableau III. 4 : Paramètres électrocinétiques de l'interface STO, BTO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M).	72
Tableau III. 5 : Paramètres électrochimiques de l'interface STO, BTO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M).	73
Tableau III. 6 : Paramètres issus de la simulation des diagrammes d'impédances du système STO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M).	74
Tableau III. 7 : Paramètres issus de la simulation du diagramme d'impédance du système BTO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M). ...	75
Tableau III. 8 : Paramètres cinétiques de la photo-dégradation du RC par STO.	80
Tableau III. 9 : Paramètres cinétiques de la photo-dégradation du RC par BTO.	81
Tableau III. 10 : Paramètres texturaux du charbon à partir de l'exploitation de l'isotherme d'adsorption-désorption.	89
Tableau III. 11 : Propriétés physico-chimiques du charbon.	93
Tableau III. 12 : Paramètres des isothermes d'adsorption du VM.	100
Tableau III. 13 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM.	101
Tableau III. 14 : Paramètres des modèles cinétiques	104

Liste des abréviations

I. Photocatalyse

SC	Semi-conducteur
λ	Longueur d'onde (nm)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
E_g	Energie de la bande interdite (eV)
$E_{ox/red}$	Potentiel d'oxydoréduction (V)
E_{BV}	Potentiel de la bande de valence (V)
E_{BC}	Potentiel de la bande de conduction (V)
$h\nu$	Energie d'un photon de lumière (eV)
HOMO	La plus haute orbitale moléculaire occupée
LUMO	La plus basse orbitale moléculaire inoccupée
α_λ	Coefficient d'absorption optique (Sans unité)
$E_{fb} = V_{fb}$	Flat band potential (potentiel de bande plate) (V)
ϵ	Permittivité du semi-conducteur sans unité
(e^-/t^+)	Paire électron/trous
E_a	Energie d'activation (eV)
e^-_{BC}	Electron de la bande de conduction
t^+_{BV}	Trou dans la bande de valence
W	Région de charge spatiale (nm)
N_D	Porteurs de charges donneurs (cm^{-3})
N_A	Porteurs de charges accepteurs (cm^{-3})
STO	$SrTiO_{3-\delta}$
BTO	$BaTiO_{3-\delta}$
$E_{on} = V_{on}$	Onset potential (V)
J_{ph}	Photo-courant net (A/cm^2)
J_L	Courant sous illumination (A/cm^2)
J_D	Courant dans l'obscurité (A/cm^2)
σ	Conductivité (Ωm) ⁻¹
ρ	Résistivité (Ωm)
μ	Mobilité électrique ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
OCP	Open circuit potential (circuit ouvert)
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
R_{el}	Résistance de l'électrolyte (Ωcm^2)
R_b	Résistance du bulk (Ωcm^2)
R_{gb}	Résistance du joint de grain (Ωcm^2)
W_b	Résistance de Warburg
E_{corr}	Potentiel de corrosion (V)
J_{corr}	Courant de corrosion (mA/cm^2)
V_{corr}	Vitesse de corrosion ($\mu A/cm^2$)

R_p	Résistance de polarisation ($\Omega \text{ cm}^2$)
J_o	Courant d'échange (A/cm^2)
θ	Angle de déplétion ($^\circ$)
CPE	Constant Phase Element
DRX	Diffraction des rayons X
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards
D	Taille des cristallites (nm)
pH_{pzc}	Point de charge nulle
RC	Rouge Congo

II. Adsorption

CA	Charbon actif
ACWS	Charbon actif à base des coquilles de noix (Walnut shells activated carbon)
VM	Vert de Malachite
IUPAC	Union Internationale de la chimie Pure et Appliquée.
q_t	Quantités adsorbées au temps de mesure (mg/g)
q_e	Quantités adsorbées à l'équilibre (mg/g)
p/p_o	Pression relative (sans unité)
C_t	Concentration résiduelle à l'instant (t) (mg/L)
C_e	Concentration mesurée à l'équilibre (mg/L)
ΔH°	Variation d'enthalpie standard (kJ/mol)
ΔS°	Variation d'entropie standard (kJ/mol K)
ΔG°	Variation d'enthalpie libre standard (kJ/mol)
K_c	Constante d'équilibre
E_a	Energie d'activation du soluté (kJ/mol)
q_{max}	Capacité d'adsorption maximale calculée (mg/g)
q_{ex}	Capacité d'adsorption expérimentale (mg/g)

Introduction générale

Introduction générale

Les ressources en eau revêtent une importance cruciale dans un monde confronté à des défis tels que la croissance démographique, le changement climatique et l'augmentation des besoins en eau dans l'agriculture et l'industrie. Cependant, l'élimination des contaminants et l'efficacité limitée du traitement de l'eau envers un certain nombre de substances nocives peuvent entraîner une réduction de la qualité de l'eau et des dommages à l'environnement aquatique, mais également aux humains. L'élimination des polluants hautement toxiques, tels que les colorants, les composés phénoliques, les métaux, les pesticides et les médicaments représente un défi majeur. Ces substances sont détectées non seulement dans les eaux usées, mais aussi dans les eaux de surface et même potables, car les méthodes conventionnelles utilisées dans les stations d'épuration ne permettent pas leur élimination [1].

L'industrie textile engendre un problème environnemental sérieux à cause de la quantité et de la charge chimique de l'eau rejetée. L'eau est utilisée comme principal moyen d'élimination des impuretés, d'application de colorants et d'agents de finition. Environ 20 % de la pollution mondiale de l'eau provient de la teinture et de la finition des produits textiles [2]. Bien que les matières colorantes ne représentent pas une charge significative par rapport aux autres substances utilisées dans le procédé, elles provoquent la coloration de l'effluent, ce qui peut réduire l'exposition à la lumière des organismes photosynthétiques aquatiques [3]. En plus du secteur textile, l'utilisation de colorants a été intégrée dans de nombreux processus industriels. Actuellement, plusieurs législations sont en vigueur pour assurer l'élimination correcte de ces effluents. Cependant, à l'échelle mondiale, on estime que plus de 80 % des eaux usées sont encore éliminées sans traitement approprié [4].

La contamination des réseaux d'adduction d'eau, à long terme, aggrave le potentiel mutagène, cancérogène et pathogène chez l'homme [5]. Les méthodes généralement utilisées pour le traitement des eaux usées peuvent être physiques (décantation, flottation, etc.), biologiques (digestion anaérobie, boues activées, lagunage, lit bactérien, etc.) ou physico-chimiques/chimiques (précipitation, désinfection, adsorption, etc.) [6-9].

Le choix du traitement dépend de la nature des polluants à éliminer ainsi que de leur concentration. L'adsorption sur charbon actif (CA) est peu utilisée pour l'épuration des eaux usées poly-contaminées dans le traitement d'épuration principal, même si sa capacité d'adsorption des composés chimiques est élevée. Elle constitue un procédé de choix pour le traitement des eaux (potables, souterraines, etc.) contenant de faibles concentrations de polluants. La capacité d'un CA à adsorber les polluants dépend de la répartition de la taille de ses pores, de la taille des molécules à traiter, de leur concentration et d'autres paramètres tels que la température, la nature du solvant ainsi que la force ionique [10]. Par conséquent, ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant de la recherche pour la production de charbons actifs à partir de précurseurs renouvelables et moins chers qui sont principalement des sous-produits industriels et agricoles, pour le traitement des eaux usées. Cependant, les charbons actifs

disponibles dans le commerce sont relativement chers, leur coût de production et de régénération peuvent être des facteurs limitants. Les adsorbants modifiés ont une capacité d'adsorption plus sélective et plus sensible [11]. De nombreux précurseurs tels que la tige de coton [12], les noyaux d'olive [13], la coque de noix de coco [14], la balle de riz [15], l'écorce d'orange [16], la coque de pistache [17] et le son de blé [18], le dioxyde de titane [19], le silicate mésoporeux [20] sont utilisés dans les applications d'adsorption.

La photocatalyse hétérogène est une méthode d'oxydation avancée, non sélective, émergente pour la dégradation des polluants organiques par l'utilisation des semi-conducteurs. Elle s'effectue par la génération des radicaux hautement réactifs ($O_2^{\bullet-}$ et $\bullet OH$) lors d'une exposition à une irradiation artificielle ou solaire [21]. Les catalyseurs à base de titanate, tels que TiO_2 , $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$, présentent de bonnes propriétés photo-catalytiques vis-à-vis de différents types de polluants [22-24]. Cependant, ils n'absorbent que dans la région ultraviolette, qui représente seulement environ 4 % du spectre solaire [25]. Afin d'augmenter leur capacité d'absorption vers le spectre visible tout en maintenant leur position de bandes, diverses méthodes de synthèse ont été adoptées, notamment les hétérojonctions et l'introduction de métaux ou de non-métaux dans leurs réseaux cristallins [22]. Une autre approche envisageable pour exploiter cette catégorie de semi-conducteurs, consiste à injecter les électrons des composés organiques, produits suite à une excitation par la lumière visible, dans la bande de conduction de ces semi-conducteurs. Cette méthode a fait l'objet de différentes applications photo-catalytiques [25-27], et elle est également pertinente pour la thématique abordée dans cette thèse.

L'utilisation des matériaux hybrides, associant les adsorbants et les catalyseurs, dans les applications de photo-dégradation constitue une stratégie prometteuse pour combiner les avantages et améliorer le processus de dépollution des eaux. Cela offre une voie efficace et économique pour régénérer les adsorbants [28, 29]. De plus, les semi-conducteurs peuvent également présenter une capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants traités, créant ainsi un effet synergétique entre l'adsorption et la photo-dégradation. Par conséquent, l'oxydation des polluants se produit à la fois pour les molécules adsorbées et en phase liquide.

L'objectif de ce travail consiste en l'application de deux techniques économiques pour la dépollution des eaux, à savoir la photocatalyse hétérogène pour l'élimination du colorant Rouge Congo (RC) en présence des catalyseurs $SrTiO_{3-\delta}$ et $BaTiO_{3-\delta}$, ainsi que l'adsorption en mode batch du colorant Vert de Malachite (VM) sur un charbon actif élaboré à partir des coquilles de noix (ACWS). Cette thèse est composée des trois chapitres suivants :

Le **premier chapitre** présente une synthèse bibliographique portant sur les concepts de la photocatalyse hétérogène et du processus d'adsorption sur charbon actif, ainsi que sur la problématique de la pollution des eaux et les différentes sources de contamination.

Le **deuxième chapitre** est focalisé sur les méthodes d'élaboration des matériaux, les méthodes de caractérisation utilisées, ainsi que les protocoles expérimentaux de l'étude paramétrique de la photo-dégradation du Rouge Congo (RC) en présence des catalyseurs synthétisés et de l'adsorption du Vert de malachite (VM) sur le charbon préparé. De plus, une attention particulière est accordée à la régénération des matériaux par voie chimique et oxydante.

Le **troisième chapitre** est consacré à la présentation des résultats obtenus. Elle englobe la caractérisation par : ATG/DSC, DRX, FTIR-ATR, MEB-EDX, BET, réflectance diffuse ainsi que les mesures électrochimiques et électriques des catalyseurs. Elle présente également les résultats relatifs à l'application environnementale et à la régénération des matériaux.

Nous avons terminé la thèse par un récapitulatif des principaux résultats obtenus et des perspectives envisageables dans l'avenir.

Références Bibliographiques

- [1] D.C. da Silva Alves, B. Healy, L.A. de A. Pinto, T.R.S. Cadaval, C.B. Breslin. Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments. *Molecules*. (2021) 26, 594.
- [2] European Environment Agency.d.<https://www.eea.europa.eu/publications/textiles-in-europe's-circular-economy>.
- [3] S. Sudarshan, S. Harikrishnan, G. RathiBhuvaneswari, V. Alamelu, S. Aanand, A. Rajasekar, M. Govarthan. Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. *Journal of Applied Microbiology*. (2023) 134, 1xac064.
- [4] WWAP (United Nations World Water Assessment Programme) (2017). *The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater: The Untapped Resource*. Paris: UNESCO.
- [5] S. I. Siddiqui, E. S. Allehyani, S. A. Al-Harbi, Z. Hasan, M. A. Abomuti, H. K. Rajor, S. Oh. Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms: A Review. *Processes*. (2023) 11, 807.
- [6] M. Abbas. Experimental investigation of titanium dioxide as an adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution, equilibrium and kinetics modeling. *Journal of Water Reuse and Desalination*. (2020) 10, 251–266.
- [7] M. Abbas. Mass transfer processes in the adsorption of Lead (Pb²⁺) by apricot stone activated carbon (ASAC)-Isotherms modeling and thermodynamic study. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. (2021) 57, 687–698.
- [8] M. Abbas. Adsorption of methyl green (MG) in aqueous solution by titanium dioxide (TiO₂): kinetics and thermodynamic study. *Nanotechnology for Environmental Engineering*. (2022) 7, 713–724.
- [9] M. Abbas. Contribution of the electrocoagulation method in the removal of fluorine ions from aqueous solutions. *Desalination And Water Treatment*. (2021) 226, 177–183.
- [10] S. Sağlam, F.N. Türk, H. Arslanoğlu. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (2023) 11, 110568.
- [11] M. Sultana, M. H. Rowanok, M. Sabrin, M. H. Rahaman, S. N. Alam. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engineering and Technology*. (2022) 6, 100382.
- [12] L. Zhang, J. Tan, G. Xing, X. Dou, X. Guo. Cotton stalk-derived hydrothermal carbon for methylene blue dye removal: Investigation of the raw material plant tissues. *Bioresources and Bioprocessing*. (2021) 8, 1–11.
- [13] E. Diaz, I. Sanchis, C. J. Coronella, A.F. Mohedano. Activated Carbons from Hydrothermal Carbonization and Chemical Activation of Olive Stones: Application in Sulfamethoxazole Adsorption. *Resources*. (2022) 11, 43.
- [14] O. L. Mercileen, A. K. Patan, M.C. Lakshmi. Selection of chemical activating agent for the synthesis of activated carbon from coconut shell for enhanced dye treatment-its kinetics and equilibrium study. *Materials Today: Proceedings*. (2023) 72, 274–285.
- [15] E. H. Khader, T. J. Mohammed, T. M. Albayati. Comparative performance between rice husk and granular activated carbon for the removal of azo tartrazine dye from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. (2021) 229, 372–383.
- [16] D. Ramutshatsha-Makhwedzha, A. Mavhungu, M. L. Moropeng, R. Mbaya. Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. *Heliyon*. (2022) 8, e09930.
- [17] S. Saghir, C. Pu, E. Fu, Y. Wang, Z. Xiao. Synthesis of high surface area porous biochar obtained from pistachio shells for the efficient adsorption of organic dyes from polluted water. *Surfaces and Interfaces*. (2022) 34, 102357.
- [18] Y. Zhang, X. Song, Y. Xu, H. Shen, X. Kong, H. Xu. Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace. *Journal of cleaner production*. (2019) 210, 366–375.

[19] M. Abbas. Experimental investigation of Titanium Dioxide as an adsorbent to remove Congo red from aqueous solution-Equilibrium and Kinetics modeling. *Journal of Water and Reuse Desalination*. (2020) 10, 251–266.

[20] M. Abbas, T. Aksil, M. Trari. Performance of mixed Mesoporous Silica Si (Mes)-Perovskite (P) to remove Hydroxybenzene in aqueous solution— effect of parameters influencing the Adsorption Efficiency. *Desalination and water treatment Volume*. (2020) 202, 306-316.

[21] Z. Ebrahimpour, O.Pliekhova, H. Cabrera, M. Abdelhamid, D. Korte, K. Segbéya Gadedjisso-Tossou, J. Niemela, U. Lavrencic Stangar, M. Franko. Photodegradation mechanisms of reactive blue 19 dye under UV and simulated solar light irradiation. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. (2021) 252, 119481.

[22] C. Thambiliyagodage. Activity enhanced TiO₂ nanomaterials for photodegradation of dyes-A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. (2021) 16, 100592.

[23] S. Patial V.Hasija, P.Raizada, P.Singh, A. A. P. K.Singh, A. M.Asiri. Tunable photocatalytic activity of SrTiO₃ for water splitting: strategies and future scenario. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (2020) 8, 103791.

[24] G. Panthi, M. Park. Approaches for enhancing the photocatalytic activities of barium titanate: A review. *Journal of Energy Chemistry*. (2022) 73, 160–188.

[25] S. Merrad, M. Abbas, R. Brahim, M. Trari. Study of Congo Red removal from aqueous solution by using the deficient perovskite SrTiO_{3.6} under solar light. *Journal of Molecular Structure*. (2022) 1265, 133349.

[26] Y. Zhao, Y. Guo, J. Li, P. Li. Efficient hydrogen evolution with ZnO/SrTiO₃ S-scheme heterojunction photocatalyst sensitized by Eosin Y. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2021) 46, 18922–18935.

[27] X. Li, J. L. Shi, H. Hao, X. Lang. Visible light-induced selective oxidation of alcohols with air by dye-sensitized TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. (2018) 232, 260–267.

[28] H. Y. Jing, T. Wen, C. M. Fan, G. Q. Gao, S. L. Zhong, and A. W. Xu. Efficient adsorption/photodegradation of organic pollutants from aqueous systems using Cu₂O nanocrystals as a novel integrated photocatalytic adsorbent. *Journal of Materials Chemistry A*. (2014) 2, 14563–14570.

[29] B. Mondol, A. Sarker, A. M. Shareque, S. C. Dey, M. T. Islam, A. K. Das, S.M. Shamsuddin, A. I. Molla, M. Sarker. Preparation of activated carbon/TiO₂ nanohybrids for photodegradation of reactive red-35 dye using sunlight. *Photochem*. (2021) 1, 54–66.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancé, qui s'appuie sur des catalyseurs semi-conducteurs et en présence de la lumière. Cette technique trouve ses origines lors de la décomposition de l'eau en utilisant TiO_2 sous irradiation UV. Depuis lors, la photocatalyse hétérogène a connu un essor considérable dans divers domaines tels que la dépollution de l'eau, la production d'hydrogène, la conversion en énergie électrique, l'élimination des gaz toxiques... etc [1-3]. Ainsi, ce procédé est devenu un domaine de recherche multidisciplinaire crucial pour lutter contre les problématiques environnementales et énergétique.

I.1.1 Généralités sur les semi-conducteurs

I.1.1.1 Types de matériaux et structure de bandes

Le type du matériau est lié à la nature de la liaison qui peut être soit métallique, ionique ou covalente, donnant naissance à trois catégories de matériaux : métaux, semi-conducteurs et isolants, respectivement (**Fig. I. 1**).

Dans notre étude, nous nous intéressons particulièrement aux semi-conducteurs non dégénérés, qui sont des matériaux cristallins dont la conductivité augmente avec la température ou sous excitation photonique. Chaque semi-conducteur a une longueur d'onde d'excitation caractéristique λ (nm) et une structure de bandes d'énergie qui leur assure des propriétés spécifiques. La bande inférieure est la dernière totalement ou partiellement occupée par les électrons, qui assurent les liaisons entre les atomes pour former le réseau cristallin, ils sont moins liés au noyau de l'atome occupé, c'est la bande de valence (BV). Elle est suivie d'une bande complètement vide en absence d'excitation. En revanche, en présence d'un apport d'énergie, qu'il soit thermique ou électromagnétique, les électrons passent vers la bande de conduction (BC) vide où ils se déplacent librement avec une mobilité plus ou moins grande, dépendant de la largeur de bande.

La différence d'énergie entre la BC et BV appelée bande interdite ou gap (E_g), c'est la plage des niveaux auxquels l'électron ne peut pas accéder. Ce paramètre est crucial dans les études photo-catalytiques, il désigne l'énergie minimale requise pour exciter un électron de BV vers BC. La relation entre le gap et la longueur d'onde d'excitation est donnée par la relation bien connue $\{E_g = 1240/\lambda\}$, dont 1240 représente la constante de Planck (h) fois la vitesse de la lumière (C).

Le diagramme suivant récapitule la structure de bandes pour les trois types de matériaux.

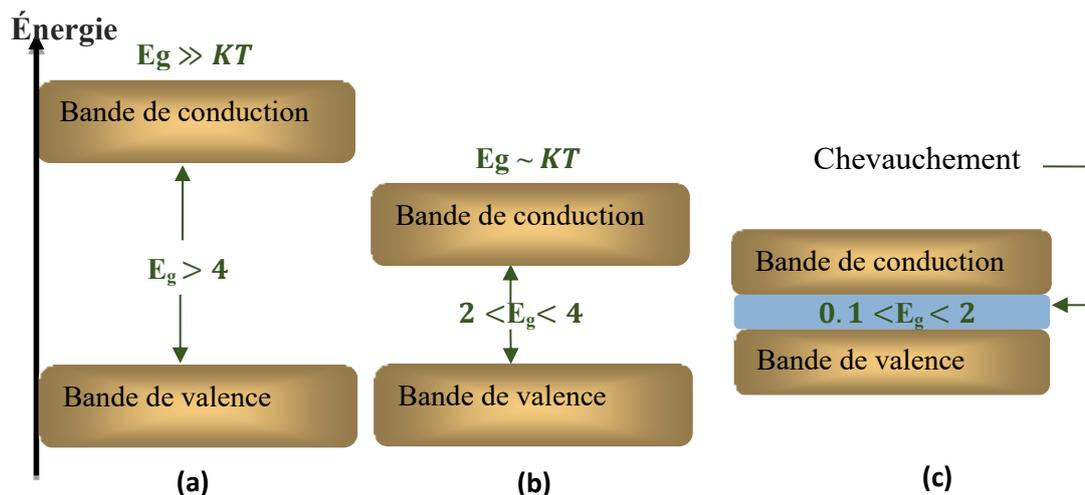


Figure I. 1 : Structure des bandes énergétiques dans le cas : (a) d'un isolant, (b) un semi-conducteur et (c) un conducteur, k : constante de Boltzmann et T : la température en Kelvin.

I.1.1.2 Optique des semi-conducteurs

Une transition au sein d'un semi-conducteur correspond au passage d'un électron de la BV à la BC en absorbant une longueur d'onde supérieure au gap (E_g). Le rayonnement incident interagit avec la surface sur une épaisseur définie, dont le coefficient d'absorption optique α_λ varie avec l'énergie incidente ($h\nu$). Cette variation est décrite par la relation suivante de Tauc [4]:

$$(\alpha_\lambda h\nu)^n = A \times (h\nu - E_g) \tag{I.1}$$

Avec : h est la constante de Planck, n est un facteur caractérisant la nature de transition, égal à 2 ou 0.5 pour une transition directe et indirecte respectivement et A un coefficient indépendant de l'énergie.

Afin qu'une transition soit directe, il est nécessaire que le maximum de la BV et le minimum de la BC coïncident, ce qui signifie qu'ils ont le même vecteur d'onde et l'électron peut directement s'exciter ou désexciter en absorbant ou en émettant un photon sans assistance de phonons (Ω). En revanche, pour une transition indirecte, les deux bandes sont décalées et n'ont pas le même vecteur d'onde, ce qui engendre une vibration du réseau lors de l'absorption de l'énergie pour conserver la quantité de mouvement. Le schéma suivant illustre les deux cas.

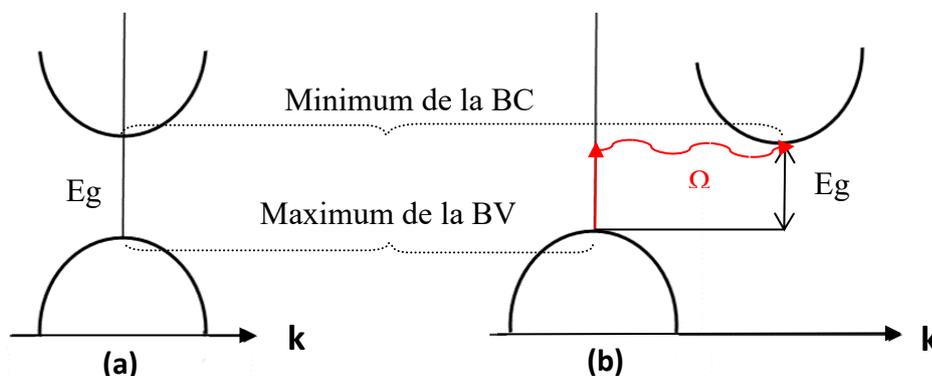


Figure I. 2 : Transition optique : (a) directe (b) indirecte.

Le phénomène inverse entraînant la disparition des paires peut se produire d'une manière similaire, c'est-à-dire par recombinaison directe ou indirecte via un centre de recombinaison d'une impureté. Selon la nature de l'échange énergétique, ce processus peut être radiatif ou non-radiatif. Dans le premier cas, l'énergie est cédée sous forme de photon tandis que dans le deuxième cas d'un processus non-radiatif, l'énergie est transférée sous forme de chaleur, de phonon (vibration du réseau cristallin) ou cédée à un autre électron (effet Auger), etc.

1.1.1.3 Mécanisme de conduction des semi-conducteurs

Le mécanisme de conduction au sein d'un SC est expliqué par la théorie des bandes électroniques. L'excitation par un photon d'une énergie supérieure ou égale au gap énergétique ($h\nu \geq E_g$) provoque le passage d'électrons vers la BC d'où la génération de paires électron/trou (e^- , h^+). Le trou (hole en anglais, h^+) est une charge positive fictive qui apparaît lorsque l'électron se déplace vers BC.

Le niveau de Fermi est un concept important qui décrit la répartition des électrons en fonction de la température, il désigne le niveau d'énergie électronique où la probabilité d'occupation de l'électron est égale à 50 %.

On parle de *semi-conducteurs extrinsèques de type N* lorsque l'impureté introduite est de valence supérieure à celle des atomes de la structure initiale, d'où les électrons sont les porteurs de charges majoritaires (N_D) et le niveau de Fermi est plus proche de la BC. La différence est égale à l'énergie d'activation (E_a). Dans certains cas, il peut également être dû à un écart à la stœchiométrie résultant de la formation de lacunes anioniques avec départ d'oxygène sous atmosphère réduite.

Dans le cas de *semi-conducteurs extrinsèques de type P*, l'impureté est de valence inférieure conduisant à des trous comme porteurs de charges majoritaires (N_A), ou plus rigoureusement à un double déplacement des électrons dans BC et BV et le niveau de Fermi se situe juste au-dessus de la BV. Les semi-conducteurs extrinsèques ont un large domaine d'application grâce à leur bonne semi-conductivité.

1.1.1.4 Interface SC/électrolyte

1.1.1.4.1 Potentiel de bande plate

Gerischer a proposé une explication du phénomène de contact entre un solide et un électrolyte en utilisant une approche qui relie les deux échelles physique et chimique. Elle permet de positionner le niveau de Fermi et les couples redox des électrolytes mesurés par rapport à une électrode de référence [5], en l'occurrence l'électrode au calomel saturé (ECS) et de déterminer les énergies en prenant le vide comme référence selon l'équation suivante :

$$E = 4.75 + eE_{fb} \quad \text{1.2}$$

Le transfert de charge s'effectue spontanément à l'interface entre le SC et l'électrolyte jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi et l'apparition d'une zone de charge spatiale W (ZCP), dans laquelle règne un champ électrique de jonction (E). Ce dernier génère une courbure des

bandes énergétiques où la séparation des paires (e^- , h^+) est permise (**Fig. I. 3**). Le potentiel de bande plate correspond au niveau de Fermi d'un SC isolé, sa valeur dépend des propriétés du semi-conducteur et de l'électrolyte responsable du transfert des électrons [5, 6]. Il est déterminé à partir de la relation de Mott-Schottky, qui représente un cas capacitif d'une épaisseur constante :

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \right) (E - E_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad \text{I.3}$$

C est la capacité du semi-conducteur, ϵ et ϵ_0 les constantes diélectriques du matériau et du vide respectivement, N_D la densité des porteurs de charge, E_{fb} le potentiel de bande plate, kT/e l'énergie de l'agitation thermique des électrons, un terme correctif qui peut être ignoré à 300 K (~ 26 meV). La zone de charge d'espace où les paires (e^-/h^+) sont générées est donnée par la relation :

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0\Delta V}{eN_D} \right)^{0.5} \quad \text{I.4}$$

Où $\Delta V = (E - E_{fb}) \approx 0.5$ V, représente un pliage optimal des bandes à l'interface qui permet une totale séparation des paires (e^- , h^+).

À l'interface, une couche de charge opposée se forme au voisinage de la surface du SC, donnant lieu à une capacité interfaciale de Helmholtz. En parallèle la couche diffuse de Gouy-Chapman, représente la distribution des ions depuis la couche de Helmholtz jusqu'au sein de la solution (**Fig. I. 3**).

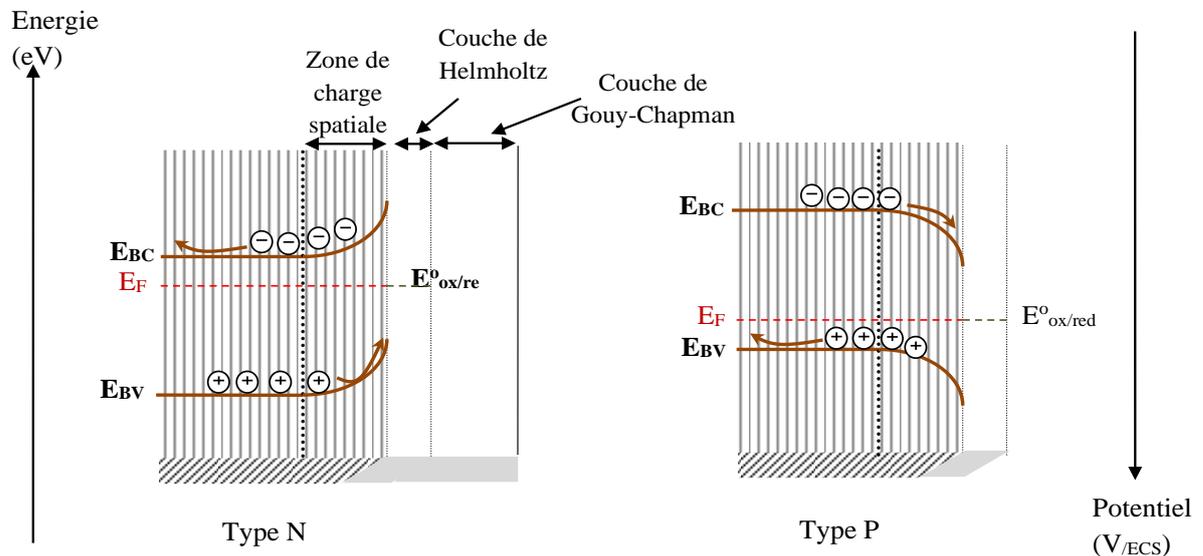


Figure I. 3 : Interface semi-conducteur/électrolyte lors de la déplétion.

1.1.1.4.2 Modèle de Gartner

Lorsqu'un SC est soumis à un rayonnement adéquat ($h\nu > E_g$), les porteurs de charges se déplacent dans des directions opposées. Dans le cas d'un SC de type *N*, les électrons (porteurs majoritaires) se déplacent vers le circuit interne, tandis que les trous (porteurs minoritaires)

se dirigent vers la surface du SC, dont le pliage de bandes est dirigé vers le haut. En revanche, dans le cas d'un semi-conducteur de type *P*, le sens de déplacement des porteurs de charge est inversé et le pliage des bandes est dirigé vers le bas. Cela engendre l'apparition d'un photo-courant et par conséquent un photo-potential, respectivement anodique et cathodique. Le modèle de Gartner, exprimé par la relation (I.5) [7], a été élaboré pour étudier la variation du photo-courant ($J_{ph} = J_{Light} - J_{Dark}$) dans ZCP et il est proportionnel à l'intensité d'irradiation.

$$J_{ph}^2 = const. \alpha^2 W^2 (E - E_{on}) \quad \text{I.5}$$

E_{on} représente le potentiel à partir duquel le photo-courant se manifeste. La polarité du photo-courant anodique ou cathodique indique le type de la semi-conductivité du SC. Dans le cas idéal, le potentiel de la bande plate est identique à celui correspondant à la manifestation du photo-courant ($E_{fb} = E_{on}$). Ceci n'est pas le cas en pratique où une différence apparaît entre les deux potentiels en raison de la présence des états de surface, existant dans la bande interdite (E_g). Ils représentent des niveaux énergétiques qui peuvent jouer le rôle de donneurs ou accepteurs d'électrons ou des centres de pièges pour les électrons. Seule l'expérience peut répondre à cette question.

1.1.1.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'étude de la SIE permet de caractériser les propriétés physicochimiques des matériaux en analysant les mécanismes réactionnels à l'interface électrolyte/électrode. Elle utilise de faibles tensions et des fréquences à faible amplitude pour mesurer la résistance interne et le transfert

de charges en analysant le courant résultant. L'exploitation de l'analogie électrique pour modéliser les données d'impédance par des circuits électriques équivalents pour remonter à des grandeurs telles que les capacités et les différentes résistances liées au transfert de charge, à la diffusion, etc. Le diagramme complexe de Nyquist ainsi que celui de Bode, sont utilisés pour la représentation des spectres d'impédances. La **figure I. 4** illustre un exemple de représentation dans le plan Nyquist et le circuit équivalent correspondant [8].

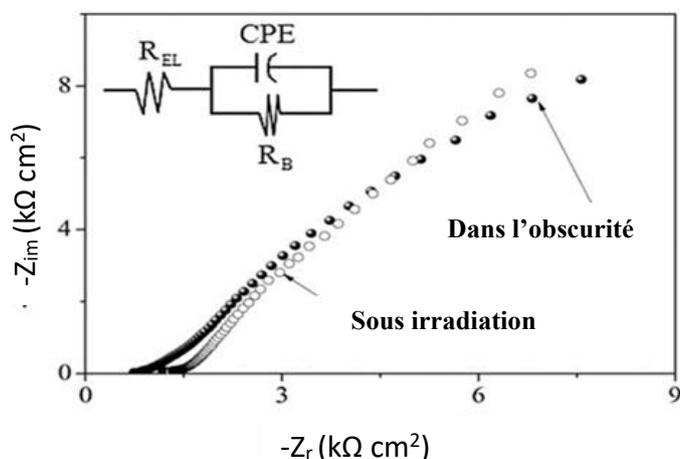


Figure I. 4 : Diagramme des impédances sur le plan Nyquist.

I.1.2 Application des semi-conducteurs à large bande interdite à la photo-dégradation

Au cours des dernières années, les semi-conducteurs ont été largement étudiés dans le domaine de la dépollution des eaux et ont fait l'objet de plusieurs recherches. Les SCs ont la capacité de produire des radicaux suite à une photo-excitation, donnant naissance à des réactions radicalaires de dégradation des polluants organiques ou de réduction des métaux lourds. Les catalyseurs à large bande interdite ont des propriétés photo-catalytiques grâce à leur position de bandes. Néanmoins, certaines limites, telles que la recombinaison des paires (e^- , h^+) et la capacité d'absorption limitée à la région ultraviolette, peuvent réduire leur efficacité. Pour tirer parti des propriétés photo-catalytiques de ce type de SCs tout en préservant leurs propriétés, quelques stratégies ont été proposées, notamment la sensibilisation par la lumière visible, les hétérojonctions avec les SCs de gap réduit [9], le dopage [10] et la sensibilisation par les composés organiques en l'occurrence les colorants [11]. Cependant, le dopage et les hétérojonctions peuvent augmenter les centres de recombinaisons des porteurs de charges et réduire la surface spécifique. Les catalyseurs à large bande interdite, ont prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux, spécialement la photo-dégradation des colorants.

La sensibilisation des SCs à large gap par les colorants est limitée en raison du positionnement des bandes énergétiques du colorant en question par rapport à celles du SC. En effet, ce processus ne peut avoir lieu que lorsqu'il y a diffusion des électrons du colorant (HOMO \rightarrow LUMO) suivie d'injection après excitation vers la bande de conduction du SC, dont le colorant sert comme sensibilisateur pour le catalyseur à large gap. Le schéma de la **figure I. 5** présente un exemple d'un mécanisme de photo-dégradation dans le cas d'une sensibilisation par un colorant sous lumière visible [12].

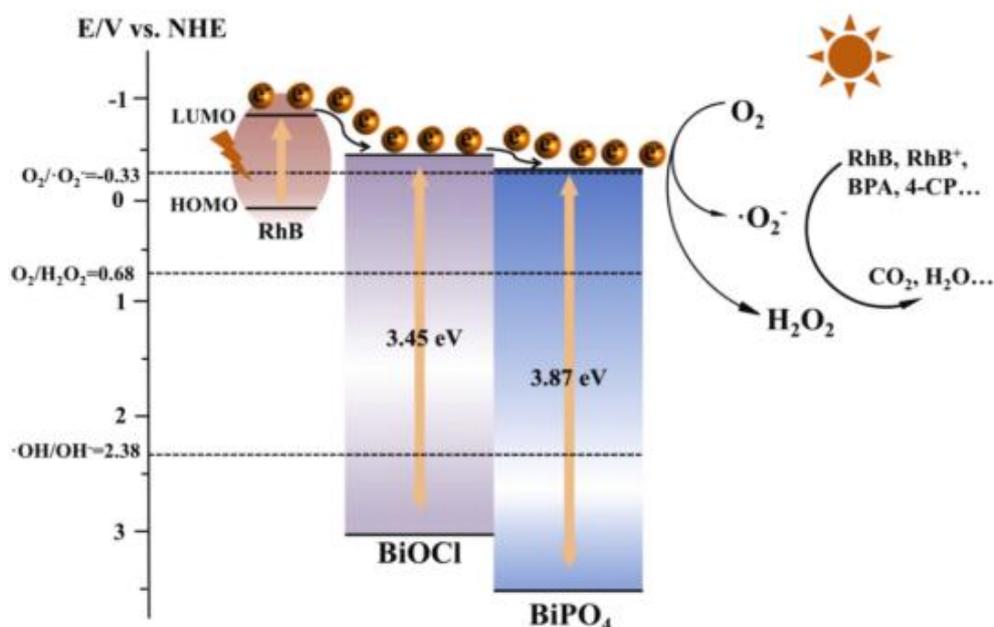
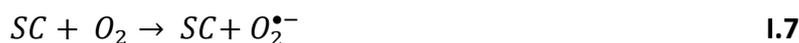


Figure I. 5 : Mécanisme de dégradation par photosensibilisation sous lumière visible.

I.1.3 Principe et mécanisme de photo-dégradation

La photocatalyse hétérogène est un processus qui se produit, à l'interface SC/liquide. Il débute par l'absorption d'un photon pour sensibiliser les matériaux SCs, souvent des oxydes, et générer les paires (\bar{e} , h^+). Ces entités se déplacent ensuite vers la surface du catalyseur dans des directions opposées pour initier des réactions d'oxydoréduction avec les espèces adsorbées sur la surface. Ceci entraîne la dégradation des polluants par l'intermédiaire des radicaux libres $O_2^{\bullet-}$ et $\bullet OH$ en composés non toxiques et dans le cas ultime à une minéralisation en CO_2 , H_2O et sels inorganiques [13]. La dégradation des espèces par les trous et les électrons est achevée seulement lorsqu'ils possèdent des potentiels redox compatibles thermodynamiquement avec les niveaux énergétiques de BV et BC, du fait de la faible durée de vie des radicaux. La dégradation des polluants peut s'effectuer soit d'une façon directe à la surface du catalyseur, soit indirectement par la génération d'espèces oxydantes. Les réactions catalytiques entre les électrons de BC et les accepteurs d'électrons, principalement l'oxygène dissous, pour donner le radical réactif ($O_2^{\bullet-}$), empêchant ainsi la possibilité de recombinaison des paires.



Les trous peuvent réagir avec les espèces donneurs d'électrons ayant un potentiel moins anodique, tels que l'ion OH^- et les molécules d'eau adsorbées à la surface. Cela produit le radical $\bullet OH$ possédant l'un des plus forts pouvoirs oxydants.



La photo-oxydation des polluants dépend fortement de la surface du catalyseur, d'où les interactions favorables lui confèrent de meilleures performances grâce à la surface spécifique et à la charge de surface. Pour un meilleur rendement de dépollution, il est essentiel d'optimiser les différents facteurs influençant la cinétique des réactions photo-catalytiques, à savoir : la dose en catalyseur, la concentration en polluant, le pH du milieu, la source lumineuse, interférences des ions, etc. La photo-dégradation d'un polluant peut être décrite par les étapes illustrées à la **figure I. 6**.

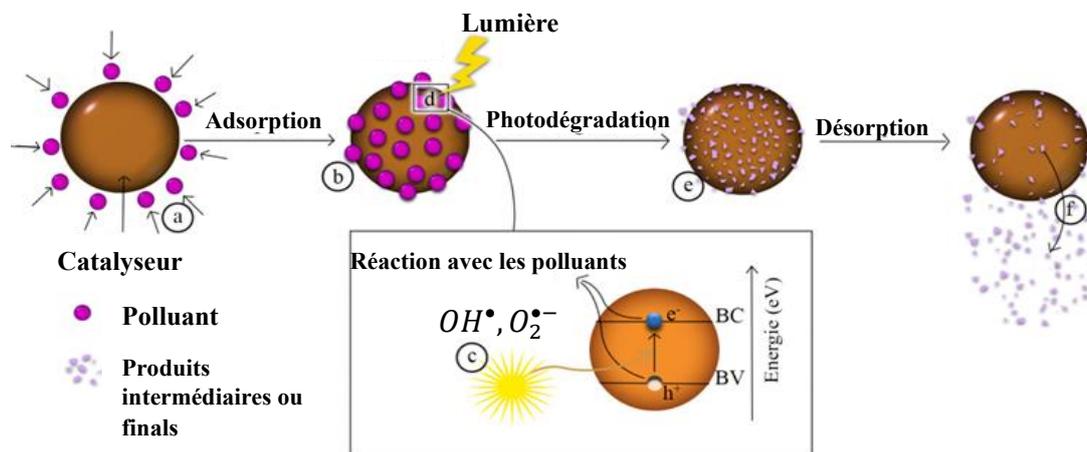


Figure I. 6 : Etapes du processus photocatalytique : (a) Transfert des réactifs de la solution vers la surface du catalyseur et adsorption. (b) Génération des paires (e^- , h^+). (c) Réaction des radicaux avec la phase adsorbée. (e) Désorption des produits intermédiaires et/ou finals. (f) Transfert de ces produits de la région de surface vers la solution.

1.1.4 Les matériaux Pérovskites

À l'origine, la nomination de la structure cristallographique Pérovskite désignait le minéral CaTiO_3 . Par la suite, cette appellation a été étendue pour les oxydes de formule générale ABX_3 dont le gros cation A est un alcalin, alcalino-terreux ou bien un terre rare et B est un métal de transition ou un élément de post-transition (Groupe IV_A et V_A), tandis que X représente l'oxygène ou un halogène. Dans notre travail et pour la suite de ce manuscrit, A et B sont attribués au strontium ou au baryum et au titane respectivement.

Les sommets des octaèdres TiO_6 se partagent dans les trois directions, leur association donne naissance à la formation de cavités où le cation Sr^{2+} ou Ba^{2+} est placé avec une coordination 12 (**Fig. I. 7**). Lorsque la structure pérovskite est idéale, elle adopte une symétrie cubique avec un groupe spatial (Pm-3m) et un paramètre de maille $a \sim 4 \text{ \AA}$. Cependant, les déformations peuvent entraîner l'adoption d'autres structures telles que tétragonale, orthorhombique, quadratique, rhomboédrique ou même hexagonale [13]. Le facteur de tolérance « Goldschmidt » t , est utilisé pour décrire l'écart par rapport à l'idéalité. Il est déterminé, en considérant la nature purement ionique des liaisons, à partir des rayons ioniques des atomes A et B. Une valeur de 1 indique une structure idéale, tandis qu'une valeur inférieure à 1 indique la présence des distorsions au sein de la structure, il est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{I.10}$$

Les systèmes Pérovskites présentent une variété de compositions permettant de préserver la neutralité électrique de la structure ABO_3 , dont la somme d'états de valence des cations égale à +6 tels que les compositions : $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ ainsi que d'autres compositions résultats des défauts cristallins, en l'occurrence les lacunes d'oxygène.

Les oxydes Pérovskites ont une grande importance dans diverses applications électroniques tels que les condensateurs, les capteurs, la piézoélectricité, la ferroélectricité et les cellules

solaires ou les photo-catalyseurs. Par conséquent, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées pour produire des Pérovskites et améliorer les activités concernées, notamment la réaction en phase solide, la co-précipitation, la synthèse hydrothermale, la voie céramique ou la méthode sol-gel [14].

SrTiO_3 et BaTiO_3 sont des Pérovskites simples, avec une semi-conductivité de type N , où les sites A et B sont occupés par un seul type de cation. Ils sont connus par leur non toxicité et leurs stabilités thermique et photochimique ; leur large bande interdite leur confère une longue durabilité [15, 16].

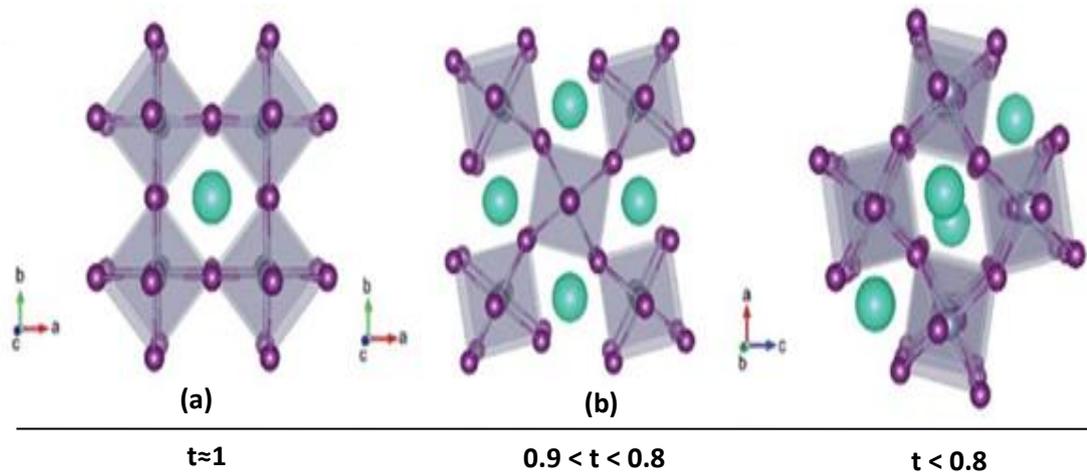


Figure I. 7 : Structure Pérovskite : (a) cubique, (b) tétragonale, (c) orthorhombique [17].

1.1.5 Mécanisme de conduction dans les Pérovskites non dopées.

Le mécanisme de conduction dans ce type de matériaux s'explique par la présence de lacunes d'oxygène, qui génèrent des défauts ponctuels intrinsèques similaires au dopage de type N (électrons majoritaires). Ces lacunes sont naturellement formées en raison de leur faible énergie de formation et leur concentration est plus élevée à la surface qu'au bulk du SC [18]. Au cours de la calcination sous atmosphère contrôlée à des températures élevées ou une atmosphère réductrice, l'oxygène libère ses électrons dans la structure cristalline, améliorant

ainsi la conductivité électrique sensible à la concentration des lacunes, avec une diminution de l'énergie d'activation [18, 19]. Cependant, cette concentration se traduit par une réduction du gap et une variation de la couleur, pouvant aller au gris ; une évidence des ions Ti^{3+} . Pour les Pérovskites préparées en tubes sellés en présence d'un réducteur (Fe) ou sous atmosphère réductrice, la couleur peut changer du gris au noir [20].

En effet, les Pérovskites déficitaires en oxygène sont caractérisées par un mécanisme de conduction par polaron (polaron hopping) entre des octaèdres. Ce phénomène implique la présence d'une particule fictive qui se déplace le long du cristal par des sauts activés thermiquement, si sa dimension est plus petite que le paramètre du réseau, on parle alors d'un petit polaron (Fig. I. 8). Des études antérieures ont montré que la conduction par polaron peut

être décrite comme un processus de saut de phonon qui déforme la structure cristalline [21]. Il a été montré que ce phénomène prédomine dans les matériaux à faible conductivité et son effet peut être considérablement amélioré par les impuretés et les défauts au sein de la structure cristalline [22]. En outre, ces Pérovskites sont reconnues pour leur potentiel comme photocatalyseurs pour la production d'hydrogène et la dépollution de l'eau. Cette propriété est liée à leur capacité à dégrader les pollutions organiques [23].

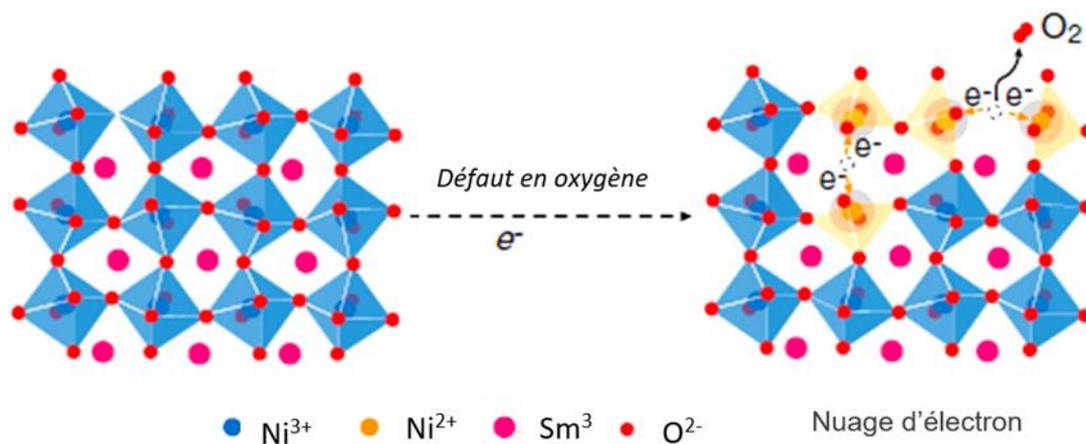


Figure I. 8 : formation des lacunes d'oxygène et déformation des octaèdres dans la Pérovskite $\text{SmNiO}_{3-\delta}$ [24].

Références bibliographiques

- [1] M. de Souza Pereira, R. P. Mendes, G. C. Bellettini, R. M. Benetti, F. Elyseu, and A. M. Bernardin. Photocatalytic discoloration of methylene blue by TiO₂ P25 under UV light using ISO 10678 standard as a guide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2023) 435, 114304.
- [2] F. Xie, J. Wang, Y. Li, J. Dou, M. Wei. One-step synthesis of hierarchical SnO₂/TiO₂ composite hollow microspheres as an efficient scattering layer for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. (2019) 296, 142–148.
- [3] D. Fasquelle, S. Députier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry. Effect of the Microstructure of ZnO Thin Films Prepared by PLD on Their Performance as Toxic Gas Sensors. *Chemosensors*. (2022) 10, 285.
- [4] T. Tauc, P. Kubelka, F. Munk, S. Information, and T. Tauc. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The journal of physical chemistry letters*. (2018) 9, 6814–6817.
- [6] L. S. Parenr, A. J. Bard, A. B. Bocarsly, F. F. Fan, E. G. Walton, and M. S. Wrighton. The concept of Fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. Consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices. *Journal of the American Chemical Society*. (1980) 102, 3671–3677.
- [7] W. W. Gärtner. Depletion-layer photoeffects in semiconductors. *Physical Review*, (1959) 116, 84.
- [8] A. Sahmi, K. Bensadok, M. Trari, M. Photoelectrochemical properties of CaWO₄ synthesized by chemical route. Application to the phenobarbital electro-photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2017) 349, 36–41.
- [9] H. Xu, X. Shen, M. A. Khan, F. Wang, W. Lei, M. Xia. Facile synthesis of rock-like Ag₂ZrO₃ decorated with TiO₂ nanoparticles heterostructures with highly enhanced visible-light photocatalytic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. (2020) 22, 1–13.
- [10] A. Mittal, B. Mari, S. Sharma, V. Kumari, S. Maken, K. Kumari, N. Kumar. Non-metal modified TiO₂: A step towards visible light photocatalysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (2019) 30, 3186–3207.
- [11] X. Li, J. L. Shi, H. Hao, and X. Lang. Visible light-induced selective oxidation of alcohols with air by dye-sensitized TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. (2018) 232, 260–267.
- [12] D. Sharma, S. Upadhyay, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, U. V. Waghmare, S. Dass. Improved photoelectrochemical water splitting performance of Cu₂O/SrTiO₃ heterojunction photoelectrode. *The Journal of Physical Chemistry C*. (2014) 118, 25320–25329
- [13] A. A. M. Sakib, S. M. Masum, J. Hoinkis, R. Islam, and M. A. I. Molla. Synthesis of CuO/ZnO nanocomposites and their application in photodegradation of toxic textile dye. *Journal of Composites Science*. (2019) 3, 91
- [14] N. Lin, Y. Gong, R. Wang, Y. Wang, X. Zhang. Critical review of perovskite-based materials in advanced oxidation system for wastewater treatment: design, applications and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*. (2022) 424, 127637.
- [15] A. Vijay, R. Jose, K.V. Saravanan. Liquid phase sintering of Nb doped SrTiO_{3-δ} ceramics with enhanced thermoelectric figure of merit. *Ceramics International*. (2023) 49, 19043–19053.
- [16] P. M. Nithya, L. G. Devi. Heavy atom perturbation by the incorporation of iodine ion into BaTiO₃ lattice: Reduction of fluorescence and enhancement of rate of interfacial charge transfer process under the visible light irradiation. *Surfaces and Interfaces*. (2020)18, 100411.
- [17] T. Leijtens, K. Bush, R. Checharoen, R. Beal, A. Bowring, M. D. McGehee. Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability. *Journal of Materials Chemistry A*. (2017) 5, 11483–11500.

[18] Q. Q. Fu, H. Gu, J. J. Xing, Z. Cao, and J. Wang. Controlling the A-site deficiency and oxygen vacancies by donor-doping in pre-reductive-sintered thermoelectric SrTiO₃ ceramics. *Acta Materialia*. (2022) 229, 117785.

[19] M. Fatema, A. Bajpai, A. Somvanshi, S. Manzoor, M. Arshad, N. Zarrin, Aref A. A. Qahtan, W. Khan. S. Husain. Study of structural correlations with temperature dependent dielectric response and ferroelectric behavior for (Sr, Mn) co-doped BaTiO₃. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. (2022) 33, 6329–6353.

[20] S. Omeiri, B. Hadjarab, A. Bouguelia, and M. Trari. Electrical. Optical and photoelectrochemical properties of BaSnO_{3-δ}: applications to hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*. (2010) 505, 592–597.

[21] N. F. Mott, E. A. Davis. “Electronic processes in non-crystalline materials”. Second edition, Oxford University Press, (2012).

[22] W. Wang, P. J. Strohbeen, D. Lee, C. Zhou, J. K. Kawasaki, K. S. Choi, L. Mingzhao, G. Galli. The role of surface oxygen vacancies in BiVO₄. *Chemistry of Materials*. (2020) 32, 2899–2909

[23] P. L. Koo, N. F. Jaafar, P. S. Yap, W.D. Oh. A review on the application of perovskite as peroxy monosulfate activator for organic pollutants removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (2022) 10, 107093.

[24] M. Kotiuga, Z. Zhang, J. Li, F. Rodolakis, H. Zhou, R. Sutarto, F. He, Q. Wang, Y. Sun, Y. Wang, N.A. Aghamiri, S.B. Hancock, L.P. Rokhinson, David, P. Landau, Y. Abate, J.W. Freeland, R. Comin, S. Ramanathan, K. M. Rabe. Carrier localization in perovskite nickelates from oxygen vacancies. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. (2019) 116, 21992–21997.

I.2 Charbon Actif et Adsorption

I.2.1 Généralités sur les charbons actifs

Le charbon actif est un matériau hétérogène et à forte teneur en carbone. Il est peut-être obtenu à partir de précurseurs végétaux, animaux, synthétiques et des résidus pétroliers. Il a été utilisé pour la première fois à grande échelle en 1794 pour la décoloration dans l'industrie sucrière, et son utilisation médicinale a été prouvée pour la première fois en Grèce vers 1550 avant J.-C. Grâce à sa structure poreuse et à ses propriétés non toxiques, le charbon actif est aujourd'hui largement utilisé dans différents domaines, notamment la purification de l'eau et de l'air, les produits pharmaceutiques et cosmétiques.

I.2.1.1 Propriétés physico-chimiques du charbon actif

I.2.1.1.1 Composition chimique et fonctions de surface

La composition et la surface chimique d'un charbon actif varient d'un produit à un autre, cependant le carbone reste le composant majeur. La présence d'autres éléments inorganiques désigne le taux de cendre ; ainsi que d'autres éléments tels que le nitrogène, l'oxygène et le soufre contribuent à la charge de surface. La fonctionnalisation de la surface a lieu lors de l'étape d'activation, dont sa nature chimique dépend à la fois de l'agent activant et du précurseur, généralement c'est l'oxygène qui domine les hétéroatomes. Le charbon peut avoir un comportement acide, basique ou bien neutre ; dont l'acidité est principalement due aux groupements oxygénés carboxyles, hydroxyles, lactones, lactols et phénols tandis que, la basicité peut être due aux carbonyles, éthers et à la structure hétérocycle de type pyrone comme le montre la **figure I. 9 [1]**. Les sites riches en électrons agissant également comme des bases de Lewis, les molécules superoxyde formées à partir de l'oxygène adsorbé peuvent aussi y contribuer [2]. La charge superficielle du charbon est affectée à la fois par ses fonctions de surface et le pH de la solution, ce dernier entraîne un changement permanent de charge par un échange ionique de protonation ou deprotonation [2]. La neutralité de la surface du charbon est caractérisée par le pH de charge nulle (pH_{pzc}), qui est un paramètre déterminant, car il permet d'expliquer la contribution des fonctions au cours de l'adsorption.

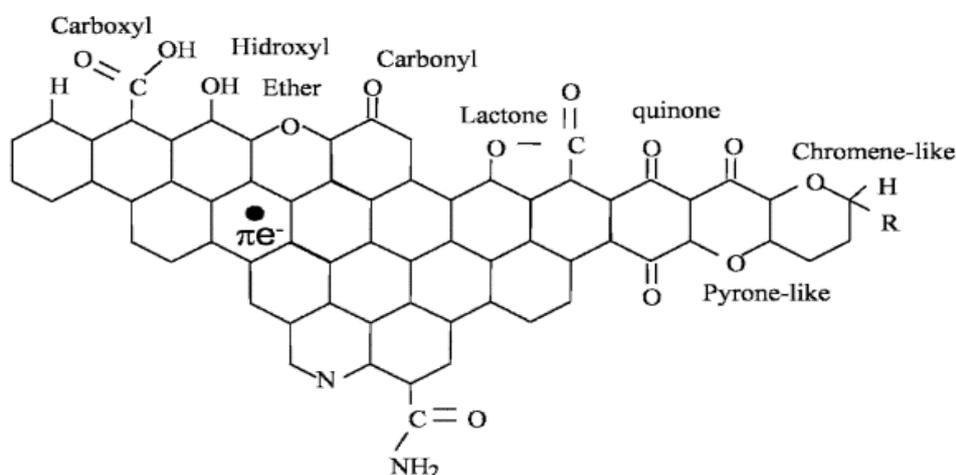


Figure I. 9 : Les groupements les plus importants sur une surface de carbone [1].

1.2.1.1.2 Classification des pores et surface spécifique

Les charbons actifs présentent une structure poreuse développée leur confère une grande surface spécifique. Le type, la taille et la forme des pores sont des paramètres à prendre en considération tout au long de l'adsorption. La classification des pores donnée par Dubinin (1979) a été adoptée pour la description des adsorbants en se basant sur le paramètre rayon (Å), donné selon la figure suivante [3].

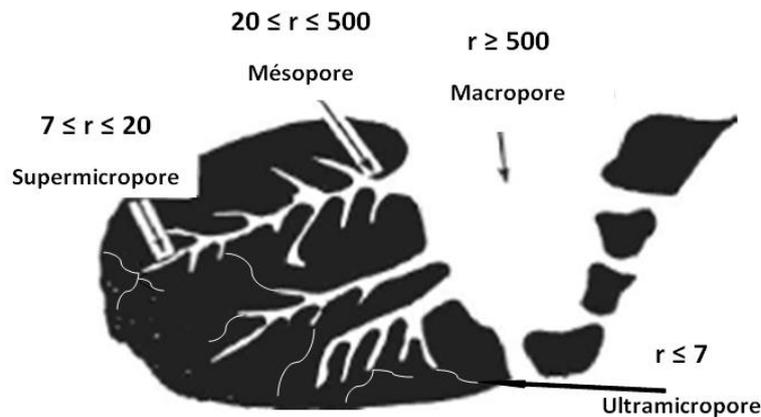


Figure I. 10 : Microstructure d'un charbon actif.

La surface spécifique (m^2/g) est l'air massique accessible à l'adsorption, c'est le cumul de deux types de surfaces, interne et externe dont la première est donnée par les micropores, qui sont un facteur capital dans la cinétique et la capacité d'adsorption, tandis que la surface externe est donnée par les parois des mésopores et des macropores agissant comme des cannes de transfert des molécules vers les sites actifs. L'adsorption sur les parois internes est plus énergétiquement favorable que celle sur la surface externe.

1.2.1.2 Activation du charbon et microstructure

La performance d'un charbon est influencée par l'origine du précurseur et la méthode d'activation, qui représente l'étape la plus importante dans sa préparation, elle vise à développer la fonctionnalisation et la porosité de la surface grâce à la déposition aléatoire des unités structurales lors du processus de carbonisation. Il est important de noter que la surface obtenue lors de la carbonisation est assez petite par rapport à celle obtenue en procédant à une activation au préalable.

On distingue deux méthodes d'activation de l'adsorbant : l'activation physique et chimique, dans les deux méthodes il y a une réaction du précurseur avec l'agent activant afin de développer sa porosité. Cependant, elles diffèrent non seulement dans la procédure pratique, mais aussi dans le mécanisme par lequel l'agent activant améliore la porosité [4].

1.2.1.2.1 Activation physique

Elle consiste en un traitement thermique à haute température, plus de 600 °C, réalisé sous atmosphère oxydante. La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone ou leur combinaison sont les agents oxydants les plus souvent utilisés. Il est rapporté que leur application n'entraîne pas le

même développement de porosité, la vapeur d'eau favorise la formation de mésopores, alors qu'une atmosphère de CO₂ favorise la formation des macropores [4]. Parfois, le développement de la porosité est faible à cause de la mauvaise diffusion de l'agent activant dans le précurseur.

1.2.1.2.2 Activation chimique

Elle s'agit d'une imprégnation par un agent chimique d'oxydation, tel que les acides de Lewis (CaCl₂, ZnCl₂, AlCl₃), les carbonates (K₂CO₃), les bases (KOH, NaOH) ou les acides minéraux (H₂SO₄, H₃PO₄). L'agent activant favorise la déshydratation, inhibe la formation du goudron, augmente le rendement en carbone et favorise des changements physiques et chimiques [5], il en résulte des feuilles réticulées déposées irrégulièrement, créant ainsi des espaces libres donnant naissance à des pores. L'activation chimique implique la carbonisation et l'activation simultanées du précurseur à des températures modérées. Elle offre un meilleur développement de la structure microporeuse riche en fonctions oxygénées responsables de la rétention des solutés, ce qui lui confère plus d'avantages par rapport à l'activation physique [5].

1.2.1.3 Régénération du charbon actif

La régénération des adsorbants est devenue un outil essentiel dans les applications industrielles en raison des préoccupations environnementales et de l'exigence d'un développement durable. En effet, elle permet d'évaluer l'efficacité de la récupération des propriétés adsorbantes du charbon à travers plusieurs cycles d'utilisation. La désorption constitue l'étape la plus importante de la régénération pour maximiser sa durée de vie. Il existe plusieurs méthodes reconnues, telles que la régénération thermique, chimique, biologique ainsi que des méthodes innovantes, à savoir la décomposition électrochimique et l'oxydation par voie solaire. Chaque méthode présente des avantages et des limites. Une brève description des méthodes de régénération est fournie ci-dessous.

- La régénération thermique, couramment utilisée, consiste à traiter le charbon à haute température sous une atmosphère oxydante. Cependant, elle est coûteuse et peut causer la détérioration ou la dégradation de la structure poreuse, donc une perte massique non négligeable [6]. La régénération par micro-ondes est utilisée comme alternative, mais sa mise en œuvre est limitée par le coût élevé d'investissement et de l'insuffisance en connaissances sur les propriétés ou la conception des équipements [7].
- La régénération chimique par l'utilisation des solvants, elle est basée sur la solubilité des polluants adsorbés. Le solvant utilisé peut être organique, tels que les alcools et les éthers ou les acides carboxyliques minéraux tels que NaOH, HCl [8]. Pour que cette méthode soit efficace, il est important que le solvant modifie les interactions adsorbant-adsorbat (interaction électrostatique, hydrophobe, liaison hydrogène), ce qui permet une meilleure extraction. Cette méthode peut également être utilisée pour compléter le traitement thermique.

- La régénération biologique implique l'utilisation des micro-organismes, ce qui la rend plus écologique. Toutefois, elle présente certaines limites, telles que la vitesse lente, elle nécessite des conditions strictes et elle est efficace uniquement pour des substances biodégradables [9].
- La régénération électrochimique se fait en appliquant un courant électrique ; l'avantage de cette méthode est qu'elle n'utilise pas de produits chimiques et n'entraîne aucune perte de masse ni modification structurale ; de plus, elle est réalisée à température ambiante [10]. Néanmoins, elle n'a pas encore été mise en œuvre à grande échelle en raison d'un manque de compréhension et d'optimisation du processus de traitement [11].
- La régénération par voie solaire consiste en une dégradation des adsorbats par des procédés d'oxydation avancée. La photocatalyse hétérogène est une méthode prometteuse car elle permet la dégradation des polluants dans les conditions atmosphériques [12].

1.2.2 Phénomène d'adsorption

1.2.2.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide, appelées adsorbât, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, on dit qu'il y a adsorption. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique. Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui l'une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques, applications environnementales et pharmaceutiques. Les principaux matériaux adsorbants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, le gel de silice et les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules).

Dans ce chapitre, nous allons exposer quelques généralités sur le phénomène d'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur ce phénomène.

1.2.2.2 Modes d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface fondé sur des interactions entre un solide et les molécules ou les ions d'un gaz ou d'un liquide. Pour les gaz, le phénomène est généralement exothermique, tandis que pour les liquides, il peut être exothermique ou endothermique, selon les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et du soluté. Elle est physique ou chimique, suivant la nature des interactions mises en jeu. Le type d'adsorption s'explique par la surface chimique, la nature des liaisons et la structure des pores ; on distingue deux types :

1.2.2.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou la physisorption se produit lorsque de faibles forces de Van Der Waals (Keesom, Debby, London) ou encore des liaisons hydrogène contribuent à la rétention des

molécules/atomes de l'adsorbat, sans modifier les propriétés de surface. C'est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. La chaleur d'adsorption est de l'ordre (5 à 20 kJ/mol). Cette adsorption est caractérisée par :

- Établissement rapide de l'équilibre d'adsorption entre les deux phases.
- L'adsorption est défavorisée par l'élévation de la température.
- L'adsorption est totalement réversible et non spécifique.
- Elle peut avoir lieu en monocouche et en multicouche.

1.2.2.2 Adsorption chimique

Nommée encore chimisorption, dans ce cas, l'énergie d'interaction est importante par rapport à la physisorption. Elle est essentiellement due au transfert d'électrons entre le soluté et l'adsorbant, formant ainsi de nouvelles liaisons ioniques fortes, où l'atome est soit un accepteur, soit un donneur d'électrons, ou covalente pour laquelle un échange électronique se produit, ce qui signifie un changement des propriétés de surface, les énergies d'adsorption sont environ de 40 à 100 kJ/mol.

Ce type d'adsorption est caractérisé par les propriétés suivantes :

- Elle est irréversible et spécifique.
- L'établissement de l'équilibre d'adsorption est relativement long.
- L'adsorption est favorisée par l'élévation de la température.
- L'adsorption se fait en monocouche.

Pour un processus d'adsorption, l'efficacité de rétention d'un adsorbat par un solide adsorbant dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques aussi bien de l'adsorbant que de l'adsorbat.

Parmi ces caractéristiques physico-chimiques, on peut citer :

- *Texture de l'adsorbant* : Dans cette catégorie, on peut énumérer la surface spécifique de l'adsorbant, sa distribution de la taille des pores, son volume poreux ainsi que la densité et la nature des groupes fonctionnels se trouvant à sa surface.
- *Nature de l'adsorbat* : Pour une même molécule d'adsorbat, l'adsorption dépendra de sa masse moléculaire, de sa polarité, de sa capacité à se solubiliser, de sa taille stérique ainsi que la présence ou non de groupements fonctionnels acides et/ou basiques.
- *Conditions de l'expérimentation* : Pour un même couple adsorbant-adsorbat, le processus d'adsorption dépendra également des conditions opératoires considérées. On citera, à titre illustratif, la concentration en adsorbant et en adsorbat, la température de travail, la présence ou non d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption, le pH du milieu, le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que la vitesse d'agitation.
- *Nature de l'adsorbant* : Le charbon actif est de loin l'adsorbant le plus utilisé à l'échelle industrielle. Ce matériau développe des surfaces spécifiques très importantes,

elles peuvent dépasser les $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, caractérisant ainsi une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi des surfaces spécifiques appréciables. Rappelons que plus la surface spécifique est importante, plus la quantité de molécules d'adsorbat retenues par l'adsorbant sera grande.

I.2.3 Cinétique et transfert de matière

I.2.3.1 Transfert de matière

Pour toute étude d'adsorption, l'équilibre s'établit après des étapes de migration de l'adsorbat de la phase fluide jusqu'à sa fixation sur les sites appropriés (**Fig. I. 11**), quatre étapes sont envisageables : Transfert en masse, c'est le transport du soluté vers la couche limite autour des particules, Transfert par film ou encore déplacement vers la surface externe, diffusion interne ou diffusion intra-particulaire, et finalement interaction et adsorption sur le site actif [13]. Pour déterminer la cinétique et la vitesse globale d'adsorption, seule l'étape de diffusion par film et/ou intra-particulaire sera considérée, car la première et la quatrième étape sont souvent réalisées très rapidement du fait de l'agitation suffisante.

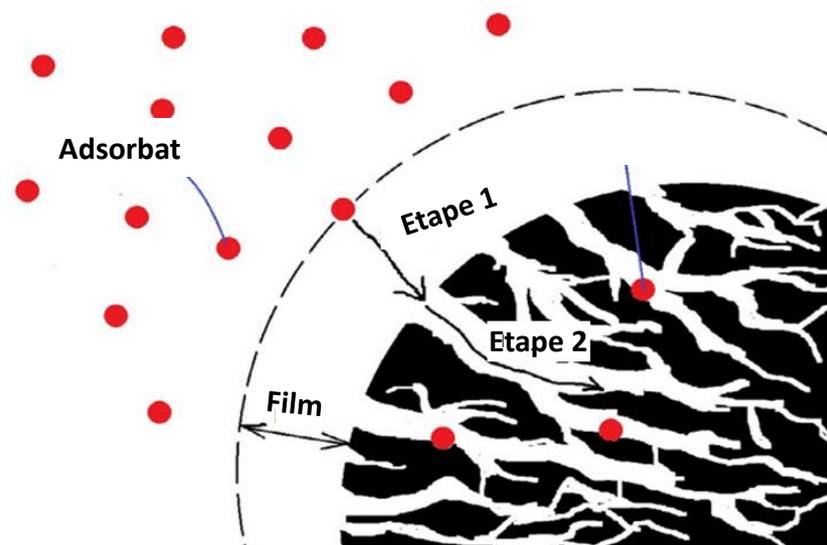


Figure I. 11 : Etapes du processus d'adsorption [14].

Lors du processus d'adsorption, le mécanisme peut donner lieu à deux types de liaisons composés/adsorbant : liaisons de fortes énergies et liaisons de faibles énergies. Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

- Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.
- Adsorption par liaison hydrogène.
- Adsorption par forces de Van der Waals.
- Rétention hydrophobe.

1.2.3.2 Modélisation des cinétiques

Le processus de transport de matière et les phénomènes d'adsorption/désorption sont contrôlés cinétiquement, en suivant la variation de la quantité d'adsorption en fonction du temps. Ce dernier est considéré comme un facteur crucial dans la dépollution des eaux. À cet effet, ces modèles cinétiques sont largement utilisés pour décrire le processus en déterminant des constantes de vitesse et les quantités maximales d'adsorption, qui nous dévoilent des hypothèses sur la migration du soluté de la solution vers l'adsorbant ainsi que la nature des différentes interactions mises en jeu.

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour quatre modèles cinétiques les plus utilisés dans le processus d'adsorption, à savoir : le modèle pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et la diffusion intra-particulaire, afin d'avoir une idée sur l'étape limitante du mécanisme.

1.2.3.2.1 Modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren)

C'est le premier modèle cinétique décrivant une adsorption liquide/solide, dont le taux d'adsorption à un instant donné est proportionnel à la différence entre q_e et q_t relatives aux quantités adsorbées à l'équilibre t_{eq} et au temps de mesure t_i . Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est décrit par l'équation de Lagergren suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{I.11}$$

k_1 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}), t est le temps (min) et q_t et q_e sont les capacités d'adsorption (mg/g) à l'instant t et à l'équilibre. Dans cette relation, q_e peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit par une isotherme de Freundlich. Après application des conditions initiales ($q_t = 0$ à $t = 0$), l'intégration de l'équation (I.11) conduit à la forme linéaire suivante :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{I.12}$$

La constante de vitesse d'adsorption k_1 ainsi que la quantité de soluté adsorbée calculée à l'équilibre $q_{e,cal}$ sont déterminées graphiquement en portant $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t).

1.2.3.2.2 Modèle de Pseudo-Second Ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Il a été appliqué dans l'adsorption de divers composés organiques sur charbon actif [15, 16]. Contrairement au modèle du premier ordre, ce modèle est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption. Les hypothèses de base de ce modèle sont illustrées comme suit :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption.
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface d'adsorbant.
- L'expression cinétique du modèle de pseudo-second ordre, proposée par Ho et McKay [17], est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I.13}$$

Ce modèle a été largement utilisé pour décrire l'adsorption des polluants des eaux, dont l'étape limitante peut être une adsorption chimique, la vitesse d'adsorption initiale dépend à la fois de la quantité adsorbée à $t \neq 0$ et à l'équilibre. Il obéit à la relation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad \text{I.14}$$

La vitesse initiale d'adsorption, V_0 (mg/g.min), est calculée à partir de la relation suivante :

$$V_0 = k_2 q_e^2 \quad \text{I.15}$$

Les constantes k_2 (g/mg.min) et $q_{e,cal}$ (mg/g) sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite donnant t/q_t en fonction du temps t . Le temps de demi-réaction d'adsorption, $t_{1/2}$ (min), correspondant à la durée nécessaire pour l'adsorption de la moitié de la quantité initiale d'adsorbat, est donné par l'expression :

$$t_{1/2} = 1/(k_2 \cdot q_e) \quad \text{I.16}$$

1.2.3.2.3 Modèle d'Elovich (1943)

Ce modèle décrit une adsorption chimique sur une surface hétérogène avec des interactions spécifiques, une adsorption sur des sites localisés, conduisant à une augmentation linéaire de l'énergie d'adsorption. Il a été initialement appliqué à l'adsorption de gaz, mais il peut également être utilisé pour décrire l'adsorption de polluants en phase aqueuse tels que les métaux lourds et les colorants [18]. Cependant, il ne caractérise pas les états de saturation car le nombre de molécules adsorbées augmente de manière logarithmique [19]. L'expression cinétique du modèle d'Elovich est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \quad \text{I.17}$$

La forme linéaire est illustrée par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{I.18}$$

α est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min) et β (g/mg) est la constante de la désorption. Les deux constantes cinétiques (α et β) seront estimées à partir de la pente et l'intersection de la droite, donnant q_t en fonction de $\ln(t)$.

1.2.3.2.4 Modèle de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris 1963)

C'est un modèle recommandé pour étudier l'adsorption sur des matériaux poreux, permettant de comprendre les effets de transfert de masse, les résistances, et le processus de diffusion. La diffusion intra-particulaire est l'étape déterminante dans le cas où la diffusion externe et la réaction en surface sont supposées plus rapides [15]. La multi-linéarité de la représentation q_t en fonction de \sqrt{t} met en évidence l'implication de plusieurs mécanismes, dont les pentes dépendent de l'efficacité d'adsorption avec le temps, ainsi qu'un ordonné à l'origine (C) qui soit positif ou négatif. Ce modèle est généralement exprimé par la relation suivante :

$$q_t = k_{in}t^{1/2} + C \quad \text{I.19}$$

k_{in} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$) et C (mg/g) est une constante qui nous renseigne sur l'épaisseur de la couche. Si la courbe passe par l'origine, la diffusion intra-particules prédomine le mécanisme, si la modélisation des résultats expérimentaux selon ce modèle présente une multi-linéarité correspondant à l'existence de plusieurs étapes successives dans le phénomène d'adsorption [20] :

- La 1^{ère} étape correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe.
- La 2^{ème} correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intra-particules.
- La 3^{ème} étape correspond à un état d'équilibre.
- En outre, si seule la diffusion intra-particules est impliquée dans le processus, la droite passe par l'origine [21], dans ce cas le processus est limité seulement par la diffusion interne. Plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus le phénomène de diffusion externe joue aussi un rôle dans le contrôle du processus d'adsorption.

1.2.4 Modèle d'isothermes d'adsorption

Le terme isotherme d'adsorption fait référence à une équation théorique décrivant l'état thermodynamique d'équilibre d'un complexe à une température constante. Elle est exprimée en termes de masse, de volume ou de nombre de moles en fonction de la pression d'équilibre du gaz (p/p_0). Elle est adoptée pour caractériser les adsorbants et comprendre la nature des interactions. Gilles *et al.*, (1974) [22], ont proposé une classification des isothermes d'adsorption pour les solutés en solutions diluées en se basant sur la forme et la pente initiale des courbes, et en reliant leurs formes aux paramètres du soluté et du solvant. Quatre isothermes sont citées C, S, L et H, parmi lesquelles les isothermes L et H sont les plus fréquemment obtenues.

L'isotherme linéaire **C** (Constante de partition) est représentée par une droite de coefficient de distribution ($K_d = q_e/c_e$) constant, caractérisant une adsorption sur une surface microporeuse avec génération de nouveaux sites au fur et à mesure de l'adsorption jusqu'à la saturation. Cette dernière reste valable pour les concentrations diluées.

L'isotherme de type **L** (Langmuir) caractérise une adsorption progressive jusqu'à la saturation, décrite par une courbe de forme convexe. L'isotherme de type **H** (Haute affinité), est

un cas particulier de l'isotherme de Langmuir, avec une pente initiale plus importante reflétant une grande affinité pour l'adsorbant vis-à-vis du polluant.

L'isotherme **S** (Sigmoïde) montre que l'adsorption est impliquée dans plus d'un mécanisme d'adsorption (effet de compétition), ce qui est indiqué par le point d'inflexion.

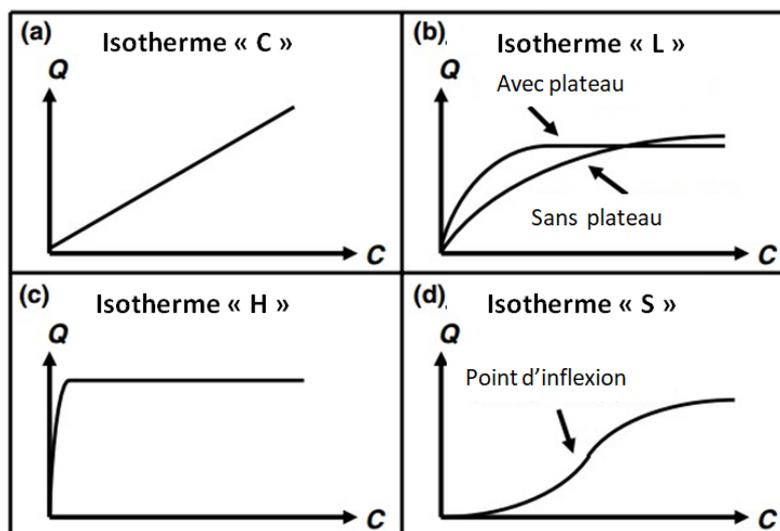


Figure I. 12 : Classification des isothermes selon Giles *et al.*, présentées par Limousin *et al.*, [23].

Les isothermes sont classées en six types dans le cas d'adsorption en phase gazeuse selon Brunauer *et al.*, [24]. Les représentations graphiques sont regroupées sur la **figure I. 13**.

Isotherme de **type I** : Correspond à une adsorption en monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir, elle est typique des adsorbants microporeux, où la quantité adsorbée augmente avec la pression relative (P/P_0) pour atteindre un plateau horizontal. Il existe deux sous-types d'isotherme I en fonction de la largeur des pores : le type I (a) et I (b) caractérisent des pores de largeur inférieure à ≈ 1 nm et à ≈ 2.5 nm respectivement [3].

Isotherme de **type II** : Cette isotherme est de loin la plus couramment rencontrée, elle traduit l'adsorption sur des surfaces faiblement poreuses. Ce type d'isotherme intervient dans une adsorption en multicouche. Le point d'inflexion de la courbe nous indique que la première couche est totalement saturée et par conséquent, la multicouche peut se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente.

Isothermes de **type III** : Ce type isotherme est assez rare, indiquant la formation de multicouches avant même que la surface du solide ne soit recouverte d'une monocouche. Un tel comportement laisse penser que la surface du solide est hétérogène et que l'adsorption se produit préférentiellement avec des sites où les forces d'attraction sont les plus fortes.

Isothermes de **type IV** : Cette dernière a la particularité de présenter une boucle d'hystérésis qui se manifeste lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et de la désorption. Elle s'obtient avec des gaz facilement liquéfiables et sur des solides mésoporeux.

On constate également l'apparition d'une condensation capillaire, d'où le phénomène d'hystérésis : le chemin de l'adsorption est différent de celui de la désorption. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture de l'adsorbant.

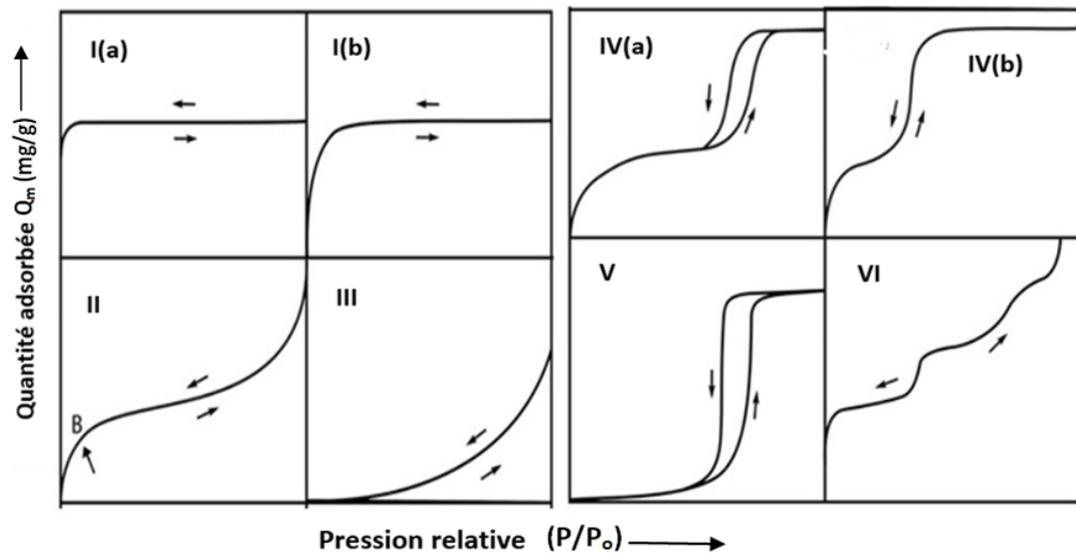


Figure I. 13 : Classification des isothermes d'adsorption gaz-solide [3].

1.2.4.1 Modélisation des isothermes

Un modèle décrit l'expérience, fournit des informations quantitatives et donne un aperçu sur le mécanisme d'adsorption, le phénomène de saturation, les propriétés de surface, l'affinité et la distribution du soluté entre les deux phases à travers l'analyse des différents paramètres d'équilibre et les chaleurs d'adsorption. Le phénomène d'adsorption a été modélisé au moyen de multiples modèles mathématiques, dont chacun repose sur des hypothèses simplificatrices. Parmi les modèles les plus couramment utilisés en phase aqueuse, on peut citer :

1.2.4.1.1 Modèle Langmuir (1908)

Ce modèle fut le premier à être proposé pour décrire les fondements de la théorie de l'adsorption. Il exprime l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules d'adsorbant et celles de l'adsorbant. C'est le modèle le plus adéquat pour décrire une capacité d'adsorption maximale limitée en monocouche (Langmuir, 1908) [25]. Il représente parfaitement l'isotherme de type I, suivant les approximations suivantes :

- Tous les sites actifs sont homogènes, uniformes énergétiquement avec des enthalpies équivalentes, réagissent indépendamment avec les molécules de l'adsorbant, par conséquent avec la même affinité vis-à-vis de l'adsorbant.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adjacentes adsorbées.
- Chaque site ne peut retenir qu'une seule molécule (adsorption en monocouche).
- L'adsorption est un phénomène réversible.

L'expression non linéaire est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{I.20}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée ci-dessous permet de déterminer les paramètres d'ajustement.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} \quad \text{I.21}$$

q_e : Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : (L/mg) est la constante de Langmuir liée à l'énergie libre d'adsorption égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption, sa valeur sert à déterminer le facteur de séparation R_L , qui décrit l'efficacité d'adsorption. Il est donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad \text{I.22}$$

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'adsorption est favorable. L'adsorption est linéaire lorsque $R_L = 1$. Si $R_L > 1$, l'adsorption est défavorable, tandis que la désorption est favorable et elle est irréversible si $R_L = 0$.

1.2.4.1.2 *Modèle Freundlich (1906)*

Le modèle de Freundlich permet de modéliser les isothermes d'adsorption pour des surfaces énergétiquement hétérogènes [26], cela concerne la formation de multicouches à la surface du solide. Freundlich a supposé que la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec le taux de recouvrement de la surface du solide. La relation mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{I.23}$$

L'équation de Freundlich peut être représentée sous la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{I.24}$$

Le paramètre d'ajustement K_F (mg/g (L/mg)^{1/n}) désigne la constante de Freundlich, indiquant la force d'adsorption et le facteur 1/n renseigne sur l'hétérogénéité de la surface, devenant plus hétérogène à mesure que sa valeur se rapproche de zéro. Pour des valeurs 1/n inférieures à 1, l'isotherme est de type Langmuir, et lorsqu'il est supérieur à 1, il indique une adsorption coopérative [27]. Le facteur 1/n donne également une indication sur l'efficacité d'adsorption, qu'elle est d'autant meilleure pour des valeurs comprises entre 0 et 1 (0 < 1/n < 1).

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de n. Ainsi, pour n inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté. Il est à signaler que les modèles de Langmuir et de Freundlich sont généralement applicables pour décrire l'adsorption physique et chimique [28].

1.2.4.1.3 *Modèle de Temkin (1940)*

Ce modèle est conçu pour l'adsorption en phase gazeuse, cependant, de nombreuses recherches ont suggéré son application en phase liquide [29]. Il est basé sur la théorie

thermodynamique décrivant l'adsorption en termes d'énergie, en tenant compte des interactions intermoléculaires à la surface du solide, ainsi que la chaleur d'adsorption. Ces interactions latérales sont exprimées à travers le paramètre A , selon les équations ci-dessous :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln (K_T C_e) \quad \text{I.25}$$

$$q_e = B_T \ln C_e + B_T \ln A \quad \text{I.26}$$

Avec, A (L/g) est la constante de l'isotherme de Temkin, b (J/mol) constante exprimant la chaleur d'adsorption, R est la constante des gaz parfaits, K_T est la constante de Temkin et T température absolue (K). Notons que si $A > 0$: les interactions sont répulsives, si $A = 0$: l'isotherme est de Langmuir et si $A < 0$: les interactions sont de nature attractive.

En utilisant la valeur de q_m obtenue suivant le modèle de Langmuir, il est possible de déterminer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ (J/mol) selon la formule suivante :

$$B_T = \frac{Q_m R T}{\Delta Q} \quad \text{I.27}$$

1.2.4.1.4 Modèle d'Elovich (1962)

C'est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire la chimisorption. Il repose sur une hypothèse cinétique selon laquelle l'augmentation des sites d'adsorption est exponentielle, entraînant la formation de nouveaux sites au cours du processus, ce qui est caractéristique de l'adsorption en multicouches. Ce modèle est représenté par l'équation ci-dessous :

$$q_e = q_m K_E \cdot C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad \text{I.28}$$

La forme linéaire de cette équation est donnée sous la forme suivante :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E \cdot q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{I.29}$$

Le tracé de $\ln \frac{q_e}{C_e}$ en fonction de q_e permet d'atteindre la capacité d'adsorption maximale q_m et la constante d'Elovich K_E (L/mg).

1.2.4.2 Approche thermodynamique

Pour toute étude d'adsorption, il est essentiel de considérer l'aspect thermodynamique impliqué dans le processus pour mieux comprendre les performances et les mécanismes. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [30, 31], qui peut être soit exothermique ($\Delta H^0 < 0$) ou endothermique ($\Delta H^0 > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH^0 est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La quantité de chaleur d'adsorption ΔH^0 (kJ/mol) absorbée ou dégagée, l'entropie ΔS^0 (kJ/mol.K) qui mesure le caractère aléatoire du processus, ainsi que l'énergie libre ΔG^0 (kJ/mol) qui renseigne sur la spontanéité du phénomène peuvent être déterminées en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz [32, 33] suivante :

$$\Delta G^o = -RT \ln K_c \quad \text{I.30}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad \text{I.31}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R} \frac{1}{T} \quad \text{I.32}$$

K_c est la constante d'équilibre, T : température (K) et R : constante des gaz parfaits (8.31 J/mol K). Le tracé du graphe de $(\ln K_c)$ en fonction de $(\frac{1}{T})$ permet d'accéder aux différentes grandeurs.

La connaissance de ces grandeurs thermodynamiques est donc indispensable pour bien comprendre le processus d'adsorption. Notons que plusieurs approximations ont été utilisées pour la détermination de la constante thermodynamique, dont on peut citer :

- La première approximation [34] : L'expression de la constante d'équilibre est donnée par l'équation suivante :

$$K_c = \frac{C_e}{(C_o - C_e)} \quad \text{I.33}$$

C_o et C_e sont les concentrations initial et à l'équilibre, respectivement.

- La deuxième approximation [35] : Les valeurs de $\ln k_c$ ont été obtenues à partir de la constante d'équilibre (K_s) pour l'adsorption selon l'équation suivante :

$$K_s = \frac{q_e}{C_e} * \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad \text{I.34}$$

- Où γ_1 est le coefficient d'activité du soluté adsorbé, et γ_2 est le coefficient d'activité du soluté en suspension à l'équilibre. Le rapport des coefficients d'activité a été supposé uniforme dans la gamme diluée des solutions.

Comme la concentration du polluant dans la solution se rapprochait de zéro, le coefficient d'activité se rapprochait de l'unité selon l'équation suivante :

$$K_c = \lim_{C_e \rightarrow 0} (q_e / C_e) \quad \text{I.35}$$

Les valeurs de K_c déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine, en traçant $\ln (q_e / C_e)$ en fonction de C_e et en extrapolant à $C_e = 0$ [36].

- La troisième approximation [37] consiste à assimiler les constantes thermodynamiques à la constante de Langmuir ($K_c = K_L$). Pour cela, on trace les isothermes à différentes températures, après modélisation de chaque isotherme, on peut déterminer sa constante de Langmuir.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R} \frac{1}{T} \quad \text{I.36}$$

L'application de la loi $\ln K_L = f(\frac{1}{T})$, nous permet de déterminer l'enthalpie (ΔH^o) et l'entropie (ΔS^o) à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine, et d'en déduire l'enthalpie libre (ΔG^o) à différentes températures.

• La quatrième approximation est basée sur le modèle de Langmuir pour calculer la constante d'équilibre K_c . Néanmoins, elle a été souvent exprimée avec une dimension, ce qui peut conduire à des erreurs selon Zhou et *al.*, [38] qui ont proposé une relation entre la constante de Langmuir (K_L) et la constante d'équilibre standard (K_c) ce qui permet d'effectuer le calcul de K_c sans unité de mesure par l'utilisation du modèle de Langmuir.

$$K_c = 10^6 * K_L \quad \text{I.37}$$

ρ_{H_2O} (mg/L) = 10^6 représente la masse volumique de l'eau. K_c est la constante d'équilibre sans dimension.

La relation entre la constante K_c (sans dimension) et K_L peut-être établie en deux étapes. La première étape consiste à convertir K_L (L/mg) en K'_L (L/mol) en utilisant l'équation suivante :

$$K'_L(L/mol) = K_L (L/mg) \times 1000(mg/g) \times M (g/mol) \quad \text{I.38}$$

Où 1000 (mg/g) est le facteur de conversion de la masse d'adsorbat entre milligramme et gramme, M (g/mol) est la masse molaire d'adsorbat.

Dans la deuxième étape K'_L (L/mol) doit être converti en K_c (sans dimension) suivant l'équation :

$$K_c = K'_L(L/mol) \times C(1 mol/L) \quad \text{I.39}$$

Ainsi, les constantes K_c et K_L sont reliées par l'équation suivante :

$$K_c = K_L(L/mg) \times 1000(mg/g) \times M (g/mol) \times C(1 mol/L) \quad \text{I.40}$$

Les réactions ne peuvent pas avoir lieu sans l'ajout d'une source d'énergie, généralement thermique, afin d'augmenter la fréquence de collision entre les molécules et l'adsorbant, c'est l'énergie d'activation définie par la loi d'Arrhenius. Cette dernière permet d'étudier la variation de la vitesse des réactions en fonction de la température, donnée par l'équation ci-dessous :

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{I.41}$$

Où A est le facteur pré-exponentiel qui dépend très peu de la température et qui est proportionnel aux collisions entre les molécules, et K représente la constante de vitesse. La linéarisation de l'équation permet d'obtenir la relation suivante :

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + A \quad \text{I.42}$$

Le tracé du graphe $\ln K$ en fonction de $1/T$ est une droite qui ne passe pas par l'origine. La pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déduire l'énergie d'activation E_a et la constante A .

Références bibliographiques

- [1] BANDOSZ, Teresa J. "Activated carbon surfaces in environmental remediation". First Edition, Elsevier, Oxford, 2006.
- [2] P. C. C.Faria, J. J. M. Orfao, M. F. R. Pereira. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water research*. (2004) 38, 2043–2052.
- [3] M.Thommes, K.Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F.Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*. (2015) 87, 1051–1069.
- [4] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*. (1992) 30, 1111–1118.
- [5] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*. (2003) 41, 267–275.
- [6] A. Larasati, G. D. Fowler, N. J. Graham. Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (2021) 9, 105555.
- [7] F. K. Yuen, B. H. Hameed. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advances in colloid and interface science*. (2009) 149, 19–27.
- [8] S. Han, M. S. Lah. Simple and efficient regeneration of MOF-5 and HKUST-1 via acid–base treatment. *Crystal Growth and Design*. (2015) 15, 5568–5572.
- [9] M. El Gamal, H. A.Mousa, M. H. El-Naas, R. Zacharia, S. Judd. Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. (2018) 197, 345–359.
- [10] O. Garcia-Rodriguez, A. Villot, H. Olvera-Vargas, C. Gerente, Y. Andres, O. Lefebvre. Impact of the saturation level on the electrochemical regeneration of activated carbon in a single sequential reactor. *Carbon*. (2020) 163, 265–275.
- [11] R. V. McQuillan, G. W. Stevens, K. A. Mumford. The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review. *Journal of Hazardous materials*. (2018) 355, 34–49.
- [12] Y. Shang, X.Li, Y. Yang, N. Wang, X. Zhuang, Z. Zhou. Optimized photocatalytic regeneration of adsorption-photocatalysis bifunctional composite saturated with Methyl Orange. *Journal of Environmental Sciences*. (2020) 94, 40–51.
- [13] S. Álvarez-Torrellas, M. Muñoz, J. A. Zazo, J. A. Casas, J. García. Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-Onopordum acanthium L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. *Journal of Environmental Management*. (2016) 183, 294–305.
- [14] K. L. Tan, B. H. Hameed. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (2017) 74, 25–48.
- [15] Z. Harrache, M. Abbas, T. Aksil, M. Trari. Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal*. (2019) 144, 180–189.
- [16] T. J. Al-Musawi, S. M. A. Arghavan, E. Allahyari, F. S. Arghavan, A. Othmani, N. Nasseh. Adsorption of malachite green dye onto almond peel waste: a study focusing on application of the ANN approach for optimization of the effect of environmental parameters. *Biomass Conversion and Biorefinery*. (2023) 13, 12073–12084.
- [17] S. Chakraborty, A. Mukherjee, S. Das, N. R. Maddela, S. Iram, P. Das. Study on isotherm, kinetics, and thermodynamics of adsorption of crystal violet dye by calcium oxide modified fly ash. *Environmental Engineering Research*. (2021) 26, 190372.
- [18] M. A. Hubbe, S. Azizian, S. Douven. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources*. (2019) 14, 7582–7614.
- [19] M. Choudhary, R. Kumar, S. Neogi. Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu^{+2} and Ni^{+2} from water. *Journal of Hazardous Materials*. (2020) 392, 122441.

- [20] X. Wang, A. Zhang, M. Chen, M.K. Seliem, M. Mobarak, Z. Diao, Z. Li. Adsorption of azo dyes and Naproxen by few-layer MXene immobilized with dialdehyde starch nanoparticles: Adsorption properties and statistical physics modeling. *Chemical Engineering Journal*. (2023) 473, 145385.
- [21] Y. Zhu, Y. Cui, Y. Peng, R. Dai, H. Chen, Y. Wang. Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. (2023) 658, 130705.
- [22] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*. (1974) 47, 755–765.
- [23] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*. (2007) 22, 249–275.
- [24] K. S. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*. (1985) 57, 603–619.
- [25] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*. (1918) 40, 1361–1403.
- [26] H. Freundlich. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. (1907) 57, 385–470.
- [27] A. El Nemr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of hazardous materials*. (2009) 161, 102–110.
- [28] M. A. Martín, J. M. D. Tascón, J. G. Fierro, J. A. Pajares, L. G. Tejuca. The Freundlich model of adsorption for calculation of specific surface areas. *Journal of Catalysis*. (1981) 71, 201–204.
- [29] A. Khalfaoui, M. N. Khelifi, A. Khelifaoui, A. Benalia, K. Derbal, C. Gisonni, A.G. Crispino Panico. The Adsorptive Removal of Bengal Rose by Artichoke Leaves: Optimization by Full Factorials Design. *Water*. (2022) 14, 2251.
- [30] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. (2003) 71, 751–759.
- [31] A. Ramesh, D. J. Lee, J. W. C. Wong. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2005) 291, 588–592.
- [32] K. A. El-Rahman, A. M. El-Kamash, M. R. El-Sourougy, N. M. Abdel-Moniem. Thermodynamic modeling for the removal of Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} ions from aqueous waste solutions using zeolite A. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. (2006) 268, 221–230.
- [33] A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. *Journal of hazardous materials*. (2006) 135, 226–231.
- [34] B. Benguella, A. Yacouta-Nour. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie*. (2009) 12, 762–771.
- [35] Q. Li, Q. Y. Yue, Y. Su, B. Y. Gao, H. J. Sun. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. *Chemical Engineering Journal*. (2010) 158, 489–497.
- [36] V. K. Gupta, P. Singh, N. Rahman. Adsorption behavior of Hg (II), Pb (II), and Cd (II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2004) 275, 398–402.
- [37] S. Kaur, S. Rani, R. K. Mahajan. Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye Congo Red by biowaste materials as adsorbents. *Journal of chemistry*. (2013) 2013.
- [38] X. Zhou, X. Yu, J. Hao, H. Liu. Comments on the calculation of the standard equilibrium constant using the Langmuir model in *Journal of Hazardous Materials* 422 (2022) 126863. *Journal of Hazardous Materials*. (2022) 429, 128407.

I.3 Pollution des eaux et généralités sur les colorants

Cette section de la synthèse bibliographique se focalise sur les principales sources de pollution de l'eau, mettant en évidence l'impact des colorants sur la vie humaine et l'environnement. À cet égard, on s'intéresse particulièrement à deux catégories de colorants, à savoir les azoïques et les triméthylamines. Les colorants Rouge Congo et Vert de Malachite ont été choisis comme modèles en raison de leurs diverses applications à l'échelle industrielle, malgré les problèmes environnementaux liés à leur toxicité accrue. Ainsi, l'élimination de ces polluants du milieu naturel est indispensable pour l'équilibre écologique.

I.3.1 Pollution des eaux

La détérioration des ressources en eau constitue un problème majeur, principalement causé par les eaux usées, incluant les eaux domestiques, industrielles et agricoles. Les effluents industriels sont évacués dans les rivières et les mers sans être soumis à un traitement adéquat. Ces rejets sont de composition hétérogène, comprenant divers polluants organiques tels que les colorants, les pesticides, les hydrocarbures, etc. [1] ainsi que des polluants minéraux, notamment les métaux lourds, tels que le cadmium, le mercure, le chrome, le plomb [2, 3]. La toxicité des polluants organiques réside dans leur résistance à la dégradation photochimique, chimique et biochimique, ce qui prolonge leur durée de vie [4]. Ces polluants peuvent altérer la composition chimique et biologique des eaux de surface, voire des eaux souterraines, en leur conférant une toxicité accrue.

L'industrie des textiles, l'une des industries les plus consommatrices d'eau, occupe une place prépondérante dans l'économie mondiale. Les procédés de synthèse et d'application des colorants constituent une source dramatique de pollution. On estime qu'il existe environ 10 000 types de colorants textiles, avec une production annuelle mondiale dépassant 700 000 tonnes, sous forme solide et liquide [5]. Lors du processus de teinture, les colorants ne se fixent pas complètement sur les tissus, ce qui entraîne un rejet significatif d'effluents chargés de colorants (de 10 à 60 %). Ceci se traduit par l'évacuation d'environ 280 000 tonnes de colorants par an [6]. Par ailleurs, la tannerie constitue une autre source de pollution, non seulement en termes de colorants, mais également de composés inorganiques tels que les sels toxiques de chrome utilisés comme agents de tannage [3].

L'accumulation des micropolluants émergents dans les milieux aquatiques, notamment les colorants, a des conséquences néfastes sur la faune et la flore en réduisant la pénétration de la lumière et en appauvrissant l'oxygène dissout, ce qui empêche l'auto-purification de l'eau [7]. Ces effluents peuvent constituer un danger pour l'homme, que ce soit directement par la contamination des sources d'eau potable, soit indirectement via la consommation des aliments. La communauté scientifique s'est mobilisée en investissant de nombreuses recherches visant à évaluer l'impact des effluents sur les sols et les cultures irriguées [8, 9]. Afin de limiter ces risques, des normes strictes ont été établies par les organismes internationaux, tels que l'Agence de Protection de l'Environnement (APE) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Ces normes définissent des valeurs limites pour des composés nocifs pouvant être présents dans les eaux de rejet.

I.3.2 Pollution en Algérie : régions touchées et réglementations en vigueur

Les écosystèmes naturels jouent un rôle crucial dans la préservation de la biodiversité et de la survie de nombreuses espèces animales et végétales. En Algérie, le lac du Réghaïa, une réserve naturelle de 75 hectares d'une grande richesse en flore et faune, est malheureusement menacée par la disparition à cause de la pollution. Chaque jour, environ 80 000 m³ d'eau usée provenant des industries et des activités agricoles, en particulier l'industrie de Rouiba et de Réghaïa, ainsi que des engrais et pesticides des terres agricoles environnantes, entraînent une forte pollution organique [10]. Diverses recherches ont été menées pour l'évaluation des conséquences de l'activité de la tannerie de Rouiba et de Jijel sur l'écosystème. Cette activité engendre une pollution organique et des sels de chrome qui menacent la biodiversité du lac de Réghaïa et de la rivière de Mouttas de Jijel [11, 12].

Selon une étude récente, le bassin de Metija a subi une détérioration marquée entre les années 2000 et 2017 [13]. Par ailleurs, l'industrie de textile de Tlemcen, qui est l'une des plus importantes de l'ouest du pays, rejette chaque mois après un traitement, environ 10 000 à 12 000 m³ dans Oued Tafna [14]. De même, une analyse des métaux lourds dans Oued Mellah à Djelfa a révélé des niveaux supérieurs aux normes internationales [15]. Face à cette situation préoccupante, la législation algérienne relative aux rejets d'eaux usées a mis en place des règlements stricts. La réglementation 06-141 établit des normes réglementaires pour les effluents textiles dans le milieu hydrique (Tableau I.1).

Pour des types spécifiques de polluants chimiques, il est nécessaire de se référer aux directives européennes REACH (règlement N° 1907/2006), qui ont été mises en place pour l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation, ainsi que les restrictions applicables aux substances chimiques, à savoir la directive sur les colorants azoïques utilisés dans le cadre de notre recherche (200/61) ainsi que la directive (96/23/CE) concernant la surveillance des résidus dans les aliments d'origine animale, tel que le Vert de Malachite. La décision (2002/657/EC) modifiée de la Commission a fixé une limite de 2 µg/kg pour les chairs des produits aquacultures.

Tableau I. 1 : Limites réglementaires des effluents des industries en Algérie.

Industrie des textiles			
Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	//	250	300
Matière décantable		0.4	0.5
Matière non dissoute		30	40
Oxydabilité		100	120
Permanganate		20	25
Industrie de tannerie			
DBO ₅	mg/L	350	400
DCO		850	1000
MES		400	500
Chrome total		3	4

DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de 5 jours.

DCO : Demande chimique en oxygène. MES : Matière en suspension.

I.3.3 Généralités sur les colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été utilisés dans de nombreux secteurs, tels que la peinture, le textile, la tannerie, l'imprimerie, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et l'industrie des polymères [5]. Ils sont également utilisés en biologie, à titre d'exemple la Fuchsine acide, le Rouge Congo, le Vert de Malachite, le Bleu de méthylène, le Rouge de Soudan et l'Orange d'acridine utilisés comme fluorescents [16].

Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants employés étaient d'origine naturelle, issus d'animaux, de plantes ou de minéraux, comme le Vert de Malachite. Cependant, l'industrie des colorants synthétiques est née 1856 lorsque le chimiste anglais W. H. Perkin, dans sa tentative de synthétiser de la quinine artificielle pour traiter la malaria, a découvert le premier colorant synthétique (1856), qu'il a appelé "mauve" (aniline, colorant basique). Les colorants synthétiques constituaient une alternative plus rentable sur les fibres cellulosiques, avec un coût de synthèse relativement faible [17]. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché.

Les colorants absorbent sélectivement les rayonnements visibles grâce à des groupements chromophores, au sein desquels les transitions électroniques responsables de la couleur s'effectuent. Chaque molécule possède son propre spectre d'absorption défini par sa structure chimique. Les colorants synthétiques sont classés selon différents critères, à savoir la méthode d'application, la couleur, la structure chimique, etc. Dans cette synthèse bibliographique, le critère choisi est basé sur la nature des chromophores dont ils dérivent. Le schéma suivant résume leur classification [18].

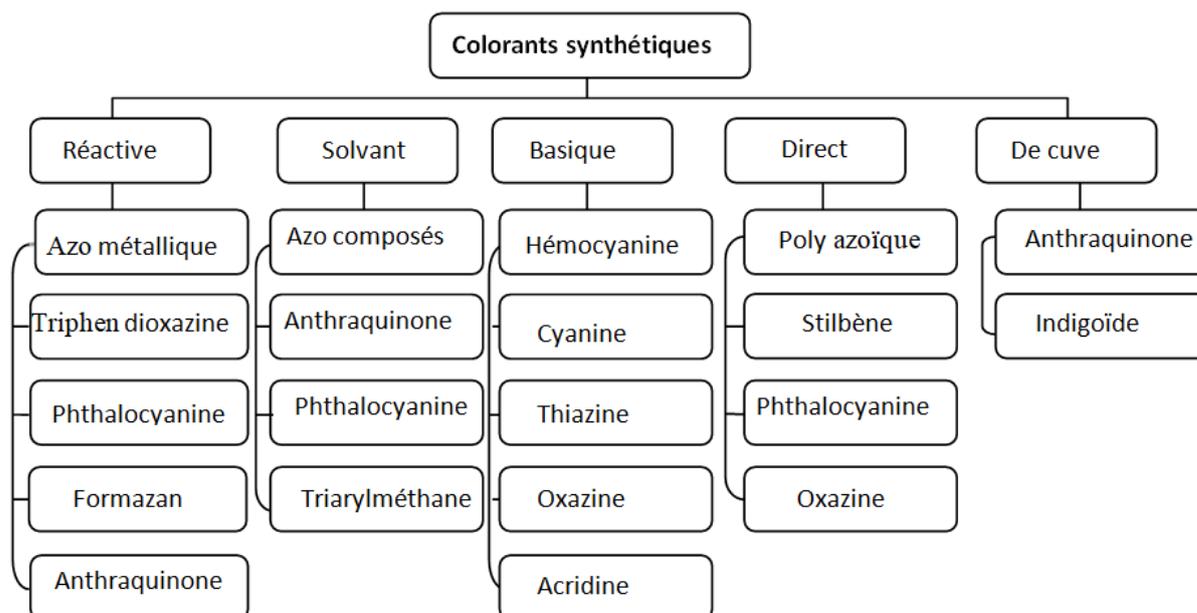


Figure I. 14 : Classification des colorants selon la nature du chromophore [18].

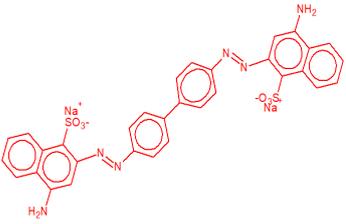
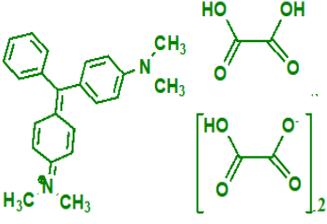
I.3.3.1 Toxicité du Rouge Congo et du Vert de malachite

De nombreuses recherches ont mis en évidence la toxicité élevée des colorants azoïques et cationiques par rapport à d'autres types de colorants, en raison de leur composition et stabilité [19]. La biodégradation des colorants azoïques par les bactéries peut conduire à la génération des amines aromatiques [20, 21]. Selon le nombre de chromophore azo ($-N=N-$) dans la molécule, le colorant peut-être monoazoïque, diazoïque ou bien polyazoïque, conférant ainsi une stabilité photolytique, une résistance aux agents oxydants, aux détergents et aux attaques microbiennes et tout ce qui réduit leur durée de vie [20]. Dans la synthèse des colorants, ces caractéristiques sont des exigences à respecter pour garantir une qualité optimale des colorants sur le marché. La classe des colorants azoïques se distingue par son importance prépondérante, représentant une production de 70 % [19].

Le Rouge Congo (RC) est un colorant azoïque, caractérisé par deux groupements sulfonates, favorisant ainsi sa solubilité. C'est l'un des premiers colorants synthétiques utilisés pour la teinture du coton. De plus, ce colorant trouve également une application médicale comme agent de coloration des tissus des organes [22]. Cependant, il est mutagène et nocif pour l'homme, susceptible de provoquer un problème respiratoire, une irritation cutanée, oculaire et gastro-intestinale [23]. Malgré sa capacité à être utilisé comme indicateur de pH en raison de son changement de couleur du violet au rouge dans le domaine de pH compris entre 3 et 5.2, son utilisation est limitée à cause de sa toxicité [24].

Le Vert de malachite est un colorant diaminotriphénylméthane N-méthyle, parmi les colorants cationiques les plus répandus de sa catégorie. Il est largement utilisé dans la teinture de divers matériaux tels que le coton, la laine, la soie, le cuir et le papier. Il a été introduit illégalement en aquaculture (1933) comme ectoparasiticide, fongicide et antiseptique [25]. Toutefois, il s'avère toxique pour les organes des mammifères et présente des propriétés génotoxiques et cancérigènes [26]. Comme pour le Rouge Congo, le Vert de Malachite peut provoquer des irritations de la voie respiratoire et gastro-intestinale en cas d'ingestion et il est dangereux pour les animaux d'eau douce [26]. Des recherches médicales ont prouvé sa capacité à améliorer les tumeurs hépatiques et augmenter le risque de cancer [27, 28]. De plus, la biodégradation de ce colorant entraîne la formation d'amines aromatiques. Bien que le Vert de Malachite a été utilisé en aquaculture, il n'est pas enregistré par l'Union Européenne pour une utilisation chez les animaux destinés à la production alimentaire [28]. Les propriétés spécifiques des colorants sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I. 2 : Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

	Rouge Congo	Vert de Malachite
Structure Moléculaire		
Formule Chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{46}H_{50}N_4, 2 C_2HO_4, C_2H_2O_4$
Masse molaire (g/mol)	696.66	927.02
λ_{max} (nm)	497	618
Point de fusion (°C)	> 360	164
pKa	3 5.2	6.90
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)	25	110

1.3.3.2 Elimination des colorants

1.3.3.2.1 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux qui possède une grande capacité d'adsorption grâce à sa surface spécifique élevée. Il s'est avéré être très efficace dans le domaine de dépollution des eaux, grâce à son fort potentiel adsorbant envers plusieurs types de polluants. En effet, il est considéré l'adsorbant le plus souvent utilisé à l'échelle industrielle en raison de sa simplicité de conception, sa facilité d'utilisation, sa non-toxicité ainsi que sa capacité à traiter une large gamme de concentrations et la disponibilité de nombreuses sources de matières premières [29]. L'adsorption sur charbon actif est particulièrement adoptée pour l'élimination d'une grande variété de polluants organiques, notamment les colorants. Le tableau suivant regroupe une série de colorants qui ont été éliminés en milieu aqueux en utilisant un charbon actif préparé à partir de différents déchets agricoles.

Tableau I. 3 : Précurseurs agricoles utilisés pour l'adsorption des colorants.

Précurseur	Colorant	q_{max} (mg/g)	Ref
Pinus roxburghii (cone)	Vert de Malachite	250	[30]
Ecorce de fruit du dragon	Bleu de Méthylène	195.2	[31]
Graines de Jujuba	Rouge Congo	55.56	[32]
Noyaux d'abricot	Rouge Congo	32.85	[23]
Sucre blanc	Rhodamine B	123.46	[33]
Epluchure d'orange	Rouge Azoïque Réactif 120	344.8	[34]
Résidus de café	Orange 7	1222.5	[35]

1.3.3.2.2 Photo-dégradation

La photocatalyse hétérogène a été largement étudiée pour la photo-oxydation des micropolluants bio-récalcitrants. Néanmoins, elle n'a pas encore été mise en œuvre à grande échelle en raison de difficultés rencontrées pour la création des réacteurs industriels adéquats et non pas de l'insuffisance du procédé lui-même, pour cela des recherches ont récemment été menées pour surmonter cet obstacle en travaillant sur la conception de réacteurs performants [36]. Le tableau ci-dessous regroupe quelques colorants étudiés en utilisant des semi-conducteurs, illustrant ainsi les performances offertes pour éliminer ces polluants qui peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'équilibre de l'écosystème. Une partie de notre travail sera consacrée à ce procédé appliqué dans le domaine de traitement des eaux.

Tableau I. 4 : Semi-conducteurs appliqués pour la photo-dégradation des colorants.

Catalyseur	Colorant	Dégradation (%)	Ref
TiO ₂	Solophenyle rouge 3BL	95	[37]
CoFe ₂ O ₄ /AgCl	Orange acide 61	98	[38]
TiO ₂ P25	Bleu de méthylène	95	[39]
Nd-BaO	Vert de Malachite	96.4	[40]
Ag ₂ WO ₄ /Ag ₂ S	Rouge Congo	99.5	[41]

Références Bibliographiques

- [1] S. Khaled-Khodja, H. Cheraitia, G. Durand, and S. Cherif. Contamination and Sources Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediments of Annaba Bay Basin, Algeria. *Water Resources*. (2021) 48, 111–123.
- [2] S. Bouaroudj, A. Menad, A. Bounamous, H. Ali-Khodja, A. Gherib, D. E. Weigel, H. Chenchouni. Assessment of water quality at the largest dam in Algeria (Beni Haroun Dam) and effects of irrigation on soil characteristics of agricultural lands. *Chemosphere*. (2019) 219, 76–88.
- [3] D. Bouchelouche, I. Saal, A. Arab. Study of the impact of metal and organic pollution on benthic macrofauna using multivariate analyses in coastal wetland of Reghaïa, Algeria. *Environmental Science and Pollution Research*. (2021) 46816–46826.
- [4] F. Zohra Meghlaoui, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, and M. Ashokkumar. Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe(II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion ($\text{Cl}_2[\text{rad}]^-$)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices. *Separation and Purification Technology*. (2019) 227, 115685.
- [5] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*. (2020) 717, 137222.
- [6] R. Maas and S. Chaudhari. Adsorption and biological decolourization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors. *Process Biochemistry*. (2005) 40, 699–705.
- [7] P. Aravind, H. Selvaraj, S. Ferro, and M. Sundaram. An integrated (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes : Understanding the degradation mechanism and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*. (2016) 318, 203–215.
- [8] A. Cherfi, S. Abdoun, and O. Gaci. Food survey: Levels and potential health risks of chromium, lead, zinc and copper content in fruits and vegetables consumed in Algeria. *Food and Chemical Toxicology*. (2014) 70, 48–53.
- [9] M. Noreen, M. Shahid, M. Iqbal, J. Nisar, and M. Abbas. Measurement of cytotoxicity and heavy metal load in drains water receiving textile effluents and drinking water in vicinity of drains. *Journal of the International Measurement Confederation*. (2017) 109, 88–99.
- [10] S. Ahriz, D. Nedjraoui, N. Sadki. The impact of industrial pollution on the ecosystem of Réghaïa Lake (Algeria). *Desalination and Water Treatment*. (2010) 24, 1-6.
- [11] A. Benhadji, M. T. Ahmed, R. Maachi. Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba. *Desalination*. (2011) 277, 128-134.
- [12] E. Leghouchi, E. Laib, M. Guerbet. Evaluation of chromium contamination in water, sediment and vegetation caused by the tannery of Jijel (Algeria): a case study. *Environmental monitoring and assessment*. (2009) 153, 111-117.
- [13] D. Chen, A. Elhadj, H. Xu, X. Xu, Z. Qiao. A study on the relationship between land use change and water quality of the Mitidja watershed in Algeria based on GIS and RS. *Sustainability*. (2020) 12, 3510.
- [14] K. Djehaf, A. Z. Bouyakoub, R. Ouhib, H. Benmansour, A. Bentouaf, A. Mahdad, N. Moulay, D. Bensaid, M. Ameri. Textile wastewater in Tlemcen (Western Algeria): impact, treatment by combined process. *Chemistry International*. (2017) 3, 414-419.
- [15] M. Dehbi, F. Dehbi, M. I. Kanjal, H. Tahraoui, M. Zamouche, A. Amrane, A. A. Assadi, A. Hadadi, L. Mouni. Analysis of Heavy Metal Contamination in Macroalgae from Surface Waters in Djelfa, Algeria. *Water*. (2023) 15, 974.
- [16] P. Bamfield and M. Hutchings. Chromic Phenomena: Technology Applications of Coloured Chemistry. *Chemistry of materials*. (2010) 141–233.
- [17] A. Paz, J. Carballo, M. J. Pérez, and J. M. Domínguez. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. *Chemosphere*. (2017) 181, 168–177.
- [18] H. Anwer, A. Mahmood, J. Lee, K. Kim, J. Park, and A. C. K. Yip. Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. *Nano Research*. (2019) 12, 955–972.
- [19] O. J. Hao, H. Kim, and P. C. Chiang. Decolorization of wastewater. *Critical Review Environmental Science and Technology*. (2000) 30, 449–505.

- [20] E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*. (2004) 30, 953–971.
- [21] N. D. Lourenço, R. D. G. Franca, M. A. Moreira, F. N. Gil, C. A. Viegas, and H. M. Pinheiro. Comparing aerobic granular sludge and flocculent sequencing batch reactor technologies for textile wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*. (2015) 104, 57–63.
- [22] A. Jaccard and F. Bridoux. Treatment of AL amyloidosis. *Nephrologie et Therapeutique*. (2019) 15, 115–121.
- [23] M. Abbas and M. Trari. Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. *Process Safety and Environmental Protection*. (2015) 98, 424–436.
- [24] Y. A. Son and S. H. Kim. New pH indicator based on 1,3-bis(dicyanovinyl)indane. *Dye. Pigment*. (2005) 64, 153–155.
- [25] D. Deng, Q. Lin, H. Li, Z. Huang, Y. Kuang, H. Chen, J. Kong. Rapid detection of malachite green residues in fish using a surface-enhanced Raman scattering-active glass fiber paper prepared by in situ reduction method. *Talanta*. (2019) 200, 272–278.
- [26] A. Iglesias, C. Nebot, B. I. Vázquez, C. Coronel-Olivares, C. M. F. Abuín, and A. Cepeda. Monitoring the presence of 13 active compounds in surface water collected from rural areas in Northwestern Spain. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. (2014) 11, 5251–5272.
- [27] S. C. Mauszycki, J. L. Wambaugh, and R. M. Cameron. Variability in apraxia of speech: Perceptual analysis of monosyllabic word productions across repeated sampling times. *Aphasiology*. (2010) 24, 838–855.
- [28] P. González-García. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. (2018) 82, 1393–1414.
- [29] European Food Safety Authority (EFSA). Malachite green in food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *European Food Safety Authority Journal*. (2016) 14, 4530.
- [30] G. Sharma, S. Sharma, A. Kumar, M. Naushad, and B. Du. Journal of Water Process Engineering Honeycomb structured activated carbon synthesized from *Pinus roxburghii* cone as effective bioadsorbent for toxic malachite green dye. *Journal of Water Process Engineering*. (2019) 32, 100931.
- [31] A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, L. D. Wilson, S. S. A. Syed-hassan, Z. A. Alothman, and M. R. Khan. Chinese Journal of Chemical Engineering High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption : Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. (2021) 32, 281–290.
- [32] M. C. S. Reddy, L. Sivaramakrishna, and A. V. Reddy. The use of an agricultural waste material , Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*. (2012) 203, 118–127.
- [33] W. Xiao, Z. N. Garba, S. Sun, I. Lawan, L. Wang, M. Lin, Z. Yuan. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. *Journal of Cleaner Production*. (2020) 253, 119989.
- [34] V. Subbaiah, J. Wen, C. Pan, Y. Gutha, and J. Wen. Enhanced adsorption performance of Reactive Red 120 azo dye from aqueous solution using quaternary amine modified orange peel powder. *Journal of Molecular Liquids*. (2019) 285, 375–385.
- [35] K. Jung, K. W. Jung, B. H. Choi, M. J. Hwang, J. W. Choi, S. H. Lee, J. S. Chang, K. H. Ahn. Adsorptive removal of anionic azo dye from aqueous solution using activated carbon derived from extracted coffee residues. *Journal of Cleaner Production*. (2017) 166, 360–368.
- [36] M. de los M. Ballari, M. L. Satuf, and O. M. Alfano. Photocatalytic Reactor Modeling: Application to Advanced Oxidation Processes for Chemical Pollution Abatement. *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances*. (2019) 265–301.
- [37] A. Sebt, B. Boutra, M. Trari, and S. Igoud. Solar photodegradation of Solophenyl Red 3BL and Neuro-Fuzzy modeling: kinetic, mechanism and mineralization studies. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. (2022) 135, 2207–2229.

[38] B. Brahim, E. Mekatel, M. Mellal, O. Baaloudj, R. Brahim, A. Hemmi, M. Trari, M. Belmedani. Enhanced photodegradation of acid orange 61 by the novel hetero-junction $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AgCl}$. *optical materials*. (2021) 121, 111576.

[39] M. de Souza Pereira, R. P. Mendes, G. C. Belletini, R. M. Benetti, F. Elyseu, and A. M. Bernardin. Photocatalytic discoloration of methylene blue by TiO_2 P25 under UV light using ISO 10678 standard as a guide. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A Chemistry*. (2023) 435, 114304.

[40] F. Naz and K. Saeed. Synthesis of barium oxide nanoparticles and its novel application as a catalyst for the photodegradation of malachite green dye. *Applied Water Science*. (2022) 12, 1–11.

[41] Z. H. Jabbar, B. H. Graimed, M. A. Issa, S. H. Ammar, S. E. Ebrahim, H. J. Khadim, A. A. Okab. Photocatalytic degradation of Congo red dye using magnetic silica-coated $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ as Type I heterojunction photocatalyst: Stability and mechanisms studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*. (2023) 153, 107151.

Chapitre II

Synthèse des matériaux et techniques
expérimentales

Chapitre II : Synthèse des matériaux et techniques expérimentales

Cette partie est consacrée à une description détaillée de la méthodologie suivie pour la synthèse des catalyseurs semi-conducteurs et la préparation du charbon actif à faible coût économique à partir d'un déchet local, les coquilles de noix.

Les Pérovskites de type ABO_3 ($SrTiO_{3-\delta}$ et $BaTiO_{3-\delta}$), reconnues pour leur stabilité structurale, ont été élaborées par une méthode simple appelée (voie chimique). Le charbon actif ACWS a été élaboré par activation chimique en présence d'un agent activant ($ZnCl_2$).

Un bref rappel sur les différentes techniques de caractérisation utilisées a été présenté pour comprendre l'intérêt des propriétés physico-chimiques à déterminer. Les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élimination des colorants, incluant la photocatalyse pour la dégradation du colorant azoïque Rouge Congo et l'adsorption sur charbon actif (ACWS) pour éliminer le Vert de Malachite, sont également exposés. Enfin, une étude de la régénération des matériaux a été intégrée à la fin de cette partie pour des éventuelles réutilisations.

II.1 Synthèse des catalyseurs et élaboration du charbon actif

Les produits utilisés pour l'élaboration des matériaux, ainsi que les applications de photo-activité et d'adsorption, n'ont subi aucun traitement préalable, sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 1 : Produits de synthèse des matériaux et leurs applications.

Semi-conducteurs				
Produit	Formule chimique	Pureté %	Origine	
Nitrate de strontium	$Sr(NO_3)_2$	> 99.5	Biochem-chemopharma	
Nitrate de baryum	$Ba(NO_3)_2$	> 99.5		
Oxyde de Titane	TiO_2 (Anatas)	> 98.5		
Acide nitrique	HNO_3	65		
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	> 99		
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	> 99.9		
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	> 99		Fluka
Rouge Congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	Pure		Sigma Aldrich
Chlorure de sodium	$NaCl$	> 99.5		Sigma Aldrich
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	> 98		Fluka
Benzoquinone	$C_4H_4O_2$	> 99	Sigma Aldrich	
Isopropanol	C_3H_8O	99.5	Sigma Aldrich	
Charbon actif (ACWS)				
Chlorure de zinc	$ZnCl_2$	>99	Biochem-chemopharma	
Vert de malachite oxalate	$C_{46}H_{50}N_4, 2 C_2HO_4,$ $C_2H_2O_4$	Pure		
Acide chlorydrique	HCl	35-38		
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	>99		
Chlorure de sodium	$NaCl$	>99.5		
Sulfate d'argent	Ag_2SO_4	>99	Sigma Aldrich	
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	> 99	Sigma Aldrich	

II.1.1 Synthèse des catalyseurs

Les deux catalyseurs utilisés dans ce travail sont synthétisés par voie chimique selon le processus suivant : Une mole de nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et de nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a été dissoute dans l'eau distillée. En parallèle, une mole de TiO_2 (Anatase, JCPDS 84-1285) a été dispersée séparément dans l'acide nitrique pour chaque composition, afin d'éviter toute précipitation.

Les mélanges ont été maintenus sous agitation pendant 48 heures, puis chauffés jusqu'à la déshydratation. Par la suite, une dénitrification a été réalisée en augmentant la température, à l'aide d'un bec benzène, jusqu'à ce que les gaz nitreux soient complètement libérés. Les poudres obtenues ont été broyées à l'aide d'un mortier en agate, puis calcinées dans un four sous air. Le catalyseur STO a été préparé sous une température de $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) pendant 18 heures avec broyage chaque 6 heures, suivi d'un traitement à $850\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures. De même, le catalyseur BTO est obtenu en procédant à une calcination à $650\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 18 heures, réparties sur trois recuits (6 heures/recuit). Le broyage est nécessaire après chaque traitement thermique afin d'assurer l'homogénéité des matériaux. Le mécanisme réactionnel permettant l'obtention de ces catalyseurs peut être illustré par la réaction suivante :

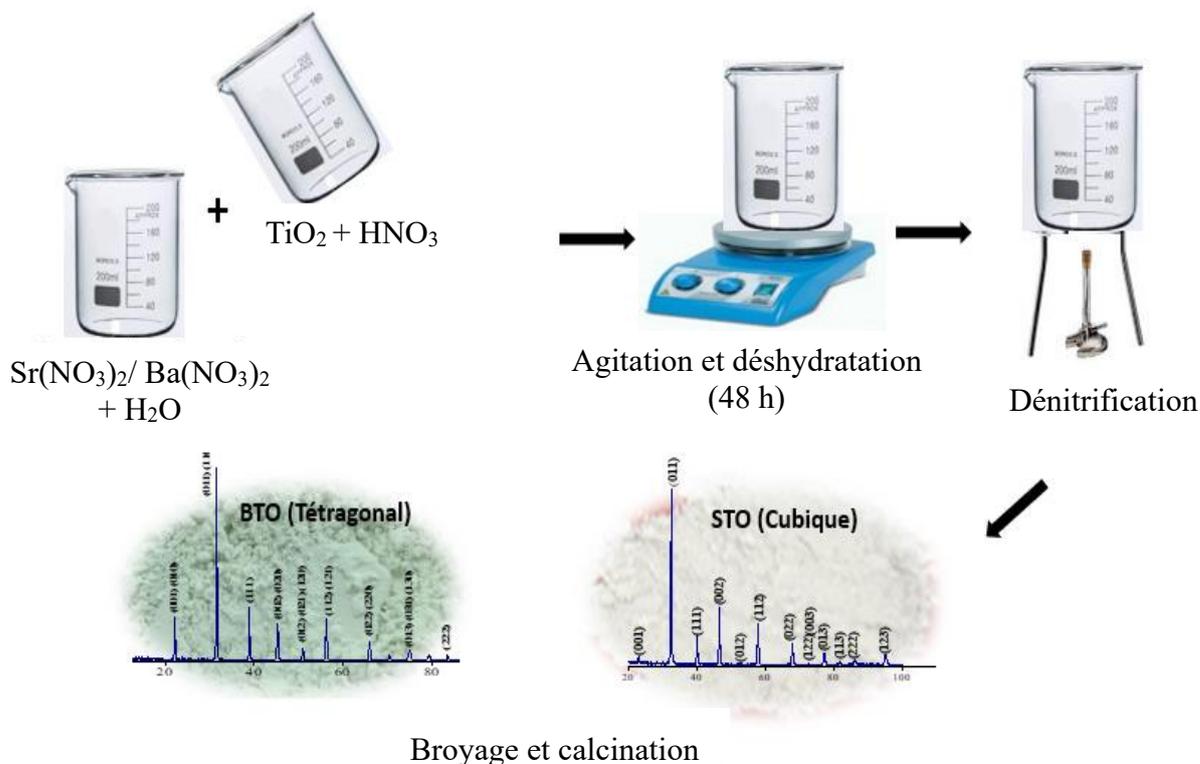
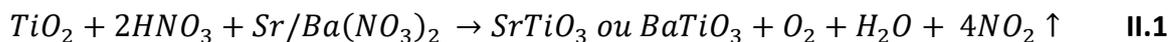


Figure II. 1 : Protocole expérimental de la synthèse des catalyseurs.

II.1.2 Élaboration du charbon

Les noyers, connus sous le nom scientifique *Juglans regia L.*, sont largement cultivés dans le monde entier, notamment en Amérique, en Europe, en Asie, et en Afrique du Nord. Au cours de la dernière décennie, la production mondiale de noix a augmenté de 9 % [1]. Selon les statistiques de FAOSTAT (2016), elles sont cultivées dans 48 pays pour une superficie de 647 497 hectares et un volume de production total de 1 785 879 tonnes, dont les principaux producteurs mondial sont la Chine, les États-Unis, la Turquie et la France [2].

Les coquilles de noix, utilisées dans cette étude, constituent un déchet agroalimentaire abondant, proviennent de la région de Souk-Ahras située à l'est de l'Algérie. Après plusieurs lavages à l'eau du robinet suivis d'un rinçage à l'eau distillée pour éliminer toute impureté, les coquilles sont ensuite séchées à une température de 110 °C pendant 24 heures, puis broyées à l'aide d'un broyeur électrique pour obtenir une granulométrie variant de 0.6 à 1 mm.

Le précurseur séché a été activé par du chlorure de zinc (ZnCl_2) dans un rapport massique de (1/1), avec l'ajout de 5 ml d'eau distillée par gramme de précurseur. Le mélange a été imprégné pendant 48 heures à l'air, puis carbonisé à 450 °C pendant 30 min sous air dans un four à moufle (**WiseTherm**), avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Le charbon actif obtenu (ACWS) a été lavé avec une solution de HCl (0.1 M) pendant 2 heures sous agitation, puis avec de l'eau distillée (pH ~ 6.9) jusqu'à un test négatif des chlorures avec les ions Ag^+ . Différentes granulométries sont obtenues par des tamis de type Afnor (0.045 - 1 mm) ensuite, séchées pendant 48 heures et stockées dans un dessiccateur pour éliminer toute trace d'humidité. Il convient de noter que des tests préliminaires ont été réalisés en utilisant d'autres agents activants, à savoir : H_2SO_4 , HCl, NaOH, KOH et CaCl_2 . Le protocole de synthèse peut être représenté par l'organigramme suivant :

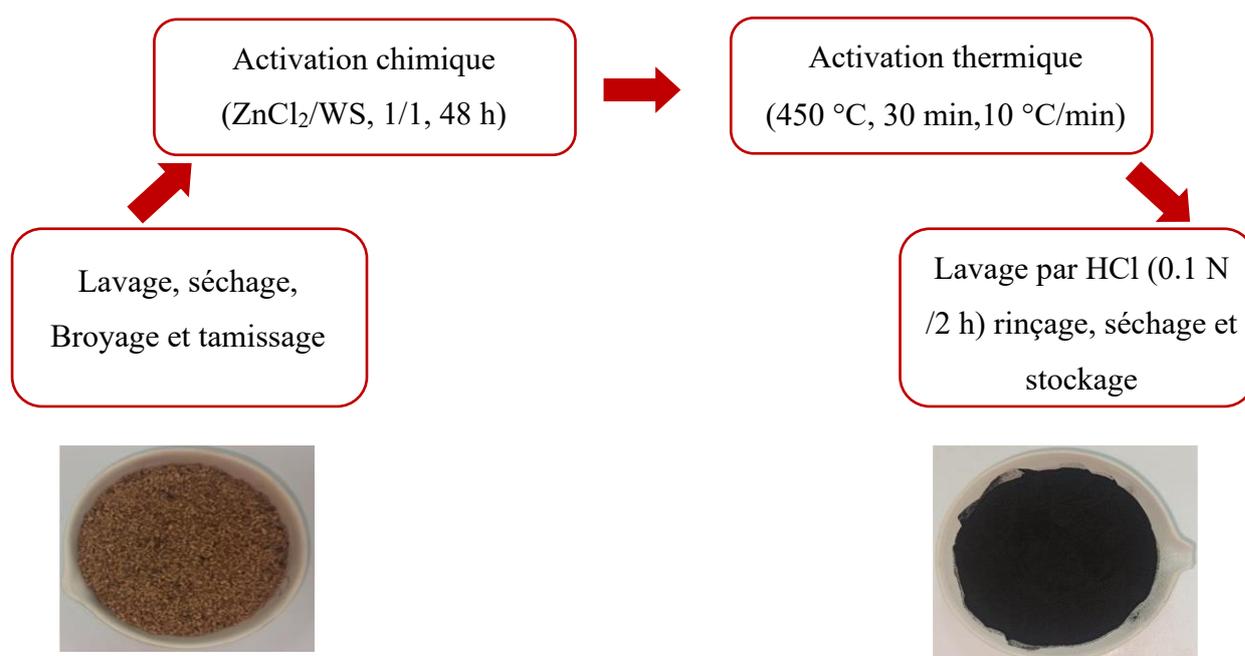


Figure II. 2 : Protocole expérimental général de l'activation par ZnCl_2 .

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Analyse Thermique (ATG/DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique, permettant de mesurer les pertes de masse d'un échantillon suite aux différentes décompositions sous l'effet de la température, dans une atmosphère inerte ou contrôlée. Elle permet la détermination des températures associées aux réactions chimiques ainsi que la gamme de stabilité thermique des matériaux [3].

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) se base sur la mesure du flux thermique en fonction du temps, représentant ainsi la quantité de chaleur (Q_p) proportionnelle à la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et la référence [4]. La technique de mesure consiste à introduire avec précision une masse donnée de l'échantillon dans un creuset placé sur une canne de mesure installée dans un four contenant un gaz de balayage. Les thermogrammes sont obtenus à l'aide d'un thermo-analyseur **NETZSCH STA 409 PC/PG**, avec une gamme de température variant de 30 à 1000 °C et une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

II.2.2 Analyse structurale

II.2.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue une technique de pointe non destructive, extrêmement puissante pour la détermination des structures cristallines et la quantification des composants des matériaux solides. Elle ne requiert aucune préparation d'échantillons. Elle est basée sur la loi fondamentale de Bragg donnée par l'équation suivante [5] :

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{II.2}$$

d (Å) représente la distance inter-réticulaire des plans (hkl), θ est l'angle de Bragg en degrés, λ désigne la longueur d'onde du rayonnement de l'anticathode en cuivre (1.54178 Å) utilisée et n est l'ordre qui est un nombre entier.

L'analyse des phases des matériaux a été réalisée sur poudres en utilisant un diffractomètre (type **Panalytical**). La plage de balayage du goniomètre (2θ) s'étendait de 5° à 90°, avec un intervalle de 0.03°. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel **X-Powder**, en comparant les résultats des distances inter-réticulaires obtenus à celles classées dans la base de données selon les fiches ASTM afin de déterminer les caractéristiques cristallographiques de la maille de cristallisation, la taille moyenne des cristallites a été obtenue en utilisant la méthode de Williamson-Hall [6].

Une poudre de granulométrie allant de 45 et 75 μm du charbon actif préparé est également analysée par DRX pour mettre en évidence la cristallinité et les plans du matériau.

II.2.2.2 Spectroscopie infrarouge en mode ATR

La spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR) est une méthode permettant de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques des matériaux analysés, qu'ils soient solides, liquides ou en pâtes. Dans cette technique, le rayonnement infrarouge du faisceau incident absorbé par l'échantillon subit une réflexion totale atténuée avant d'atteindre le détecteur [7].

Dans le cadre de cette étude, l'ATR a été utilisée pour confirmer la formation des phases des catalyseurs en se basant sur les bandes de vibration caractéristiques des liaisons présentes dans le cristal ainsi que pour prédire la nature des fonctions organiques en surface du charbon qui sont responsables de la fixation du polluant. L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre **Nicolet Thermo Scientific IS50**, dans la gamme 450 - 4000 cm^{-1} . Aucune préparation préalable des échantillons n'a été nécessaire, et les spectres obtenus sont exprimés en transmission.

II.2.3 Analyse texturale

II.2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une analyse texturale utilisée pour visualiser la morphologie des surfaces des matériaux. Elle s'agit de l'extraction de deux types d'électrons (électrons secondaires ou rétrodiffusés) lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons à haute énergie. Ces derniers sont ensuite utilisés pour reconstruire des images [8]. Pour l'analyse des matériaux préparés, un microscope de type **Quanta 650** équipé d'un spectromètre des rayons X à dispersion d'énergie (EDX), a été utilisé pour fournir la morphologie et déterminer le pourcentage atomique des éléments présents dans le matériau.

II.2.3.2 Analyse BET (Brunauer, Emmett et Teller)

La méthode BET, nommée pour ces créateurs, est la méthode la plus recommandée pour déterminer les paramètres structuraux et caractériser les matériaux solides poreux [9]. Le modèle de BET est fondé sur les hypothèses suivantes :

- Il s'agit d'une adsorption physique régie par les forces de Van der Waals.
- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit de sites énergiquement identiques et sans interaction entre les molécules adsorbées.
 - Les molécules adsorbées dans une couche sont des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
 - À partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.
 - Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.

La surface spécifique est calculée en utilisant l'isotherme d'adsorption physique de l'azote à sa température d'ébullition (77 K), dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). Les échantillons ont subi un dégazage au préalable à 150 °C sous vide (10^{-6} mmHg)

pendant une nuit pour éliminer toute trace d'humidité et/ou de gaz adsorbés. Les isothermes ont été enregistrées par un logiciel couplé à un analyseur de surface de type **Micromeritics ASAP 2010**. Les calculs ont été effectués dans le domaine de validité du modèle BET ($0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$).

Le volume du gaz adsorbé en une monocouche V_m (méthode volumétrique) est déterminé à partir de la forme linéaire donnée par l'équation **II.3**, dont la pente est $\frac{C-1}{C V_m}$ et l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{V_m C}$.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{C} \frac{P/P_0}{V_m} \quad \text{II.3}$$

La détermination de la surface spécifique et du volume poreux total peut être effectuée à partir de la branche d'adsorption. En utilisant la surface occupée par une molécule de gaz adsorbée ($S_{N_2} = 0.162 \text{ nm}^2$), il est possible d'estimer la surface spécifique du matériau (S_{BET}) à partir de l'équation **II.4** comme suit :

$$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{6.022 \cdot 10^{23}}{22414} V_m * \sigma_m \quad \text{II.4}$$

Pour calculer les différents paramètres structuraux, il est nécessaire d'introduire le facteur de densité de conversion, qui est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\text{facteur de conversion}_{(gaz-liquide)} = \frac{M}{\rho V_m} = \frac{28}{0.808} \times \frac{1}{22400} = 0.001547 \quad \text{II.5}$$

Le volume total des pores V_t est déterminé, à partir de l'isotherme d'adsorption, à la saturation en multipliant la valeur du volume à $(P/P_0) \sim 1$ par le coefficient de conversion comme indiqué ci-dessous :

$$V_t = 0.001547 \times V_{(P/P_0) \sim 1} \quad \text{II.6}$$

La distribution poreuse est obtenue en utilisant la méthode de t-plot, qui consiste à comparer deux matériaux d'origine identique, l'un est non poreux et l'autre poreux. Cette méthode permet d'établir une relation entre le volume d'azote adsorbé et l'épaisseur de la couche d'azote adsorbé (Å), selon l'équation suivante :

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{0.5} \quad \text{II.7}$$

Le volume microporeux et la surface des mésopores ont été déterminés en traçant la courbe $V_a = f(t)$, dont le volume microporeux est calculé en multipliant l'ordonnée à l'origine par le facteur de conversion.

$$V_{mic} = \text{facteur de conversion}_{(gaz-liquide)} \times \text{ordonnée à l'origine} \quad \text{II.8}$$

Quant à la surface externe, elle est calculée en utilisant la même droite à partir de la relation suivante :

$$S_{ext} = 0.001547 \times 10^3 \times \text{Pente} \quad \text{II.9}$$

La distribution des diamètres des pores en fonction des volumes des pores a été estimée à partir de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode de BJH [10].

II.2.4 Spectroscopie UV-Visible en mode Réflectance diffuse

Cette technique est largement utilisée pour étudier les propriétés optiques des matériaux. Elle permet de déterminer le gap énergétique en mesurant l'énergie d'un faisceau de rayonnements diffusés. Lorsque la lumière incidente atteint la surface plane de l'échantillon, deux types de rayonnements sont produits : l'un est réfléchi et atténué par un cône, tandis que l'autre est diffusé et collecté à l'aide d'une sphère d'intégration en téflon (PTFE), qui est un matériau diffusant à très grand gap. Les spectres UV-Visible des catalyseurs ont été enregistrés entre 190 et 900 nm à l'aide d'un spectromètre (**Specord 200 plus**). Les transitions optiques sont déduites à partir de la relation de Tauc en traçant $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$. Si $n = 2$ la transition est directe, et si $n = 0.5$ elle est indirecte. La valeur du gap est donnée par l'intersection de la droite avec l'axe des énergies.

II.2.5 Propriétés électriques des catalyseurs

II.2.5.1 Mesure de la conductivité

La conductivité électrique des catalyseurs (σ) a été mesurée en utilisant un dispositif construit au laboratoire (**Fig. II. 3**). Les matériaux ont été analysés sous forme de pastilles, de surface (s) et d'épaisseur (l), préparées par une presse à 5 Kbar et frittées à des températures de 800 et 600 °C pour STO et BTO, respectivement. Les mesures de résistivité (ρ) ont été effectuées par un multimètre numérique (**GW Instek GDM-8261 A**), en plaçant les pastilles entre les deux blocs en cuivre chauffés dans une plage de températures allant de 25 à 200 °C. Par la suite, les mesures de la résistance électrique (R) obtenues, $R = \rho (l/s)$, ont été converties en conductivité par la relation : $\sigma = 1/R$. Les températures ont été mesurées à l'aide d'un thermocouple de type **K** relié à un Arduino, une carte électronique programmable permettant l'envoi, la réception et la conversion de signaux. L'Arduino et le multimètre ont été connectés à un ordinateur mené d'un logiciel pour afficher les températures et les résistances.

La variation de la conductivité des matériaux en fonction de la température donne accès à la détermination du mécanisme de conduction ainsi que l'énergie d'activation (E_a). Cette dernière représente l'écart d'énergie entre le niveau de Fermi (V_{fb}) et la bande de conduction dans le cas d'un SC de type N . La mobilité des électrons est donnée par la relation suivante :

$$\mu_e = \frac{\sigma}{e N_D} \quad \text{II.10}$$

Avec : σ , e et μ_e sont respectivement la conductivité électrique ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹, la charge élémentaire et la mobilité des porteurs de charges ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

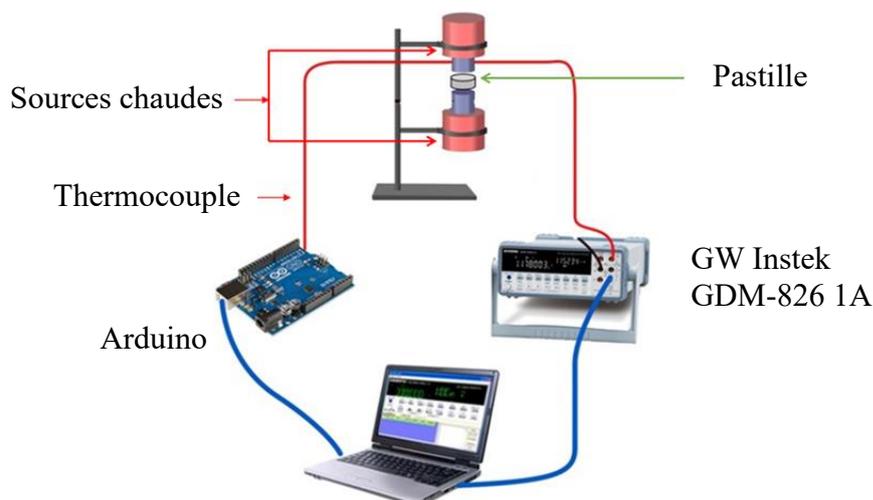


Figure II. 3 : Schéma du dispositif expérimental de mesure de conductivité.

II.2.5.2 Mesure de la constante diélectrique

Un capacimètre (**GW-Instek LCR-821**) a été utilisé pour mesurer, à température ambiante, la capacité des catalyseurs sous forme de pastilles frittées, ayant une épaisseur (d) et une surface géométrique (s), afin de calculer la permittivité des matériaux à partir de la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 s}{d} \quad \text{II.11}$$

II.2.6 Caractérisations électrochimiques des catalyseurs

Les mesures électrochimiques ont été réalisées afin de déterminer les différents paramètres liés à l'interface SC/électrolyte, à la fois dans l'obscurité et sous irradiation, pour comprendre et interpréter le comportement des SCs en solution. Elles ont été effectuées dans une cellule conventionnelle, comprenant une électrode auxiliaire en platine (CE) d'une surface de 1 cm^2 et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Les électrodes de travail (ET) ont été préparées par des pastilles frittées. Le contact ohmique a été établi en soudant un fil de cuivre sur une face des pastilles recouverte de la laque d'argent conductrice. L'ensemble a été isolé par un tube en verre et une résine époxy (**Fig. II. 4**).

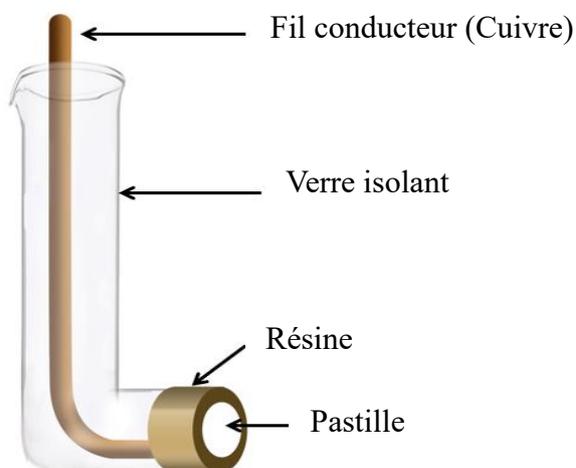


Figure II. 4 : Schéma de l'électrode de travail.

Un potentiostat (**PGZ 301, Radiometer**) connecté à un ordinateur pour l'acquisition des données a été utilisé. Avant chaque étude, il est impératif d'établir le potentiel en circuit ouvert l'OCV (Open Circuit Potential), qui désigne l'équilibre électrochimique entre l'électrode de travail et l'électrolyte, dans un milieu électrolytique (Na_2SO_4 , 10^{-1} M, pH ~ 7) à une température ambiante ($\sim 25^\circ$). Cela permet d'estimer la performance des propriétés de surface et d'assurer la reproductibilité des mesures. Les résultats ont été analysés à l'aide du logiciel **Volta Master 4**. Le dispositif de la caractérisation électrochimique est illustré dans le schéma ci-dessous.

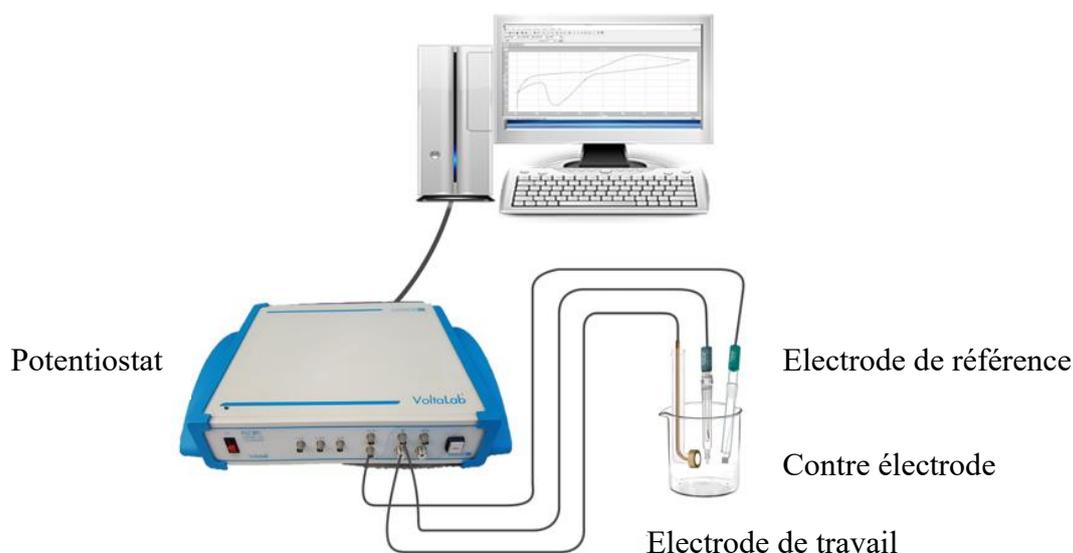


Figure II. 5 : Montage expérimental de la caractérisation électrochimique.

II.2.6.1 Détermination du potentiel de bande plate

La méthode Mott-Schottky a été utilisée pour déterminer le potentiel de bande plate (V_{fb}) en mesurant l'évolution de la capacité à l'interface en fonction du potentiel, pour une fréquence de 10 kHz. Le potentiel (V_{fb}) est obtenu à partir de la courbe capacité-potential ($C^2 - E$), il représente l'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des potentiels. Une pente négative indique que le SC est de type *P*, tandis qu'une pente positive indique que le SC est de type *N*.

La densité des porteurs de charges (N_D) peut ensuite être calculée à partir de la pente de la courbe de Mott-Schottky. Cette dernière a été utilisée par la suite pour déterminer la longueur de la charge d'espace.

II.2.6.2 Courbes Intensité-Potentiel (J-E)

Les courbes (*J-E*) ont été enregistrées en imposant un potentiel à une vitesse de balayage optimale égale à 10 mV s^{-1} , dans l'obscurité et sous lumière UV (365 nm). Le photocourant net (J_{ph}) est défini comme étant la différence entre le courant obtenu dans l'obscurité et celui obtenu sous lumière UV ($J_{ph} = J_L - J_D$). Le tracé de (j_{ph}^2) en fonction du potentiel (*E*) permet de déterminer V_{on} selon le modèle de Gartner.

Les courbes (J - E) permettent également de déduire les courbes de Tafel, représentant le logarithme du courant ($\log J$) en fonction du potentiel (E), qui sont ensuite exploitées pour évaluer la stabilité des catalyseurs en analysant les paramètres électrocinétiques obtenus tels que le courant d'échange (J_0), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la vitesse de corrosion (V_{corr}).

II.2.6.3 Mesure d'impédance électrochimique (SIE)

L'SIE est une méthode de caractérisation des phénomènes électriques se déroulant à l'interface SC/électrolyte à un potentiel d'équilibre. Elle a été réalisée en appliquant un courant alternatif dans une plage de fréquences de 10^{-3} à 10^5 Hz. Les impédances mesurées ont été représentées dans le plan Nyquist et Bode, et les résultats sont modélisés par un circuit électrique équivalent en utilisant le logiciel **Z-View**.

II.2.7 Spectrophotométrie UV/Visible

Au cours de notre étude de photodégradation et d'adsorption, les concentrations des colorants ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau (**Shimadzu 1800** et **Perkin Elmer 550 S**). La mesure de l'absorbance obéit à la loi de Beer-Lambert, dont la longueur d'onde maximale est déterminée par balayage du spectre UV-Visible des solutions.

Les solutions utilisées sont préparées en dissolvant les quantités nécessaires des colorants dans l'eau distillée. Le pH des solutions a été ajusté par l'ajout de HCl ou NaOH avec un pH-mètre de type HANA. Les quantités résiduelles des colorants sont déduites à partir des courbes d'étalonnages convenablement tracées.

II.2.8 Détermination des paramètres physiques des matériaux

II.2.8.1 Détermination du pH de charge nulle (pH_{pzc}) par la méthode Drift

La surface des matériaux peut présenter des propriétés acides ou alcalines selon la théorie de Bronsted. La méthode Drift est appliquée pour déterminer le point de charge nulle (pH_{pzc}) [11]. Le pH initial des solutions de NaCl (20 mL, 10^{-2} M) a été ajusté par des solutions HCl ou NaOH concentrées pour éviter l'effet du volume. Une masse de 20 mg de ACWS (200 - 106 μm) ainsi que 20 mg de catalyseurs STO et BTO a été introduite dans chaque erlenmeyer. Les solutions ont été agitées pendant 24 heures à une température de 25 °C et le pH est mesuré avec un pH-mètre. Le tracé du pH final en fonction du pH initial permet de déterminer le point de la charge nulle, qui correspond à l'intersection de la courbe avec la bissectrice où $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ pour lequel la surface est neutre.

II.2.8.2 Détermination du taux de cendres

Dans le but de connaître le taux de la composition inorganique, une quantité du précurseur de granulométrie de 0.6 à 1 mm a été introduite dans une nacelle en alumine préalablement pesée (m_0). Après une déshydratation de 12 heures à 110 °C, une masse (m_1) est obtenue. Cette dernière a ensuite été calcinée pendant 2 h à 750 °C dans un four à moufle, la masse résultante est notée (m_2). Le taux des centres est obtenu à partir de la formule suivante :

$$\text{Cendre (\%)} = 100 \% - \{(m_1 - m_2) / (m_1 - m_0)\}100 \quad \text{II.12}$$

II.2.8.3 Taux d'humidité et teneur en eau

Les deux grandeurs sont déterminées par une méthode simple, qui consiste à mesurer la masse du charbon (ACWS) humide avant (m_h) et après séchage (m_s) à une température égale à 110 °C, après refroidissement dans un dessiccateur (15 min).

Le taux d'humidité (H %) est calculé par rapport à la masse humide, tandis que la teneur en eau (T %) est mesurée par rapport à la masse sèche. Ils peuvent être calculés à partir des relations suivantes :

$$(H\%) = \frac{(m_h - m_s)}{m_h} * 100 \quad \text{II.13}$$

$$(T\%) = \frac{(m_h - m_s)}{m_s} * 100 \quad \text{II.14}$$

II.3 Applications environnementales

II.3.1 Photo-activité des Pérovskites $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ et $\text{BaTiO}_{3-\delta}$

II.3.1.1 Etude paramétrique de la photo-dégradation du Rouge Congo

L'étude de la photodégradation a été réalisée dans un réacteur batch à double paroi, en verre borosilicaté, d'une capacité de 250 mL. Trois sources lumineuses ont été utilisées pour irradier les solutions : une lampe UV (365 nm, 15 W), une lampe visible (LED, 15 W) et la lumière solaire (pendant le mois de Juin, $\sim 800 \text{ W/cm}^2$). La solution a été maintenue à une température de 25 °C en utilisant un bain thermostaté. Les lampes (UV et Visible) ont été placées au-dessus de la solution à une distance de 8 cm. Le montage de l'étude est illustré dans la figure suivante.

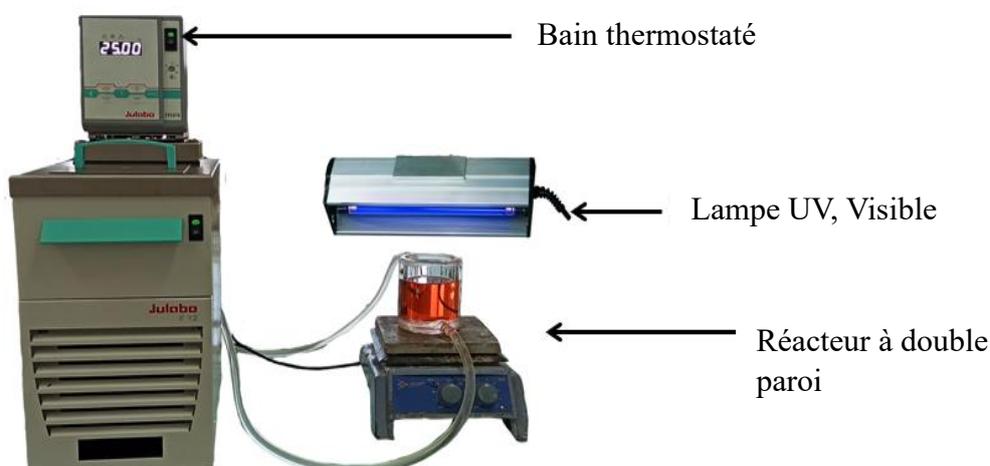


Figure II. 6 : Dispositif utilisé pour la photo-oxydation du colorant RC sous lumière UV.

Les principaux paramètres physico-chimiques régissant la dégradation du colorant ont été étudiés dans cette partie en utilisant une lampe UV (**tableau II. 2**), à savoir la dose des catalyseurs, la concentration du colorant, le pH et l'effet des anions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-).

Afin d'assurer l'équilibre d'adsorption RC/catalyseur (STO, BTO) avant l'irradiation, la solution a été laissée pendant une nuit dans l'obscurité. Sous irradiation, la solution est maintenue sous agitation magnétique pour assurer une bonne homogénéité des catalyseurs. Des échantillons de 3.5 mL ont été prélevés à des intervalles réguliers, puis centrifugés (15,000 tr/min). Un test de photolyse a également été réalisé dans les mêmes conditions. Les concentrations résiduelles du colorant ont été mesurées à une longueur d'onde (λ_{max}) de 497 nm.

Après avoir optimisé les paramètres physico-chimiques, une étude visant à déterminer les espèces actives impliquées dans le processus de dégradation a été effectuée en utilisation des réactifs de piégeage à une concentration de 10^{-3} M , comprenant $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, la Benzoquinone, l'EDTA et l'Isopropanol pour piéger respectivement les électrons, les radicaux superoxydes, les trous et les radicaux hydroxyles. À la lumière des résultats obtenus, un mécanisme de dégradation a été proposé.

Tableau II. 2 : Paramètres physico-chimiques de photo-dégradation du RC par STO et BTO.

STO				
Paramètres	Dose (g/L)	C_o (mg/L)	pH	Anions (10⁻³ mol/L)
Dose (g/L)	[0.3 - 1.2]	10	7	Non
C_o (mg/L)	0.8	[10 - 30]	7	Non
pH	0.8	10	[5.5-11]	Non
Anions (10⁻³ mol/L)	0.8	10	7	Oui
BTO				
Dose (g/L)	[0.3 - 0.8]	10	7	Non
C_o (mg/L)	0.6	[10 - 30]	7	Non
pH	0.6	10	[5.5 - 11]	Non
Anions (10⁻³ mol/L)	0.6	10	7	Oui

Les relations suivantes ont été utilisées pour calculer la quantité adsorbée ainsi que le pourcentage de photo-dégradation :

$$q(mg/g) = \frac{(C_o - C_e)V}{m} 10^{-3} \quad \text{II.15}$$

$$R(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 10^2 \quad \text{II.16}$$

Où : C_o et C_e représentent respectivement la concentration initiale et à l'équilibre, tandis que V et m désignent le volume de la solution et la masse des catalyseurs.

Les constantes apparentes de vitesse ont été calculées en appliquant le modèle de cinétique pseudo-premier ordre donné par l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = K_{app} \cdot t \quad \text{II.17}$$

II.3.1.2 Régénération des catalyseurs

Les catalyseurs ont été régénérés sous lumière solaire. La poudre récupérée après chaque expérience a été lavée à l'eau distillée, puis séchée en vue de sa réutilisation.

II.3.2 Etude de l'adsorption par ACWS

II.3.2.1 Etude paramétrique

Le colorant Vert de Malachite a été choisi comme modèle de polluant pour cette étude. L'étude paramétrique d'adsorption, tout comme la partie consacrée à la photocatalyse, visait à déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir un bon rendement d'adsorption sur le charbon préparé. Les principaux paramètres étudiés (**tableau II. 3**), qui influencent la cinétique et la capacité d'adsorption, sont les suivants : le pH (2 - 10), la concentration initiale du VM (30 - 150 mg/L) et temps d'équilibre, la granulométrie (45 - 200 μm), la dose du charbon (0.2 - 1.2 g/L), la vitesse d'agitation (150 - 450 tr/min) et l'effet de température (298 - 318 K).

Les concentrations résiduelles du VM ont été mesurées à $\lambda_{\text{VM}} = 618 \text{ nm}$. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans des erlenmeyers contenant 10 ml du colorant pour chaque échantillon, le temps d'équilibre étant fixé à 60 min.

Tableau II. 3 : Variation des paramètres physico-chimiques pour l'élimination du VM par ACWS.

Paramètres	pH	C _o (mg/L)	Dose (g/L)	Granulométrie (μm)	Vitesse (tr/min)	T (K)
pH	[2 - 12]	30	1	106 - 200	350	298
C _o (mg/L)	6	[30 - 150]	1	106 - 200	350	298
Dose (g/L)	6	150	[0.2 - 1.2]	106 - 200	350	298
Granulométrie (μm)	6	150	0.8	[45 - 200]	350	298
Vitesse (tr/min)	6	150	0.8	45 - 75	[150 - 450]	298
T (K)	6	150	0.8	45 - 75	400	[298 - 318]

L'application des calculs d'erreur tels que la somme des carrés des résidus (SSE) et la méthode des moindres carrés (X^2) donnés par les équations **II.18** et **II.19** respectivement, sont utilisés comme critères de validation des modèles théoriques non linéaires utilisés pour décrire l'adsorption du VM où la détermination du coefficient (R^2) seul est insuffisante.

$$SSE = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (q_{e_{\text{cal}}} - q_{e_{\text{exp}}})^2 \quad \text{II.18}$$

$$X^2 = \sum_1^N \frac{(q_{e_{\text{exp}}} - q_{e_{\text{cal}}})^2}{q_{e_{\text{cal}}}} \quad \text{II.19}$$

II.3.2.2 Etude de la Régénération

La régénération et la réutilisation des adsorbants constituent un enjeu économique majeur dans la dépollution des eaux. Dans notre étude, nous avons adopté deux méthodes de régénération.

La première est une méthode chimique classique, qui implique l'utilisation d'un agent chimique pour récupérer le polluant. Après une série de tests avec différents agents chimiques couramment utilisés tels que HCl, NaOH, les alcools (méthanol et éthanol), l'acide acétique a été sélectionné.

La deuxième méthode est la régénération par voie oxydante, qui consiste à combiner l'adsorption et la photocatalyse. Cette méthode représente une alternative peu coûteuse aux méthodes de régénération traditionnelles.

II.3.2.2.1 Régénération chimique

La régénération chimique a été adoptée en raison de son efficacité et de son coût économique. Les tests de désorption ont été effectués après adsorption du VM dans les conditions suivantes : concentration initiale de 150 mg/L, une dose du charbon de 0.8 g/L avec une granulométrie comprise entre (45 - 75 μm) et une température de 25 °C. Le charbon actif chargé du colorant a été séparé de la solution par centrifugation, puis séché à 40 °C.

La régénération a été réalisée dans les mêmes conditions, avec 10 ml de solvant d'extraction. Le charbon régénéré a ensuite été rincé à l'eau distillée et déshydraté pendant la nuit avant réutilisation. L'efficacité de la régénération a été évaluée en calculant le pourcentage de régénération, qui est le rapport de la quantité adsorbée par le charbon régénéré n fois à celle adsorbée sur le charbon originel.

$$\text{Régénération (\%)} = \frac{\text{quantité adsorbée n fois}}{\text{quantité adsorbée sur le charbon originel}} \quad \text{II.20}$$

II.3.2.2.2 Régénération par voie oxydante (solaire)

Dans cette méthode de régénération, une concentration de 50 mg/L du colorant (VM) a été utilisée. À cet effet, des doses de 0.2 et 0.1 g/L des catalyseurs et du charbon, respectivement, ont été dispersées dans un volume de 50 mL de colorant. Afin d'assurer un équilibre d'absorption optimal, la solution est maintenue sous agitation pendant 2 heures avant d'être exposée au soleil (en juillet 2022) pendant 10 heures pour avoir une bonne régénération.

Références bibliographiques

- [1] Statistical Yearbook 2016/2017 - International Nut & Dried Fruit Council.
<https://inc.nutfruit.org/resources/statistical-yearbook-2016-2017>
- [2] FAOSTAT. 2016. FAO. <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567>. [accessed 11 December 2018]
- [3] N. Saadatkah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. S. Patience, J. Chaouki. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. (2020) 98, 34–43.
- [4] L. Müller, G. Rubio-Pérez, A. Bach, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, J. Worlitschek. Consistent DSC and TGA methodology as basis for the measurement and comparison of thermo-physical properties of phase change materials. *Materials*. (2020) 13, 4486.
- [5] B. E. Warren. X-ray diffraction methods. *Journal of applied physics*. (1941) 12, 375–384.
- [6] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, and N. Rameshbabu. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis. *Physica B: Condensed Matter*. (2010) 405, 4256-4261.
- [7] J. Schmitt and H. C. Flemming. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *International biodeterioration and biodegradation*. (1998) 41, 1–11.
- [8] A. Ul-Hamid. “A beginners' guide to scanning electron microscopy”. First Edition, Cham, Switzerland: Springer International Publishing. (2018).
- [9] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*. (2015) 87, 1051–1069.
- [10] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*. (1951) 73, 373–380.
- [11] I. W. Almanassra, T. Al-Ansari, I. Ihsanullah, V. Kochkodan, A. Chatla, M. A. Atieh, A. Shanableh, T. Laoui. Carbide-derived carbon as an extraordinary material for the removal of chromium from an aqueous solution. *Chemosphere*. (2022) 307, 135953.

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Photocatalyse

III.1.1 Caractérisation des catalyseurs

III.1.1.1 Analyse thermogravimétrique et calorimétrique

La détermination de la température de calcination constitue un paramètre clé dans le procédé de synthèse de catalyseurs, pour éviter toute altération des performances photocatalytiques à la suite de traitements thermiques excessivement élevés qui décroît la surface spécifique et diminue l'activité photoélectrochimique.

À cet égard, l'analyse du thermogramme (ATG/DTG) (**Fig. III. 1 a**) du mélange initial de nitrate et de TiO_2 (Anatase), après déshydratation, révèle une perte de masse dans la région (500 - 620 °C) qui est imputable à la décomposition de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et l'élimination des nitrates sous forme de gaz nitreux (NO_x)_g [1]. Ce résultat a été confirmé par un pic endothermique à 603 °C, détecté par analyse DSC. Par ailleurs, une seconde perte de masse débute de 830 à 950 °C, est attribuée à la décomposition de SrCO_3 et à la formation de la phase. Cela suggère que la réaction n'a pas été complète à 750 °C, à cause de la transformation rapide de SrO en SrCO_3 et $\text{Sr}(\text{OH})_2$ lorsqu'il est exposé à l'air ambiant [2].

La **figure III. 1 (b)** montre une perte de poids majeure entre 540 et 640 °C, qui a été attribuée à l'élimination des nitrates de baryum et probablement des carbonates [3] et à la formation de la phase. Cette tendance a été corroborée par la courbe DSC révélant deux pics endothermiques à 590 et 628 °C. Cette température est légèrement supérieure à celle observée pour les nitrates de strontium, en raison de l'augmentation de la stabilité thermique, qui est plus importante pour les carbonates. Les résultats démontrent la stabilité des phases jusqu'à 1000 °C.

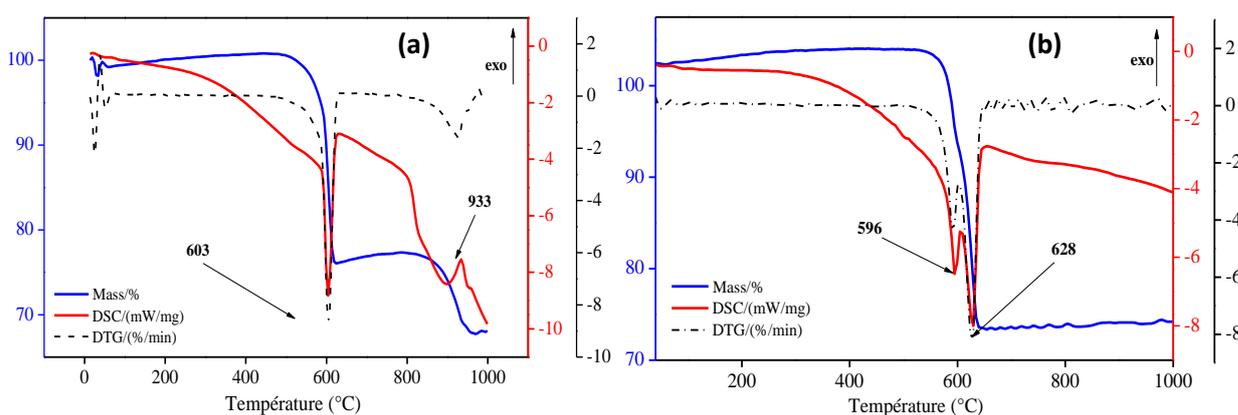


Figure III. 1 : Analyse thermique des mélanges initiaux : (a) TiO_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et (b) TiO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

III.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La **figure III. 2** présente le résultat obtenu par DRX sur la poudre calcinée à deux températures distinctes. Le diffractogramme correspondant à la poudre calcinée à 750 °C (**Fig. III. 2**, Insert) met en évidence la présence de phases mixtes, en raison de la réaction incomplète due probablement à la température insuffisante et surtout à un temps de broyage insuffisant. Les phases identifiées comprenant SrCO₃ (système orthorhombique) et TiO₂, ainsi que des pics d'intensité plus élevée associés à la Pérovskite SrTiO₃. En revanche, le diffractogramme correspondant à la poudre soumise à un traitement supplémentaire à 850 °C pendant 2 h révèle un produit monophasé, caractérisé par des pics appartenant à la structure Pérovskite cristallisant dans une symétrie cubique en accord avec la fiche JCPDS (N° : 89-4934) [4, 5].

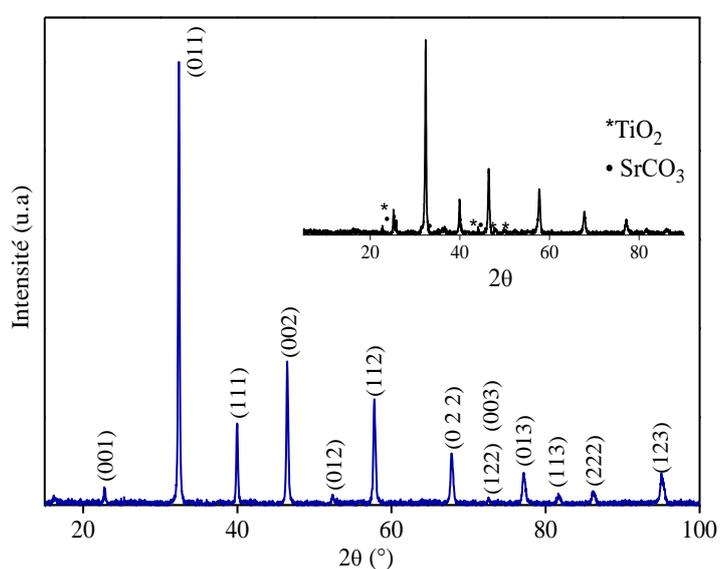


Figure III. 2 : Spectre DRX de STO obtenu à 850 °C. Insert : à 750 °C.

La **figure III. 3** représente le diffractogramme de la poudre traitée à 650 °C. Les pics de diffraction correspondent à la structure Pérovskite décrite dans la fiche JCPDS N° 89-1428, avec des paramètres de maille : $a = 4,0065$ et $c = 4,017$ Å en accord avec le groupe d'espace P4mm. Le dédoublement du pic à 45,19° en deux plans (002) et (020) confirme la distorsion vers la phase quadratique [6, 7] ainsi que la déformation des octaèdres, qui pourrait être expliquée par l'influence combinée de la température et du temps de la réaction [8].

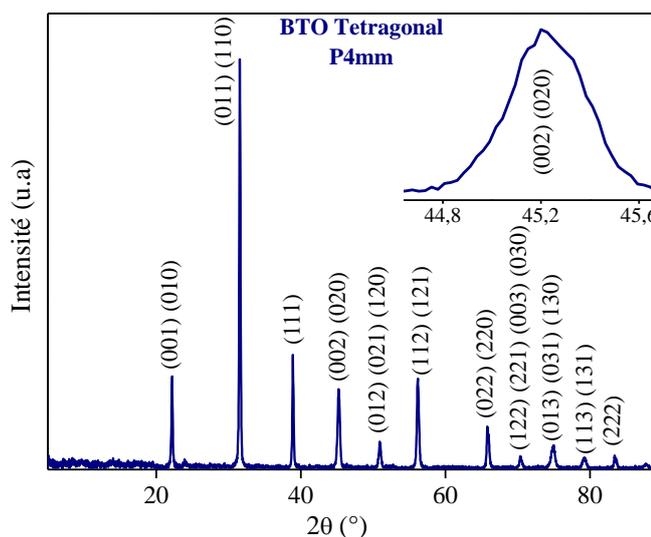


Figure III. 3 : Spectre DRX de BTO obtenu à 650 °C.

Il est possible de déterminer expérimentalement la densité des catalyseurs par pycnomètre, en se basant sur l'équation suivante :

$$\rho_{\text{DRX}} = \frac{ZM}{N_A V} \quad \text{III.1}$$

Z, M, N_A et V représentent respectivement le nombre de motifs par maille élémentaire, le poids moléculaire du catalyseur, le nombre d'Avogadro et le volume de la maille.

Il est possible d'estimer la surface spécifique des catalyseurs par la relation (III.2) en utilisant les résultats de la DRX et en admettant que les grains ont une forme sphérique (tableau III. 1).

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{exp}} \times D} \quad \text{III.2}$$

Tableau III. 1 : Paramètres structuraux des catalyseurs calculés à partir de l'analyse DRX.

Catalyseur	Paramètres de maille (nm)	Groupe Spatial	Taille des cristallites D (nm)	ρ_{DRX} (g cm ⁻³)	ρ_{exp} (g cm ⁻³)	S_{DRX} (m ² /g)
STO	a = b = c = 3.9075	Pm-3m	71	5.10	5.59	15.11
BTO	a = b = 4.0065 c = 4.0170	P4mm	84.75	6.01	7	10.11

III.1.1.3 Analyse par FTIR-ATR

Le spectre FTIR-ATR des poudres (Fig. III. 4) représente les bandes de vibration dans le cristal et permet de confirmer l'existence de systèmes monophasés. Les pics de vibrations des élongations les plus intenses à 544, 598 et 630 cm⁻¹ pour STO [9, 10] sont légèrement déplacés par rapport à ceux du BTO situés à 509, 531, 557, 650 cm⁻¹, ils sont attribués aux vibrations d'élongation de Ti-O, Sr-O, tandis que ceux à 470 et 439 cm⁻¹ sont assignés à la vibration titane-oxygène (Ti-O) et Ba-O dans les octaèdres pour les deux perovskites [6, 9]. Aucun pic attribué aux

carbonates de strontium n'a été observé, corroborant ainsi la formation complète des catalyseurs. Les pics de faible intensité centrés à 2360 et 2337 cm^{-1} sont peut-être dus au CO_2 adsorbé à la surface et à la faible hygroscopicité des oxydes.

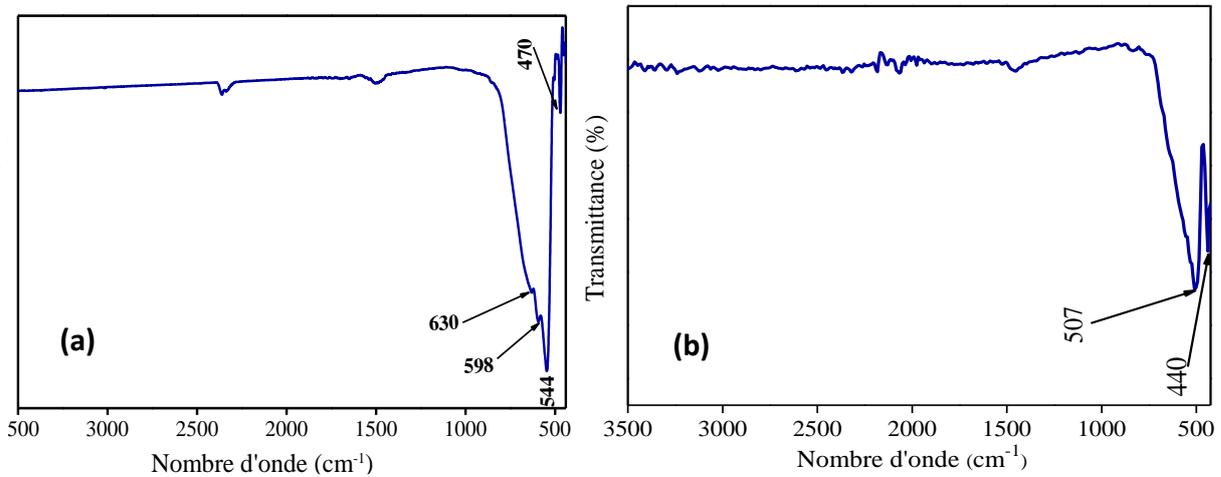


Figure III. 4 : Spectres ATR (a) STO et (b) BTO.

III.1.1.4 Analyse par microscopie électronique à balayage

La morphologie des surfaces des semi-conducteurs élaborés a été observée par microscopie électronique à balayage. Les **figures III. 5** et **III. 6**, représentent respectivement les images obtenues à différents grossissements de STO et BTO. Elles mettent en évidence la présence de petits grains de forme sphérique plus ou moins homogènes, qui semblent être plus réduits dans le cas du STO. De plus, les images révèlent la formation de grains plus gros en raison de l'effet d'agglomération pour les deux catalyseurs. La taille moyenne des grains est d'environ 0,2 μm pour STO et de (1.7 - 3.5 μm) pour BTO.

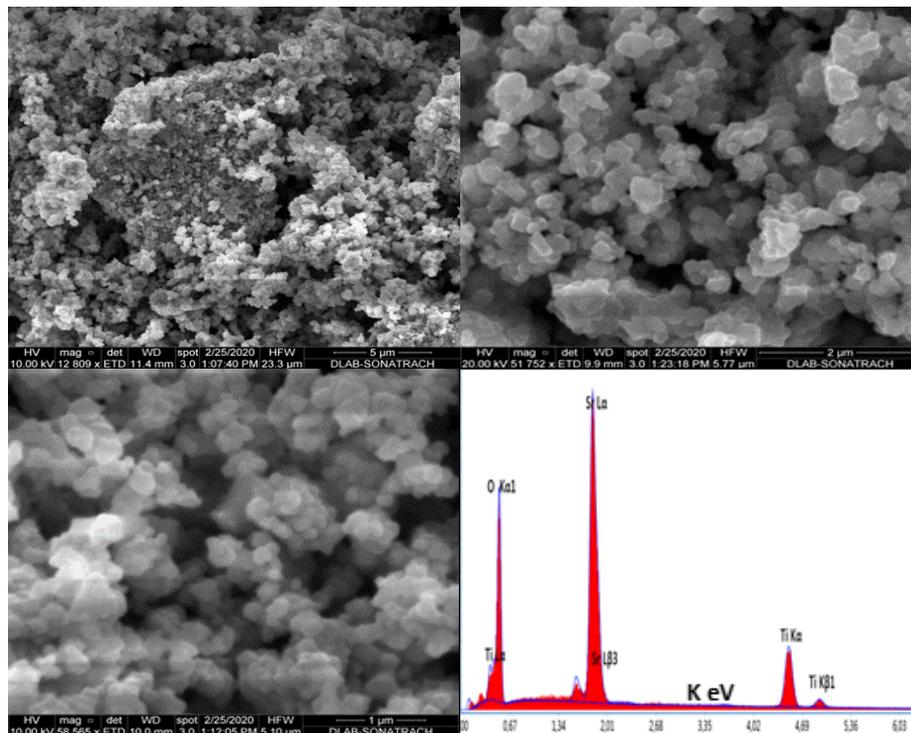


Figure III. 5 : Images MEB et spectre EDX du STO préparé à 850 °C.

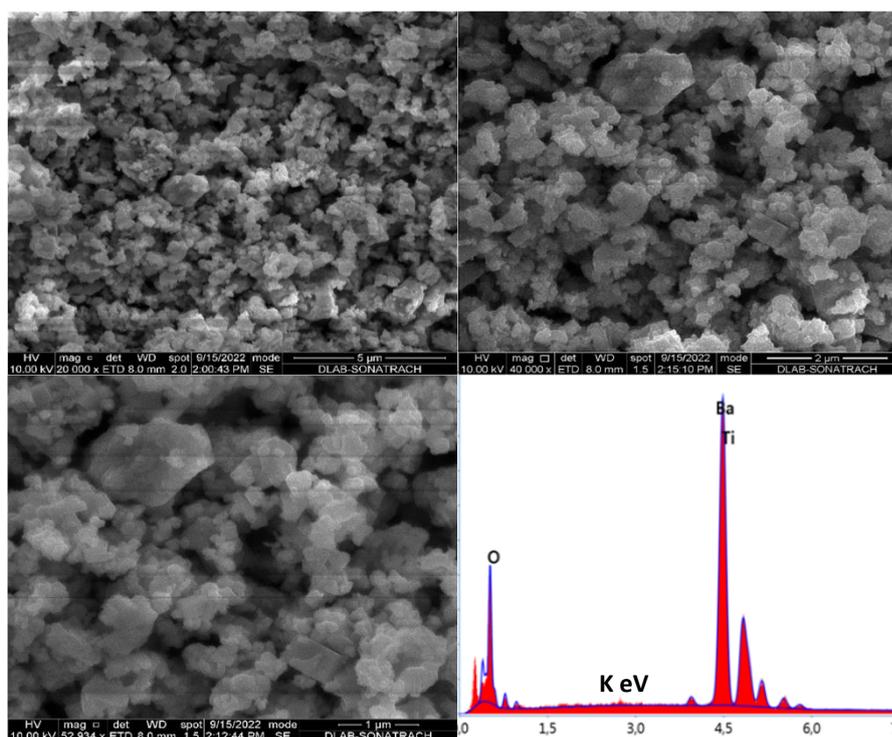


Figure III. 6 : Images MEB et spectre EDX du BTO préparé à 650 °C.

La composition chimique a été confirmée par l'analyse EDX. Cette analyse est très localisée mais permet de donner des proportions proches de la stœchiométrie nominale. Les proportions massiques des éléments sont proches des valeurs théoriques, ce qui suggère la pureté des phases (tableaux III. 2 et III. 3).

Tableau III. 2 : Analyse EDX et valeurs théoriques du catalyseur STO.

Elément	% Masse	% Masse (Th)	% Atomique	% Atomique (Th)
O K	22.85	26.16	54.70	60
Sr K	45.23	47.75	19.77	20
Ti L	31.92	26.09	25.53	20

Tableau III. 3 : Analyse EDX et valeurs théoriques du catalyseur BTO.

Elément	% Masse	% Masse (Th)	% Atomique	% Atomique (Th)
O K	20.86	20.58	59.61	60
Ba K	56.59	58.89	21.54	20
Ti L	22.55	20.52	18.85	20

III.1.1.5 Analyse BET

La surface spécifique joue un rôle crucial dans les processus catalytiques et photocatalytiques, car elle influence directement le contact entre les polluants et les espèces photogénérées et permet de recevoir le maximum de photons.

Les isothermes d'adsorption-désorption des deux catalyseurs présentés dans la **figure III. 7**, dévoilent un type (IV) avec un hystérésis (H_3) indiquant une structure mésoporeuse, fréquemment observée pour plusieurs catalyseurs reportés dans la littérature [11, 12].

Les surfaces spécifiques ont été déterminées en utilisant l'équation de BET et les résultats montrent des valeurs respectives de 5 et 3 m^2/g pour STO et BTO. Cependant, ces valeurs diffèrent des valeurs théoriques obtenues à partir des résultats de l'analyse DRX, qui sont de 15.11 et 10.11 m^2/g . Cette différence peut s'expliquer par l'hypothèse utilisée pour le calcul, qui suppose que tous les grains sont sphériques et homogènes. Signalons également que ces surfaces sont faibles, du fait de la température de synthèse élevée (850 et 650 °C), qui favorise le phénomène d'agglomération.

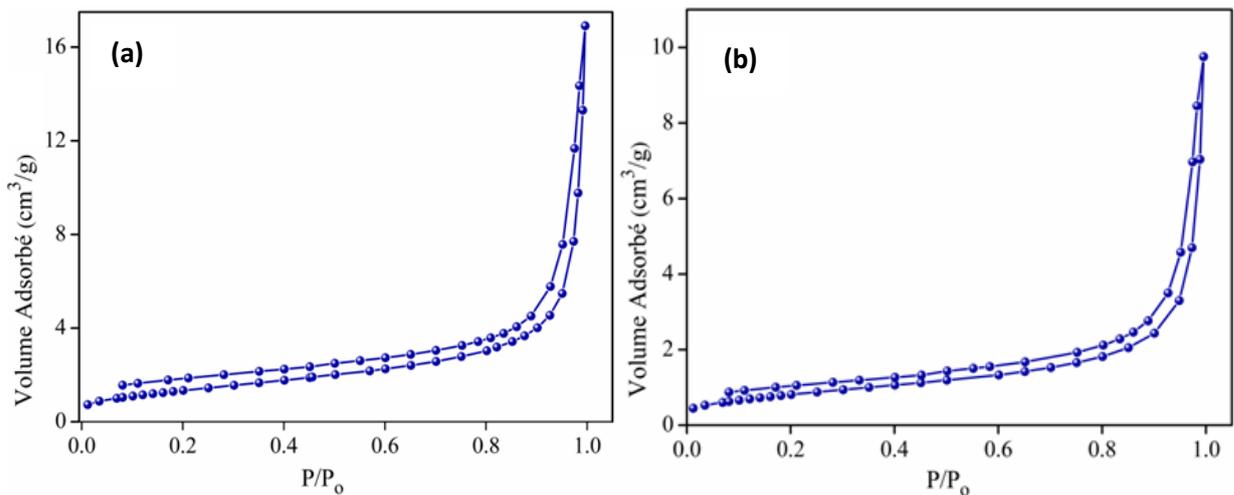


Figure III. 7 : Isothermes d'adsorption/désorption par N_2 . (a) STO, (b) BTO.

III.1.1.6 Caractérisation physique et électrochimique des catalyseurs

Le principal objectif des caractérisations optiques, électriques et électrochimiques est d'établir un diagramme énergétique des catalyseurs synthétisés, ce qui permet de proposer et d'interpréter le mécanisme de dégradation du colorant et d'évaluer leurs performances photocatalytiques.

III.1.1.6.1 Propriétés optiques des catalyseurs

Les **figures III. 8 (a) et (b)** illustrent respectivement les transitions optiques des catalyseurs STO et BTO, avec des valeurs de gap de 3.21 et 3.34 eV. Ils ont été obtenus en utilisant l'équation de Tauc, mais peuvent également être obtenus en dérivant la courbe de la réflectance diffuse où le point d'inflexion correspond à la longueur d'onde maximale (λ_{max}) qui correspond à la relation : $\{E_g = 1240/\lambda_{max} (nm)\}$. Ces gaps sont liés au transfert des électrons de la bande de valence de l'orbitale $O^{2-} : 2p$ de caractère anionique vers la bande de conduction de caractère cationique $Ti^{4+} : 3d$ [13, 14]. Bien que les deux gaps soient quasiment identiques, ils diffèrent par leur nature. En effet, des études ont rapporté que STO a un gap indirect tandis que la transition dans BTO est plutôt directe [15 - 17]. Cette différence est due aux propriétés physico-chimiques distinctes des deux éléments Sr et Ba qui ont des électronégativités différentes (0.95 et 0.89, respectivement).

Ces résultats sont cohérents avec ceux reportés dans la littérature, bien qu’une légère différence de valeurs puisse être attribuée aux méthodes de synthèse utilisées [13 - 17].

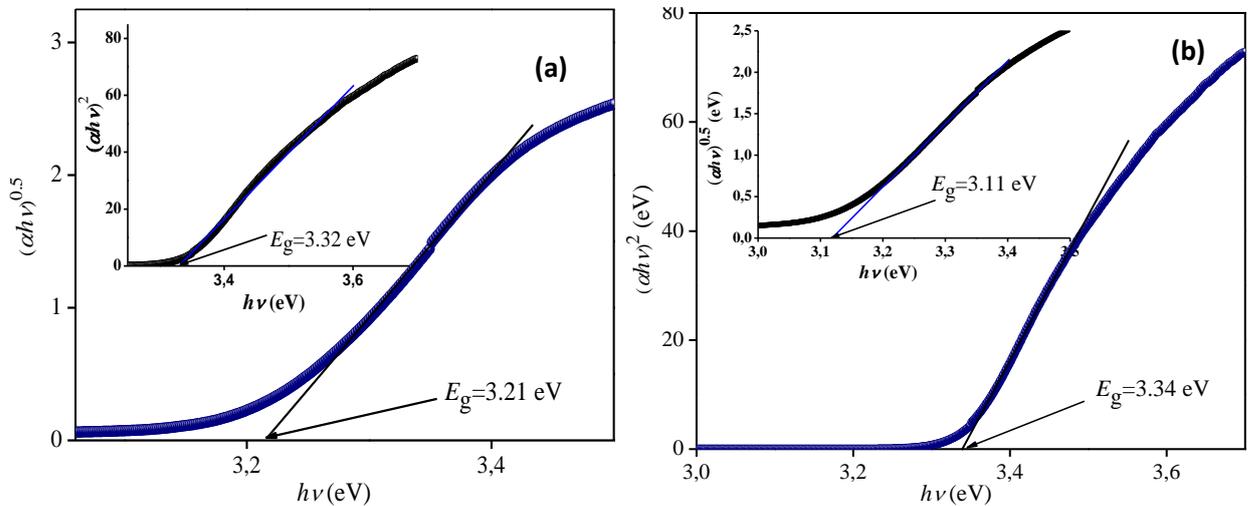


Figure III. 8 : Gaps énergétiques des catalyseurs. (a) Transition indirecte STO (Insert : directe) et (b) transition directe BTO (Insert : indirecte).

III.1.1.6.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique des catalyseurs STO et BTO a été étudiée en fonction de la température (**Fig. III. 9**). Sous l’effet de l’excitation thermique, les électrons sont transférés de la bande BV vers BC en effectuant des sauts par petits polarons (small polaron hopping) entre les octaèdres TiO_6 , assistés par des phonons dans le cas du STO (transition indirecte). Ce processus résulte en une réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} due au piégeage des électrons résultants des lacunes d’oxygène générées lors du traitement thermique (voir résultats XPS, Annexe). Ces lacunes sont facilement formées grâce à leur faible énergie de formation, en comparaison avec celle des lacunes cationiques, et agissent comme donneurs d’électrons [15]. La variation de la conductivité électrique suit la loi exponentielle (équation III.3), confirmant le caractère non dégénéré des semi-conducteurs.

$$\sigma = \sigma_0 - \exp \frac{E_a}{RT} \quad \text{III.3}$$

Les valeurs de l’énergie d’activation (E_a) représentent l’écart d’énergie entre les niveaux de Fermi et les bandes de conduction. Elles sont comparables à celles obtenues par ailleurs [18, 19]. Les valeurs E_a sont nettement inférieures à $E_g/2$, indiquant une semi-conductivité extrinsèque de types n [20, 21].

À température ambiante, la mobilité électronique moyenne (μ_{300K}) et la semi-conductivité (σ_{300K}) sont respectivement de 4.56×10^{-3} et $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ et 3.65×10^{-6} (Ωcm) $^{-1}$ pour STO et de 4.05×10^{-7} $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ et 2.53×10^{-7} (Ωcm) $^{-1}$ pour BTO. Ceci est dû à la quantité des lacunes d’oxygène dans les structures.

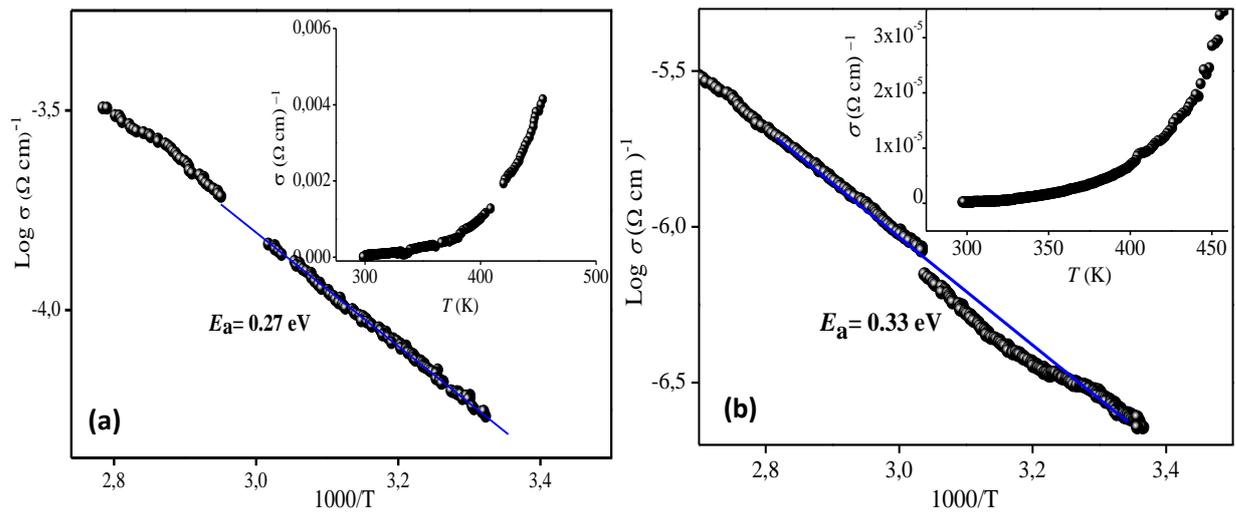


Figure III. 9 : Energie d'activation des catalyseurs (a) STO et (b) BTO. Insert : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température.

III.1.1.6.3 *Caractérisation électrochimique*

III.1.1.6.3.1. *Courbes Intensité de courant- Potentiel*

La voltamétrie cyclique a été effectuée dans l'obscurité et sous irradiation (UV) afin d'analyser les phénomènes de séparation des paires (e^- , h^+) ainsi que la stabilité des électrodes à travers l'interprétation des paramètres électrocinétiques. Les photocourants ont été mesurés en combinant les courbes cycliques obtenues dans l'obscurité (J_D) et sous illumination (J_L) (**Fig. III. 10**, Insert). L'analyse des courbes de photo-courant net ($J_{ph} = J_L - J_D$) a permis de confirmer la semi-conductivité de type N , en observant l'évolution du photocourant vers les potentiels anodiques, conformément au modèle de Gartner (**Fig. III. 10**). Les électrons sont les porteurs de charge majoritaires.

Le potentiel V_{on} (photocurrent onset-potential) qui correspond au potentiel d'apparition du photocourant, ou encore, potentiel au-dessus duquel le courant commence à se manifester sous illumination, a été déterminé par intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des potentiels.

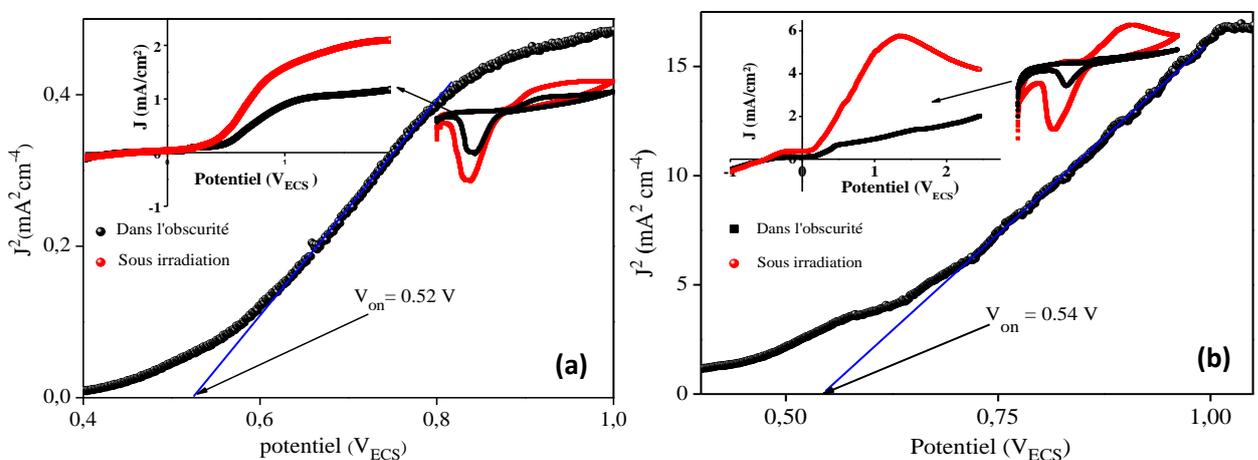


Figure III. 10 : Variation de photocourant net (a) STO et (b) BTO, Insert : courbes cycliques dans l'obscurité et sous irradiation UV dans une solution Na_2SO_4 (10^{-1} M, pH \sim 7). Vitesse de balayage $10\text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$, plage de potentiel (-1.5 – 2.5 V).

Les courbes de voltamétrie cyclique ont été exploitées pour générer les courbes semi-logarithmiques pour la stabilité électrochimique (Voir **Annexe**). Elle a permis de déterminer les paramètres électrocinétiques de l'interface SC/électrolyte (**tableau III. 4**), qui sont étroitement liés à la stabilité des catalyseurs. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III. 4 : Paramètres électrocinétiques de l'interface STO, BTO/Na₂SO₄ (10⁻¹ M).

Catalyseur	E _{corr} (mV)	J _{corr} (μA cm ⁻²)	R _p (kΩ cm ²)	V _{corr} (mm An ⁻¹)
STO _D	-332.0	19.46	9.04	0.227
STO _L	-292.6	16.50	7.59	0.194
BTO _D	-468.5	87.09	1.46	1.018
BTO _L	-516.4	98.20	0.69	1.148

D : dans l'obscurité. **L** : sous lumière UV.

À l'obscurité et sous irradiation, on constate que STO présente une meilleure résistance à la corrosion que BTO. En effet, la densité de courant de corrosion sous lumière UV a été réduite pour STO comparativement à celle dans l'obscurité. De même, le potentiel de l'auto-corrosion a été décalé vers les valeurs positives, indiquant un retard et une inhibition de la dissolution de l'électrode sous irradiation et ainsi une amélioration de ses performances anti-corrosion. En revanche, le potentiel de corrosion de BTO est plus cathodique sous irradiation, avec un courant important par rapport à celui enregistré dans l'obscurité, ce qui suggère une corrosion relativement marquée. Dans ce cas, un capteur de trous (hole scavenger) est nécessaire pour limiter la photo-dissolution.

Dans l'ensemble, les résultats indiquent une bonne stabilité des catalyseurs, traduite par des faibles vitesses de corrosion. Même si cette dernière augmente sous illumination, elle reste faible et les courants d'échange observés soulignent cette stabilité.

III.1.1.6.3.2. Détermination du potentiel de bande plate

Le potentiel de bande plate est crucial en photocatalyse car il permet de localiser les bandes BV et BC par rapport aux couples rédox en solution. Il a été déterminé en utilisant la relation de Mott-Schottky, qui consiste à mesurer la capacitance de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel. Les résultats ont confirmé encore une fois la conduction de type *N* (**Fig. III. 11**), indiquée par les pentes positives des courbes ($C^2 - V$), permettant également de calculer la concentration des porteurs de charge majoritaires (N_D), dont la configuration adoptée pour les catalyseurs : Sr/Ba Ti⁴⁺_{1-2δ}Ti³⁺_{1-2δ}O_{3-δ}, exigée par la condition d'électro-neutralité.

Les plateaux observés au-dessus des potentiels de - 0.17 V pour STO et de - 0.082 V pour BTO correspondent à la transition d'un état d'accumulation de charges à un état d'épuisement, où les bandes énergétiques ont été aplaties.

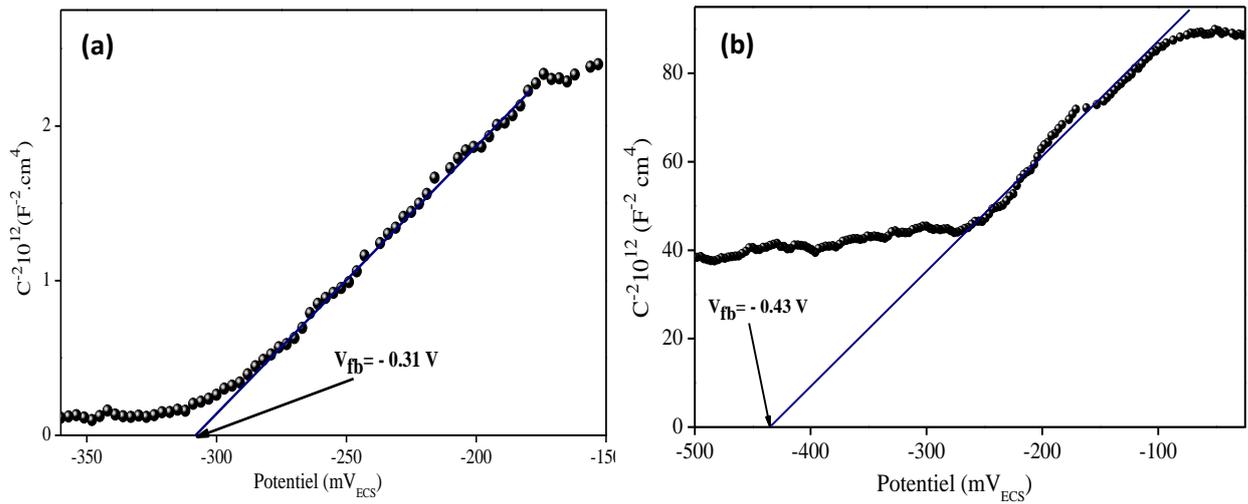


Figure III. 11 : Courbes Mott-Schottky (a) de STO et (b) de BTO dans une solution Na_2SO_4 (10^{-1} M, pH ~ 7).

La différence des valeurs de potentiel issues de l'équation de Schottky (V_{fb}) et du modèle de Gartner (V_{on}) est principalement due à la présence d'états de surface au niveau de la bande interdite [20]. Les paramètres obtenus à partir des relations mentionnées dans la section expérimentale sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 5 : Paramètres électrochimiques de l'interface STO, BTO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M).

Catalyseur	V_{on} (V/ECS)	V_{fb} (V/ECS)	W (μm)	N_b (cm^{-3})	ϵ
STO	0.52	-0.31	0.4	5×10^{15}	1660.00
BTO	0.54	-0.43	0.4	3.90×10^{18}	142.71

III.1.1.6.3.3. Etude de l'impédance électrochimique (SIE)

Les phénomènes complexes de transfert de charge qui se produisent à l'interface ont été étudiés par SIE. Cette technique a permis de corréliser la microstructure des matériaux et les réactions interfaciales, qui sont dépendantes de la lumière. Les mesures ont été effectuées au potentiel libre des électrodes de travail avec l'électrolyte ($\text{OCP}_{\text{STO}} = 75.2$ mV, $\text{OCP}_{\text{BTO}} = 94.1$ mV) sur une plage de fréquences allant de 10^{-3} à 10^5 Hz dans le plan de Nyquist : partie imaginaire de l'impédance (Z_i) en fonction de la partie réelle (Z_r) et Bode : $\log |Z_i|$ et l'angle de la phase (φ) en fonction du logarithme de la fréquence. Les réponses ont été enregistrées à l'obscurité et sous lumière UV.

Le décalage par rapport à l'origine des courbes obtenues est dû aux résistances de l'électrolyte (R_1), de conductivité molaire de $50 \Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ pour Na^+ et $160 \Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ pour SO_4^{2-} , et ne varient pas significativement sous lumière UV. La **figure III. 12. a** illustre deux demi-cercles correspondants aux résistances du bulk et de joints de grains respectivement, cette dernière étant une résistance intrinsèque du catalyseur. Cela indique que, pour STO, le transfert de charge se produit en deux étapes successives, enregistrées aux hautes et basses fréquences,

dont la contribution la plus importante est enregistrée à basse fréquence. Le comportement capacitif non idéal des condensateurs est représenté par un élément à phase constante (CPE), qui est dû à la rugosité, aux états de surface et/ou aux phénomènes de l'adsorption [13, 22].

Sous lumière UV, les résistances diminuent, dont la réduction de la résistance du joint de grains (R_{gb}) indique la diminution du potentiel de barrière, tandis que la décroissance de la résistance du bulk (R_b) confirme le comportement semi-conducteur du catalyseur.

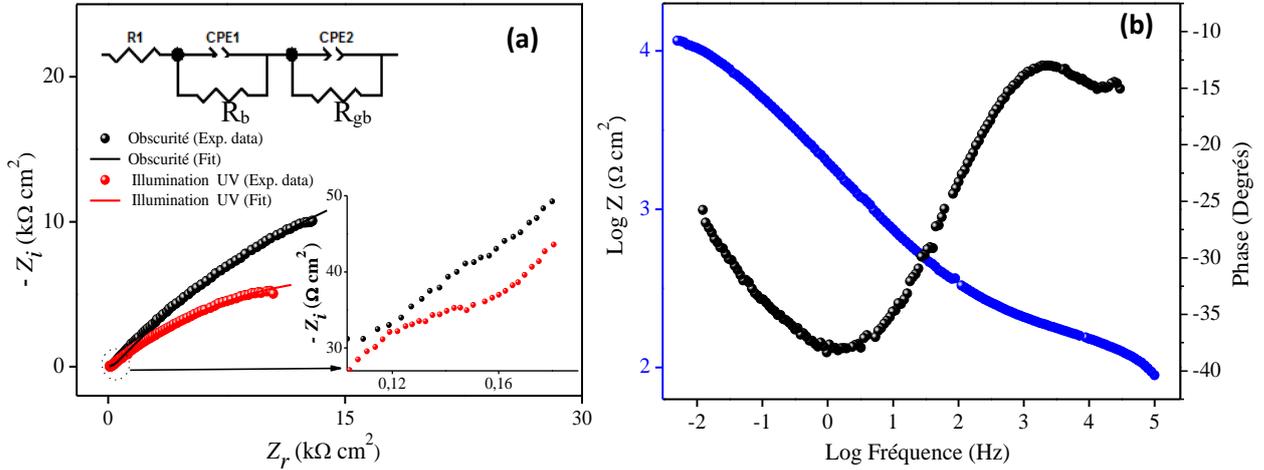


Figure III. 12 : Diagramme d'impédance du système STO/Na_2SO_4 (10^{-1} M, $pH \sim 7$) dans les plans de : (a) Nyquist, insert : circuit électrique équivalent, (b) Bode.

Le diagramme de Bode (Fig. III. 12. b) présente deux constantes du temps, la première est enregistrée à hautes fréquences attribuée au phénomène capacitif CPE1 en parallèle avec la résistance du bulk. La deuxième constante du temps est à basses fréquences, due au comportement semi-capacitif CPE2, suivi d'une résistance des joints des grains. Les deux boucles sont en série, indiquant que les phénomènes qui ont lieu sont successifs, comme le montre le circuit équivalent de la (Fig. III. 12. a, Insert). Il est important de souligner que, dans le cas d'un comportement purement capacitif la phase (φ) est de 90° , tandis que pour un comportement purement résistif, φ est de 0° .

Les paramètres obtenus à partir des mesures d'impédances de la jonction STO/Na_2SO_4 , à l'aide du logiciel (**Z-View**), sont consignés dans le tableau III. 6. De plus, le facteur (n) lié à la rugosité de surface est calculé à partir de l'angle de phase (α_2).

$$n = 1 - \frac{2\alpha_2}{\pi} \quad \text{III.4}$$

Tableau III. 6 : Paramètres issus de la simulation des diagrammes d'impédances du système STO/Na_2SO_4 (10^{-1} M).

STO	R_b (Ωcm^2)	R_{gb} (Ωcm^2)	CPE_1 (nF/cm^2)	α_1 ($^\circ$)	CPE_2 ($\mu F/cm^2$)	n
Obscurité	307	65460	0.454	-23	0.558	0.79
Illumination	148	31428	0.461	-22	0.467	0.75

Dans le cas du BTO (**Fig. III. 13. a**), un demi-cercle est observé reflétant la résistance intrinsèque du catalyseur (bulk resistance), suivi d'une grande diffusion, qui se traduit par la résistance Warburg (W_b). Sous lumière, une légère diminution de la résistance du bulk est observée, indiquant une amélioration limitée des propriétés semi-conductrices du titanate. Cependant, la diffusion semble être encore plus importante, ce qui peut être le signe d'une augmentation de la réactivité du matériau face à l'électrolyte.

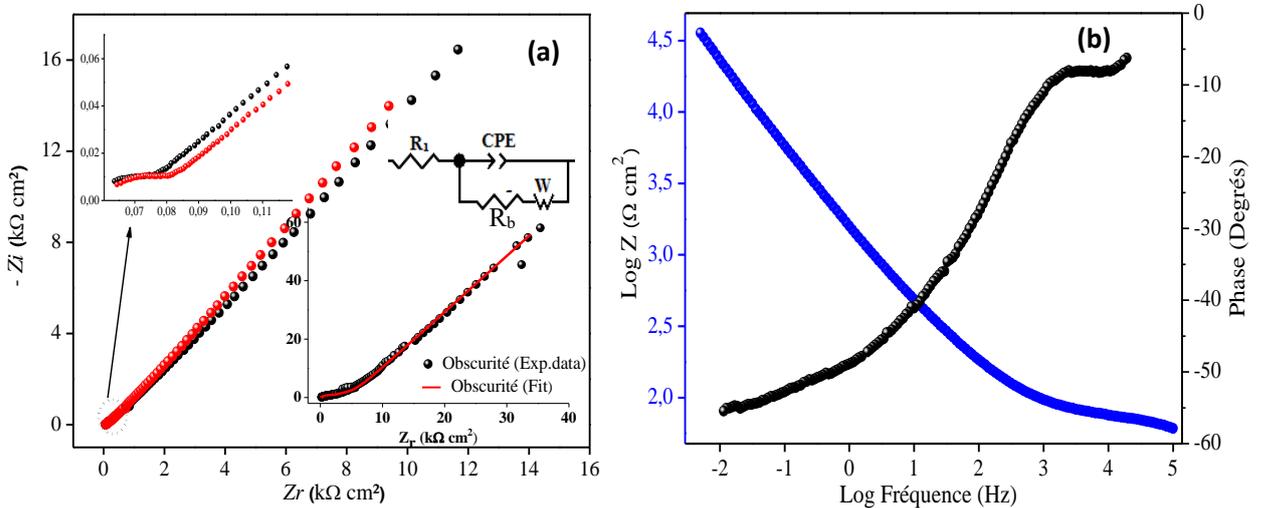


Figure III. 13 : Diagramme d'impédance du système BTO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M, pH \sim 7) dans les plans de : (a) Nyquist, insert : circuit électrique équivalent, (b) Bode.

La représentation des impédances dans le plan de Bode (**Fig. III. 13. b**) révèle une seule constante du temps enregistrée à haute fréquence attribué au phénomène capacitif (CPE), suivie d'une droite qui commence à moyenne en allant vers les basses fréquences. Ceci est dû à l'impédance de Warburg qui explique la résistance de diffusion obtenue à 45° [23].

Tableau III. 7 : Paramètres issus de la simulation du diagramme d'impédance du système BTO/ Na_2SO_4 (10^{-1} M).

BTO	R_{el} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_b ($\Omega \text{ cm}^2$)	α_1 ($^\circ$)	CPE ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	W_b ($\text{K}\Omega \text{ cm}^2$)	α_w	n
Obscurité	141.5	1224	-22	40.569	10.581	6081	0.75

III.1.1.7 Point de charge nulle (pH_{PZC})

Les catalyseurs à bande de valence anionique, comme c'est le cas de STO et BTO, ont des positions de bandes d'énergie qui sont dépendantes du pH du milieu, avec une variation de -0.059 V pH^{-1} . Il est donc important de tenir compte de cette variation lors du calcul de leurs énergies. Les résultats montrent que les deux catalyseurs ont un comportement neutre ou légèrement basique (**Fig. III. 14**), avec des valeurs respectives de pH_{PZC} de 7.30 et 7.80 pour STO et BTO. Les niveaux d'énergie des bandes BV et BC sont calculés à partir des deux relations suivantes par rapport au vide (eV) :

$$BC = 4.75 + e V_{fb} + 0.056 (pH - pH_{PZC}) - E_a \quad \text{III.5}$$

$$BV = BC + E_g \quad \text{III.6}$$

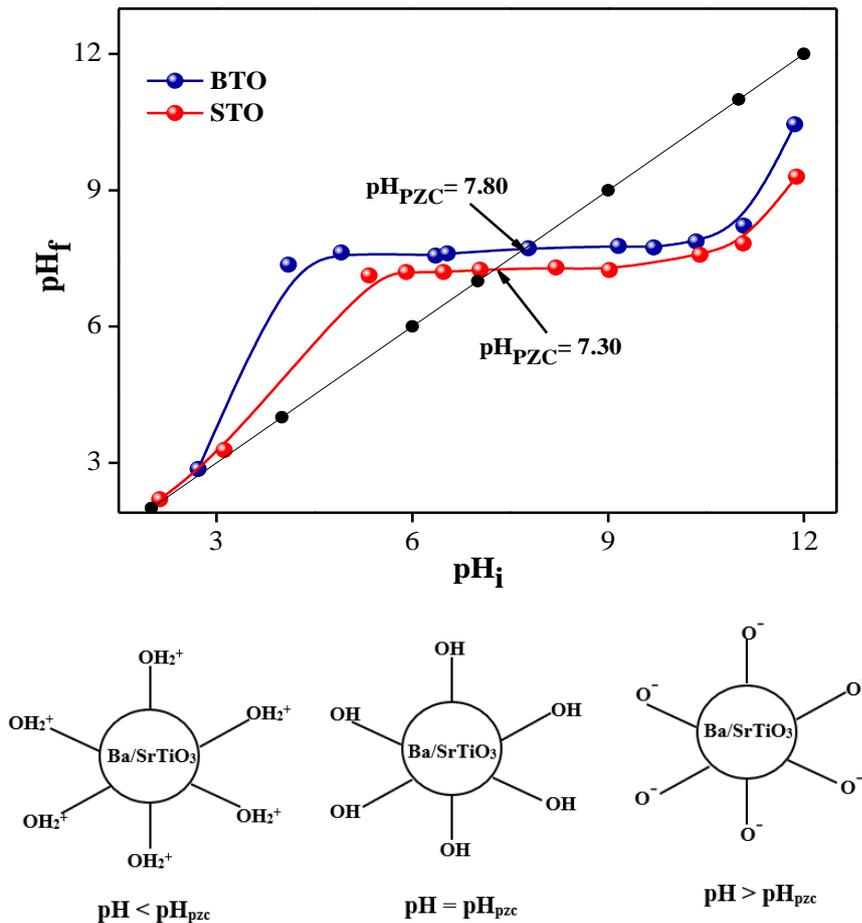


Figure III. 14 : Point de charge nulle des catalyseurs STO et BTO et zones de prédominance des charges.

III.1.2 Etude de la photoactivité

La mise en œuvre des expériences visant à optimiser les paramètres physicochimiques sous lumière UV et solaire permet d'effectuer une étude approfondie. Cette approche offre un contrôle rigoureux des conditions d'irradiation, tout en évitant les perturbations climatiques susceptibles d'altérer les résultats. Ainsi les résultats obtenus seront plus fiables et comparables.

III.1.2.1 Photodégradation du Rouge Congo par l'utilisation de $SrTiO_{3-\delta}$ et $BaTiO_{3-\delta}$

Une étude comparative entre les deux catalyseurs STO et BTO pour l'oxydation du colorant Rouge Congo, a été réalisée en faisant varier différents paramètres agissant sur le taux d'élimination (adsorption et photodégradation). Les résultats obtenus permettent ainsi d'évaluer les performances des catalyseurs.

III.1.2.1.1 Effet de la dose des catalyseurs

Les taux d'adsorption et de photodégradation du colorant RC augmentent avec la masse du catalyseur [24]. En effet, pour une masse importante du catalyseur, plus de photons sont absorbés pour activer une surface plus élevée. Toutefois, au-delà d'une dose critique de 1 pour STO et 0.7 g/L pour BTO (Fig. III. 15), l'excès de catalyseur peut nuire au processus en formant un filtre optique qui empêche les photons d'atteindre les sites actifs. Ainsi, la quantité optimale choisie pour le reste des expériences est de 0.8 et 0.6 g/L pour éviter la formation des multicouches et la désactivation complète des sites, qui se traduit par une régression de la vitesse de dégradation. La diffusion par les particules du catalyseur est aussi responsable de la décroissance de la photoactivité.

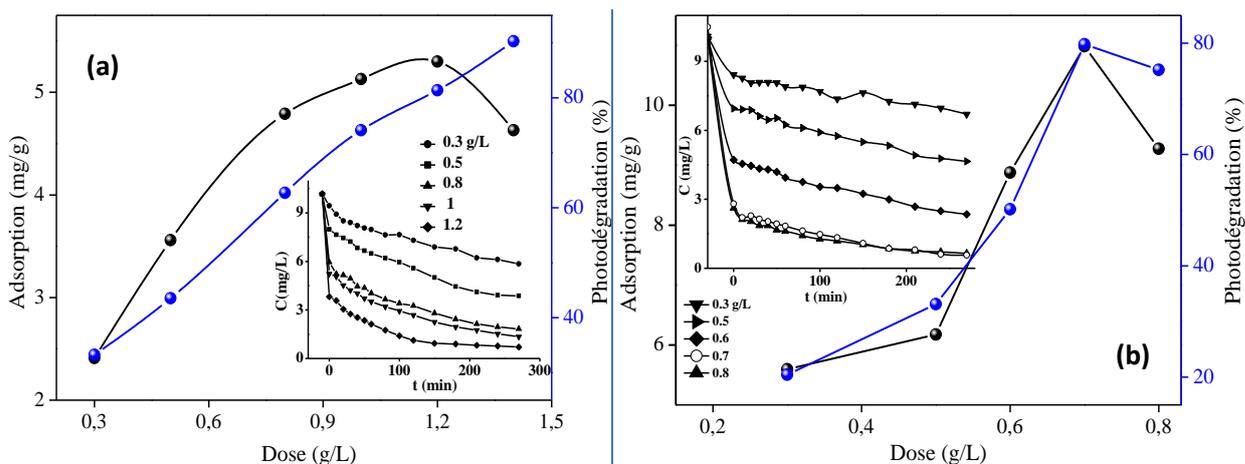


Figure III. 15 : Effet de la dose des catalyseurs sur l'élimination du RC par : (a) STO, (b) BTO. C_0 (RC) = 10 mg/L, pH = 7, $V_{\text{solution}} = 250$ mL, lumière UV.

III.1.2.1.2 Effet de la concentration du Rouge Congo

Il est intéressant d'étudier l'effet de la concentration afin d'analyser le comportement des catalyseurs en présence de différentes doses du colorant RC. Les résultats montrent que le taux de l'adsorption augmente pour les deux catalyseurs, passant de 5.25 à 7.80 et de 8.74 à 13.81 mg/g dans la gamme de 10 à 30 mg/L pour STO et BTO, respectivement, grâce à la disponibilité de sites d'adsorption et probablement une adsorption en multicouches. En revanche, la photodégradation diminue en raison de l'effet miroir engendré par la forte adsorption en multicouche et la saturation de la surface par les molécules RC. De plus, un filtre optique est formé par le colorant lui-même qui possède un coefficient d'extinction molaire élevé [24, 25]. Les pourcentages correspondants passent de 63 à 17.33 % et de 50.14 à 15.64 % (Figure III. 16, Insert). Cette variation se traduit par une régression de la vitesse de dégradation, avec une cinétique de pseudo premier ordre en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Figure III. 16), dont la cinétique dépend du couple RC/STO-BTO et le rendement maximal est obtenu à une concentration de 10 mg/L. Pour un traitement plus efficace, une adsorption modérée est requise dans un processus adsorption-photocatalyse [26], ceci a été démontré par les résultats satisfaisants de cette étude.

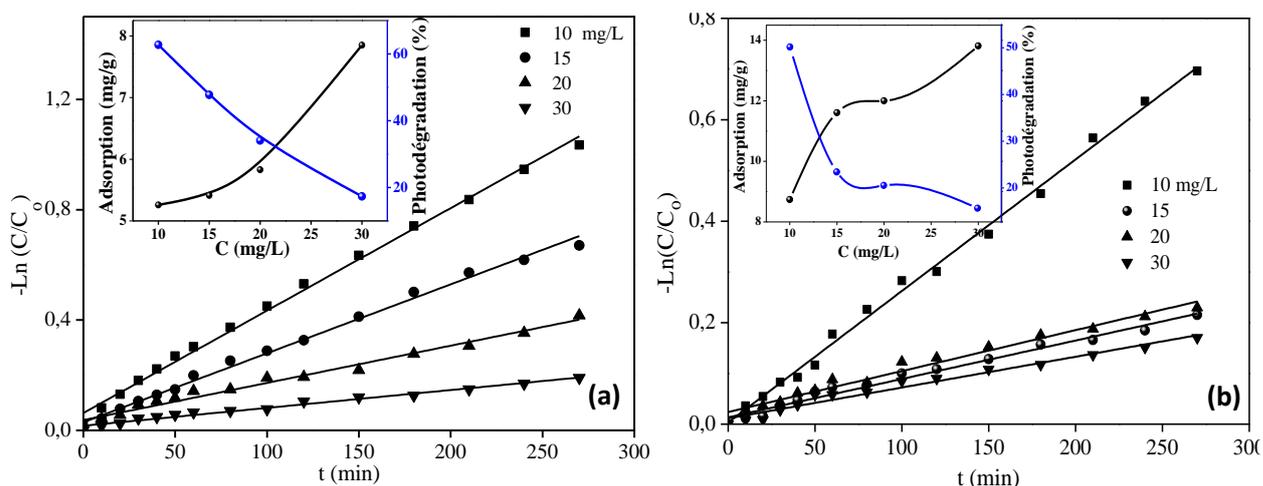


Figure III. 16 : Cinétique de dégradation du colorant par : (a) STO, (b) BTO. Insert : effet de la concentration du colorant sur le processus d’adsorption et de photo-dégradation.

Dose_(STO) = 0.8 g/L, Dose_(BTO) = 0.6 g/L, pH = 7, V_{solution} = 250 mL, lumière UV.

III.1.2.1.3 Effet du pH

Le changement du pH du milieu lors du processus d’adsorption/photo-dégradation affecte les propriétés de surface des catalyseurs, l’état d’ionisation des polluants et la formation des espèces réactives notamment les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et superoxydes $\text{O}_2\cdot^-$ ainsi que la position des bandes qui peuvent varier en fonction du pH. Il convient de noter que les catalyseurs ont un pH de charge nulle (pH_{PZC}) de 7.30 pour STO et 7.80 pour BTO. Une plage de pH allant de 5.5 à 11 a été étudiée pour l’oxydation du Rouge Congo (**Fig. III. 17**), un colorant stable et de couleur unique (rouge) dans cette gamme de pH. Le point pH_{PZC} est important pour expliquer l’effet de pH, dont les catalyseurs possèdent une charge positive (Ti-OH^{2+}) à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ et négative (TiO^-) à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$.

À un pH acide (< 5), le colorant est chimiquement instable et prend une couleur bleue. Par conséquent, les tests ont été effectués à pH 5.5, assez proche du milieu naturel, où la dégradation atteint respectivement 66 et 48.42 % pour STO et BTO.

Le pH neutre (~ 7) est optimal pour l’efficacité photocatalytique, car il réduit la charge négative à la surface des catalyseurs, favorisant ainsi l’adsorption et la photodégradation du colorant anionique RC. L’adsorption atteint son maximum (5.25 et 8.74 mg/g pour STO et BTO). L’influence du pH sur la dégradation des colorants a été largement rapportée dans la littérature [27].

En revanche, en milieu basique, la quantité adsorbée diminue significativement avec des valeurs de 1.68 et 3.31 mg/g pour STO et BTO à $\text{pH} = 11$, du fait de la répulsion électrostatique des groupements sulfonates ($\varphi\text{-SO}_3^-$) présents dans les molécules de RC et de la surface chargée négativement des catalyseurs, ce qui entraîne également une diminution de la photo-activité des catalyseurs. De plus, les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent être piégés, réduisant ainsi le taux de dégradation [24, 28]. Une légère augmentation est observée à $\text{pH} = 11$ dans le cas du BTO, ce qui indique que les trous (h^+) ont une contribution par rapport à STO.

En résumé, les résultats montrent que la quantité de RC adsorbée sur BTO est plus élevée que sur STO, en raison de son pH_{PZC} légèrement inférieur, ce qui favorise l’adsorption malgré une

surface spécifique ($S_{BET(STO)}$) légèrement plus élevée, ce résultat a été confirmé par la cinétique de dégradation (Fig. III. 17, Insert).

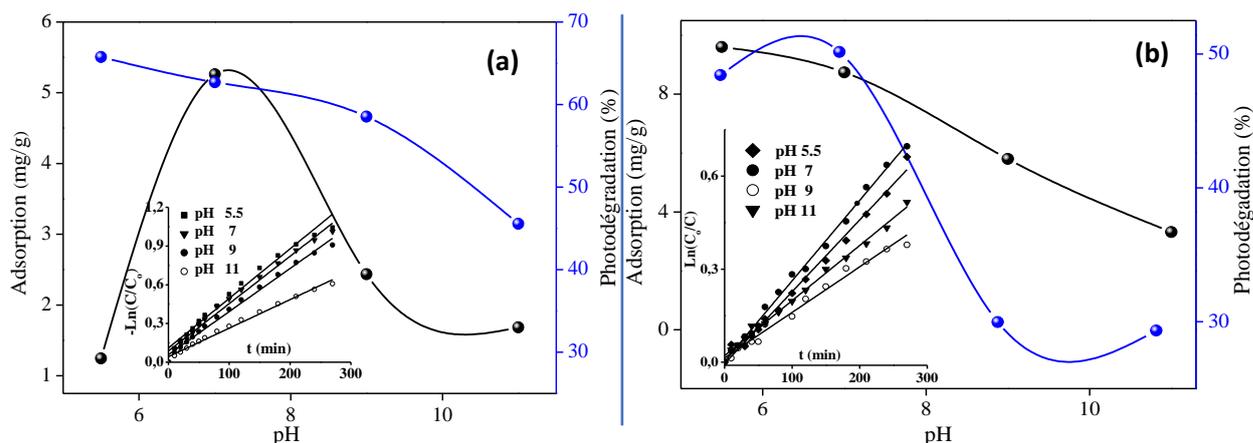


Figure III. 17 : Effet du pH sur l'adsorption et la photo-dégradation par : (a) STO et (b) BTO. Insert : cinétique de dégradation. Dose $(STO) = 0.8$ g/L, Dose $(BTO) = 0.6$ g/L, C_0 (RC) = 10 mg/L, $V_{solution} = 250$ mL, lumière UV.

III.1.2.1.4 Effet de la source d'irradiation

La photo-activité est influencée par la source lumineuse et par l'intensité des radiations. Quand la lumière UV a été utilisée, seuls les catalyseurs ont été excités, ce qui conduit à des rendements de dégradation de 63 et 50 % pour STO et BTO. Lors de cette excitation, les électrons et les trous migrent dans des directions opposées et réagissent avec O_2 dissous et H_2O à la surface pour former les radicaux $O_2^{\bullet-}$ et $\bullet OH$ avec des potentiels $O_2/O_2^{\bullet-}$ et $\bullet OH/H_2O$ plus anodique que STO/BTO – BC (-0.6/-0.81 V) et plus cathodique que STO/BTO-BV (2.72/2.53 V).

Sous lumière visible, seul le colorant est excité, entraînant un rendement de 24 et 50 % par STO et BTO, respectivement (voir **Annexe**). La photosensibilisation est plus efficace avec le titanate de baryum, où les radicaux $O_2^{\bullet-}$ ont un rôle primordial. Dans ce cas, le mécanisme de dégradation repose sur l'excitation des électrons du RC de l'orbite moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) vers l'orbite inoccupée de plus basse énergie (LUMO), suivie d'une injection d'électrons à la bande de conduction du catalyseur (STO/BTO-BC). Ce processus est plus efficace avec les colorants ayant un coefficient d'extinction molaire élevé, comme c'est le cas du RC. L'injection d'électrons a été prouvée par des mesures photoélectrochimiques (Fig. III. 18), en suivant la variation de la densité de courant en fonction de la concentration en RC. La densité de courant ainsi que le photocourant (lumière visible, lampe LED) sont plus importants et suivent la même variation pour les deux catalyseurs en augmentant la concentration du colorant.

La **figure III. 18** (Insert) illustre la variation du photocourant (J_{ph}) en fonction de la concentration en RC à des potentiels différents (0.4, 0.6 et 0.8 V), plus ou moins que les potentiels d'équilibre des catalyseurs. Les densités de courant (J) et (J_{ph}) sont relativement plus faibles pour STO. En revanche, BTO montre une meilleure réponse en termes d'injection d'électrons et ces résultats confirment clairement la position des BC_s des catalyseurs calculés précédemment plus énergétiques que le couple $O_2/O_2^{\bullet-}$.

Lors de la photosensibilisation sous lumière visible, l'adsorption du colorant à la surface du catalyseur est recommandée pour un transfert d'électrons efficace. Le processus d'injection

a été étudié pour plusieurs systèmes photo-catalytiques dans la littérature [29 - 31]. La diminution de (J_{ph}) avec la concentration en colorant n'implique pas forcément l'inefficacité de transfert d'électrons, mais plutôt une perte d'électrons causée par l'augmentation de la quantité de RC adsorbée. Cette perte est observée après injection dans les multicouches de colorant adsorbé à la surface des catalyseurs. Cette hypothèse est confirmée par la diminution de la dégradation à des concentrations plus élevées, suggérant que seule la première couche contribue à la photoactivité. En termes simples, cela signifie que l'adsorption monocouche peut améliorer considérablement la dégradation des polluants agissant comme photosensibilisateurs en augmentant la production d'espèces réactives.

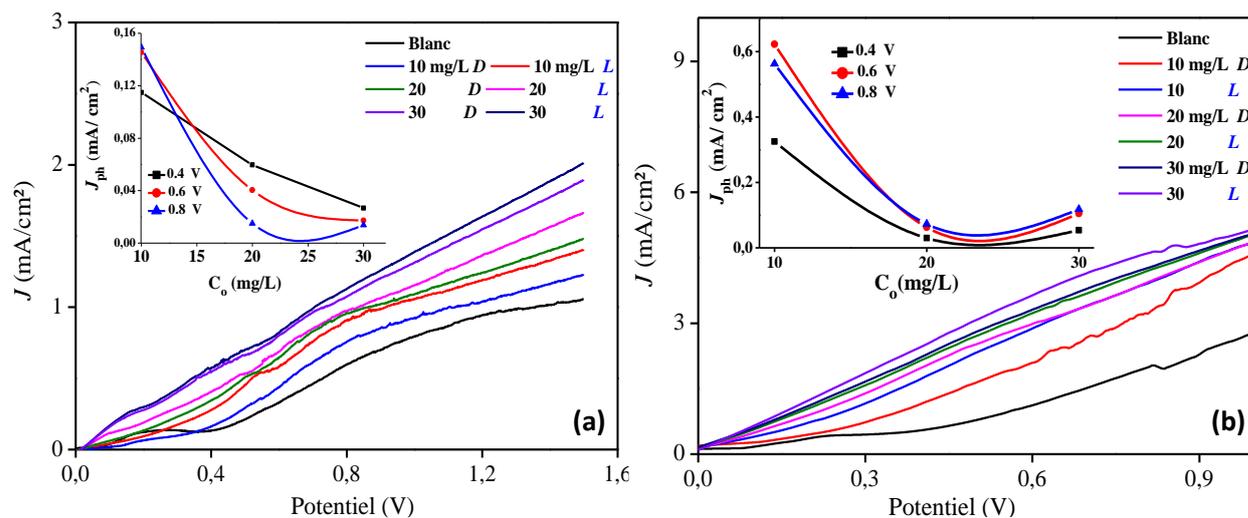


Figure III. 18 : Injection d'électrons de RC LUMO vers STO/BTO-BC. Insert : Photocourant. *D* : dans l'obscurité. *L* : sous lumière visible.

Sous irradiation solaire, les catalyseurs et le colorant sont simultanément excités, produisant ainsi une forte concentration d'électrons, ce qui se traduit par une forte dégradation de 97 % (STO) et 91 % (BTO), avec une réduction des temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et une augmentation significative des constantes de vitesse. Les différents paramètres cinétiques sont répertoriés dans les **tableaux III. 8 et III. 9**. Sous lumière UV, les catalyseurs produisent des radicaux libres, tandis que sous irradiation visible, ils servent de collecteurs d'électrons. Sous illumination solaire, ils jouent les deux rôles simultanément. Un meilleur transfert de charges indique une efficacité plus élevée et donc une faible perte de charge.

Tableau III. 8 : Paramètres cinétiques de la photo-dégradation du RC par STO.

Concentration mg/L	Irradiation UV			Irradiation solaire			
	K (10^{-3} min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)	pH	K (10^{-3} min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)	K (10^{-3} min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)
10	3.67	188.86	5.5	3.84	180.50		
15	2.50	277.25	7	3.67	188.86		
20	1.35	513.44	9	3.34	207.52	13.77	50.33
30	0.64	1067.67	11	2.21	313.64		

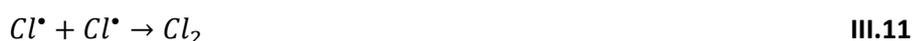
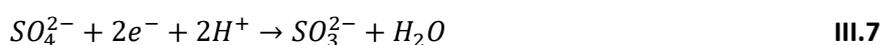
Tableau III. 9 : Paramètres cinétiques de la photo-dégradation du RC par BTO.

Concentration mg/L	Irradiation UV			Irradiation solaire			
	K (10 ⁻³ min ⁻¹)	T _{1/2} (min)	pH	K (10 ⁻³ min ⁻¹)	T _{1/2} (min)	K (10 ⁻³ min ⁻¹)	T _{1/2} (min)
10	2.59	267.62	5.5	2.32	298.77		
15	0.75	924.19	7	2.59	267.62		
20	0.80	866.43	9	1.47	471.52	8.70	79.67
30	0.60	1155.24	11	1.78	389.40		

III.1.2.1.5 Effet d'anions

Les anions inorganiques sont souvent utilisés pour étudier l'effet compétitif sur l'adsorption et la dégradation des colorants. En raison de leur petit volume, les anions ont tendance à être préférablement adsorbés par rapport aux molécules organiques qui sont beaucoup plus volumineuses comme le Rouge Congo (**Fig. III. 19**), ce qui augmente la répulsion électrostatique avec les molécules du colorant, bloquant ainsi les sites spécifiques. Par conséquent, la quantité adsorbée et le taux de dégradation diminuent [32].

L'effet inhibiteur des anions est similaire pour les deux catalyseurs étudiés. L'anion SO₄²⁻ a montré une plus forte inhibition, à cause des répulsions électrostatiques, suivie par les anions monovalents Cl⁻ et NO₃⁻. En présence de SO₄²⁻ et Cl⁻, la photoactivité est considérablement réduite. Cela est dû à leur propriété de piégeage des paires (e⁻/h⁺) ou encore des radicaux générés pour former des espèces moins réactives à savoir SO^{•-}, Cl[•], Cl₂ et ClO^{•-} [32, 33]. De plus, les nitrates (NO₃⁻) peuvent également réagir avec les électrons, les trous et les radicaux hydroxyles, ce qui conduit à une diminution de la dégradation [34]. L'effet inhibiteur des anions pourrait être expliqué par les réactions suivantes :



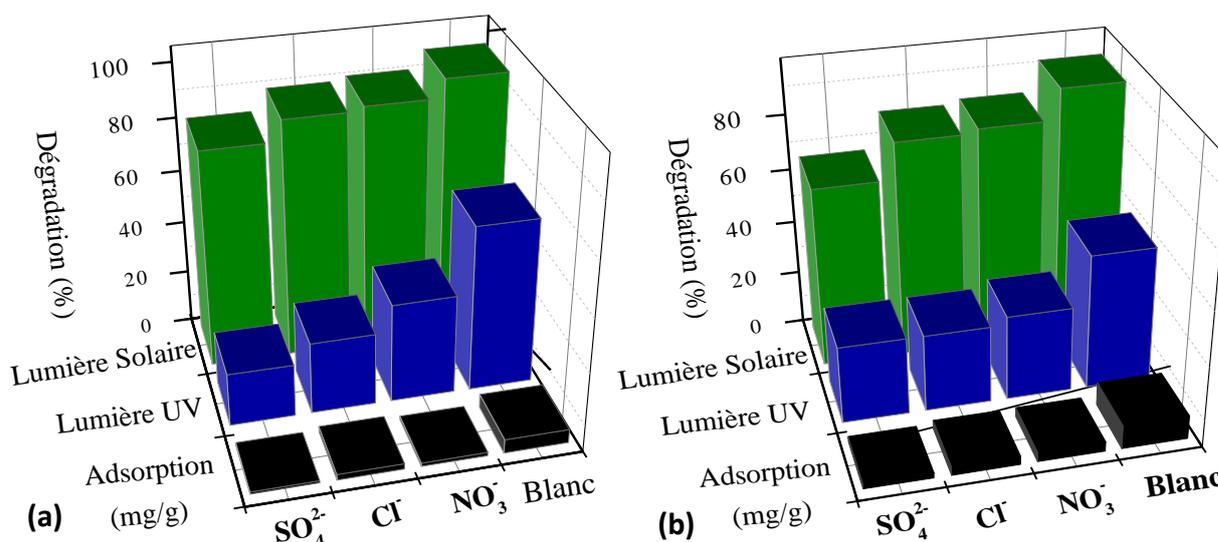


Figure III. 19 : Effet d’anions sur l’adsorption et la dégradation du colorant RC par : (a) STO et (b) BTO sous lumière UV et solaire. Dose (STO) = 0.8 g/L, Dose (BTO) = 0.6 g/L, C_o (RC) = 10 mg/L, V_{solution} = 250 mL.

Il est important de noter que les anions ont un impact limité sur la photo-dégradation du Rouge Congo sous irradiation solaire. Cela est principalement dû à la photosensibilisation par la lumière visible, discutée précédemment. Cependant, lorsqu’il s’agit de la lumière UV, ils jouent un rôle crucial en retardant la cinétique de dégradation.

III.1.2.1.6 Mécanisme de photo-dégradation

III.1.2.1.6.1 Effet des capteurs des espèces réactives

La détermination des espèces actives impliquées dans le mécanisme de dégradation, à savoir e⁻, h⁺, O₂^{•-} et •OH, constitue une étape primordiale. Cette identification est réalisée de manière indirecte en évaluant la photoactivité des catalyseurs en présence des capteurs appropriés (scavengers : K₂Cr₂O₇, EDTA, Benzoquinone, Isopropanol) sous une lumière ultraviolette, en utilisant un volume de 200 mL de colorant.

Les résultats de dégradation montrent que, dans le cas du STO, les trous jouent un rôle primordial sur la dégradation, avec une contribution importante des radicaux superoxydes O₂^{•-}. En revanche, pour BTO, ce sont les radicaux superoxydes O₂^{•-} qui ont un effet prépondérant (**Fig. III. 20**). Les pourcentages de dégradation obtenus pour les deux catalyseurs, STO et BTO respectivement, sont les suivants : K₂Cr₂O₇ (34.92/45.42 %), EDTA (28.86/41.88 %), Benzoquinone (33.37/10.62 %) et Isopropanol (43.24/31.31 %).

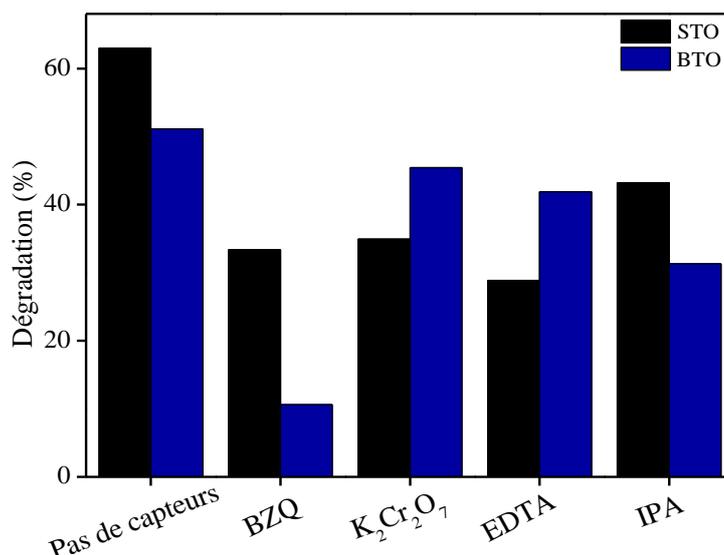
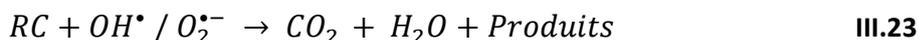
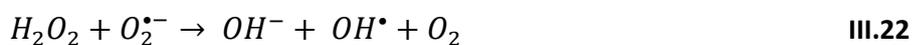
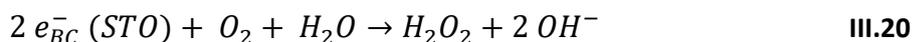
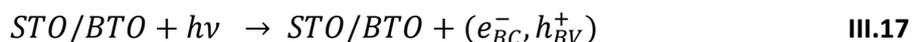


Figure III. 20 : Effet de capteurs des espèces réactives sur la dégradation du RC. Dose (STO) = 0.8 g/L, Dose (BTO) = 0.6 g/L, C₀ (RC) = 10 mg/L, V_{solution} = 250 mL, lumière UV.

À la lumière de ces résultats, les trous (h⁺) sont les espèces responsables de la photo-oxydation de RC par STO avec une contribution importante des électrons (e⁻), tandis que dans le cas du BTO, l'effet inverse est observé. L'oxydation du RC est initiée par la formation de radicaux libres [•]OH et O₂^{•-} à la surface des catalyseurs, entraînant le clivage de la liaison azoïque (-N = N). Le mécanisme de dégradation peut se résumer par les réactions suivantes :



Les schémas des mécanismes proposés pour la dégradation du Rouge Congo par STO et BTO sont présentés dans les **figures III. 21** et **III. 22**. Les valeurs des bandes d'énergie des catalyseurs calculées à partir des équations (III.5) et (III.6), sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [35]. Le taux d'élimination relativement élevé en utilisant BTO sous lumière visible est expliqué par le positionnement de ses bandes énergétiques vers des potentiels plus cathodiques, comme observé lors de la caractérisation photoélectrochimique (effet d'injection).

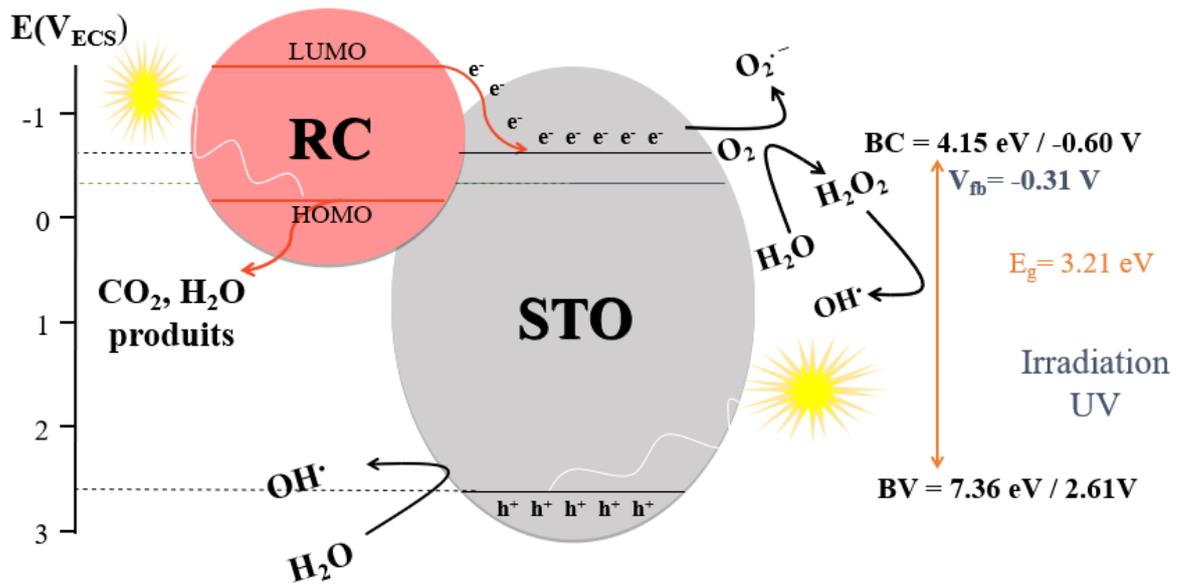


Figure III. 21 : Schéma énergétique du système STO/RC et mécanisme de dégradation.

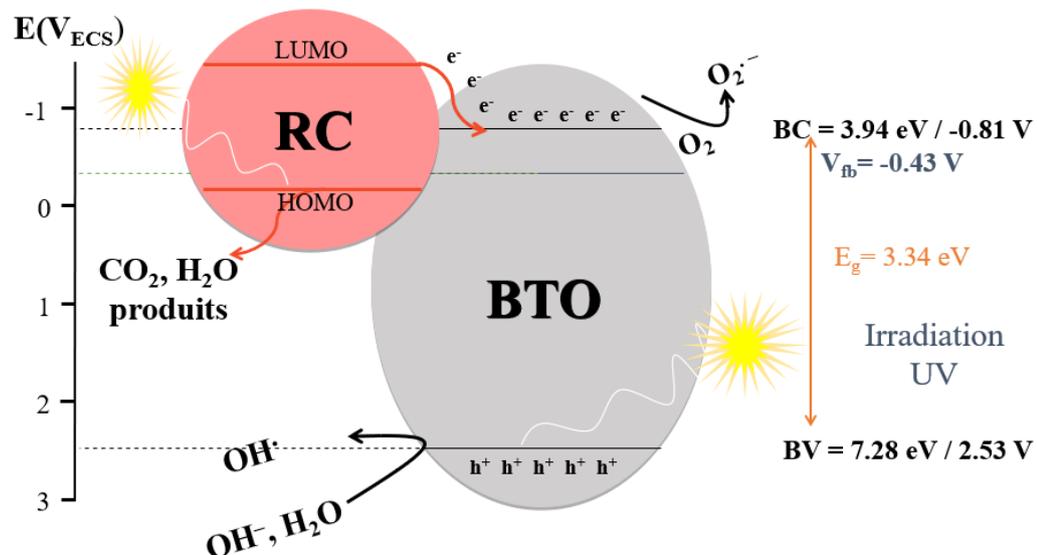


Figure III. 22 : Schéma énergétique du système BTO/RC et mécanisme de dégradation.

III.1.2.1.6.2 Régénération sous irradiations solaires

La régénération des catalyseurs constitue une étape essentielle pour diminuer le coût lié au traitement des eaux. Cette opération permet de dégrader même la phase adsorbée et de réutiliser les catalyseurs, offrant ainsi une solution durable pour réduire la pollution secondaire.

Après les tests photocatalytiques, la poudre des catalyseurs a été récupérée, lavée et déshydratée pour être réutilisée dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus (Fig. III. 23) ont démontré que l'efficacité des catalyseurs reste sensiblement inchangée après quatre cycles consécutifs de régénération, d'une durée de 4.5 heures, confirmant ainsi leur stabilité et efficacité. Les spectres DRX obtenus après les quatre cycles (Fig. III. 24) ont également confirmé la stabilité de la structure cristalline des catalyseurs.

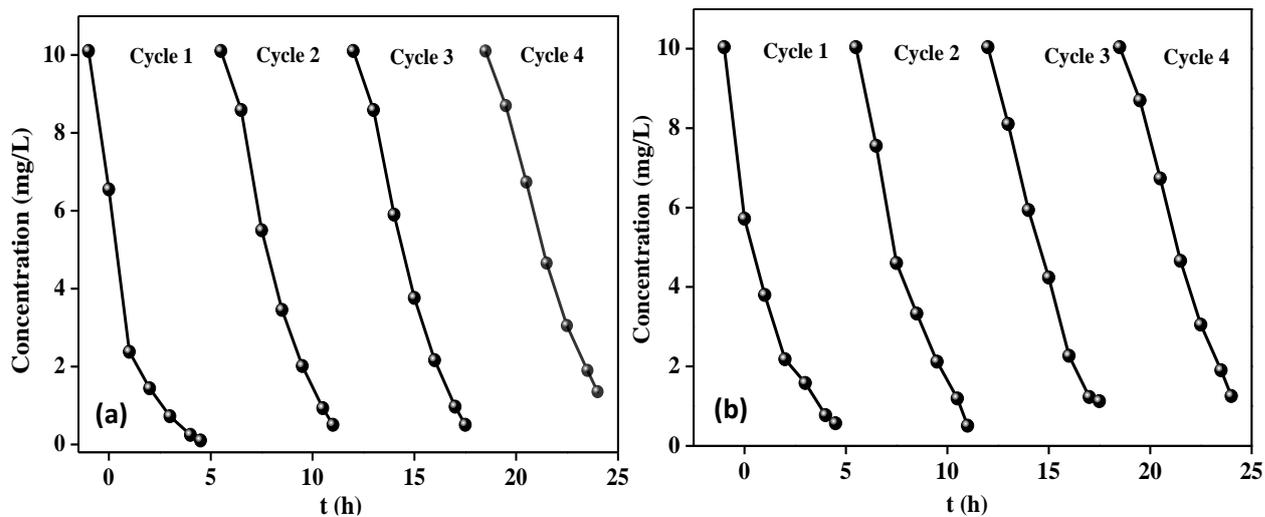


Figure III. 23 : Régénération sous lumière solaire des catalyseurs : (a) ST0, (b) BTO.

Dose_(ST0) = 0.8 g/L, Dose_(BTO) = 0.6 g/L, C_o (RC) = 10 mg/L, V_{solution} = 250 mL.

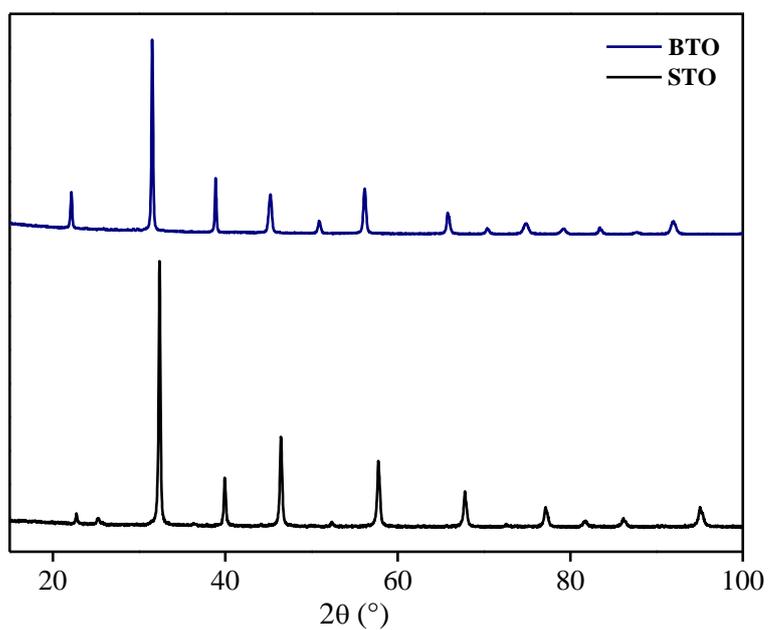


Figure III. 24 : Spectres DRX des catalyseurs après régénération.

Références bibliographiques

- [1] F. Saib, B. Bellal, and M. Trari. Preparation and characterization of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ as novel photocatalyst in the hydrogen generation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. (2017) 63, 122–126.
- [2] V. Berbenni, A. Marini, and G. Bruni. Effect of mechanical activation on the preparation of SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 ceramics from the solid state system $\text{SrCO}_3\text{-TiO}_2$. *Journal of alloys and compounds*. (2001) 329, 230–238.
- [3] V. D. B. C. Dasireddy and B. Likozar. Photocatalytic CO_2 reduction to methanol over bismuth promoted BaTiO_3 perovskite nanoparticle catalysts. *Renewable Energy*. (2022) 195, 885–895.
- [4] K. Han, W. Li, C. Ren, H. Li, X. Liu, X. Li, M. Xiaohui, L. Hong, A. Khan. Dye-sensitized SrTiO_3 -based photocatalysts for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (2020) 112, 4–14.
- [5] Y. Wu, B. Dong, J. Zhang, H. Song, and C. Yan. The synthesis of ZnO/SrTiO_3 composite for high-efficiency photocatalytic hydrogen and electricity conversion, *International journal of hydrogen energy*. (2018) 43, 12627–12636.
- [6] X. Zhang, J. Yue, Y. Zhao, Z. Yan, G. Zhu, L. Liu, X. Huarui, A. Yu. Synthesis of tetragonal BaTiO_3 nanoparticle via a novel tartaric acid co-precipitation process. *Ceramics International*. (2021) 47, 7263–7267.
- [7] V. R. Nair, T. S. A. Raman, M. S. Alkathy, and K. C. J. Raju. Effect of nickel and zinc co-substitution on the structural and dielectric properties of barium titanate ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (2022) 33, 13814–13825.
- [8] P. Yu, W. Liu, P. Gao, T. Shao, and S. Zhao. Investigation on synthesis of tetragonal BaTiO_3 nanopowders by a new wet chemical method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (2022) 33, 10828–10840.
- [9] M. Zhou, J. Chen, Y. Zhang, M. Jiang, S. Xu, Q. Liang, Z. Li. Shape-controlled synthesis of golf-like, star-like, urchin-like and flower-like SrTiO_3 for highly efficient photocatalytic degradation and H_2 production. *Journal of Alloys and Compounds*. (2020) 817, 152796.
- [10] I. Atkinson, V. Parvulescu, J. P. Cusu, E. M. Anghel, M. Voicescu, D. Culita, S. Somacescu, C. Munteanu, M. Šćepanović, Z. V. Popovic, V. Fruth. Influence of preparation method and nitrogen (N) doping on properties and photo-catalytic activity of mesoporous SrTiO_3 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2019) 368, 41–51.
- [11] K. Aravinthkumar, E. Praveen, A. J. R. Mary, C. R. Mohan. Investigation on SrTiO_3 nanoparticles as a photocatalyst for enhanced photocatalytic activity and photovoltaic applications. *Inorganic Chemistry Communications*. (2022) 140, 109451.
- [12] A. Alizadeh and Z. Shariatnia. Auspicious energy conversion performance of dye-sensitized solar cells based on Gd_2O_3 -impregnated SmTiO_3 perovskite/ TiO_2 nanocomposite photoelectrodes. *Electrochimica Acta*. (2023) 450, 142280.
- [13] K. Cherifi, Y. Azoudj, G. Rekhila, S. Merrad, Z. Meguellati, S. Omeiri, M. Trari. Semiconducting and photo-electrochemical properties of the perovskite $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. application to the photo-oxidation of erichrome black. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (2022) 33, 25869–25877.
- [14] J. Y. Baek, L. T. Duy, S. Y. Lee, and H. Seo. Aluminum doping for optimization of ultrathin and high-k dielectric layer based on SrTiO_3 . *Journal of Materials Science & Technology*. (2020) 42, 28–37.
- [15] Q. Q. Fu, H. Gu, J. J. Xing, Z. Cao, and J. Wang. Controlling the A-site deficiency and oxygen vacancies by donor-doping in pre-reductive-sintered thermoelectric SrTiO_3 ceramics. *Acta Materialia*. (2022) 229, 117785.
- [16] R. B. Ahirrao and S. R. Khatik. Photoconductivity study of spray pyrolyzed pure and Cu-modified SrTiO_3 thin films. *Materials Today: Proceedings*. (2020) 30, 157–163.
- [17] S. Goumri-Said and M. B. Kanoun. Insight into the Effect of Anionic–Anionic Co-Doping on BaTiO_3 for Visible Light Photocatalytic Water Splitting: A First-Principles Hybrid Computational Study. *Catalysts*. (2022) 12, 1672.
- [18] S. Boumaza, L. Boudjellal, R. Brahimi, A. Belhadi, and M. Trari. Synthesis by citrates sol-gel method and characterization of the perovskite LaFeO_3 : application to oxygen photo-production. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. (2020) 94, 486–492.

[19] M. Fatema, A. Bajpai, A. Somvanshi, S. Manzoor, M. Arshad, N. Zarrin, A. A. A. Qahtan, W. Khan, S. Husain. Study of structural correlations with temperature dependent dielectric response and ferroelectric behavior for (Sr,Mn) co-doped BaTiO₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (2022) 33, 6329–6353.

[20] A. Sahmi, R. Laib, S. Omeiri, K. Bensadok, and M. Trari. Photoelectrochemical properties of the perovskite BaSnO₃ synthesized by chemical route. Application to electro-photocatalytic mineralization of ibuprofen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2018) 364, 443–448.

[21] S. P. More, S. A. Jadhav, S. R. Patade, S. B. Gopale, R. J. Topare, and M. Jadhav. Phase transformation, morphology, DC electrical resistivity and dielectric properties investigations of properties of manganese doped barium titanate nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*. (2022) 585, 126588.

[22] L. Boudjellal, A. Belhadi, R. Brahimi, S. Boumaza, and M. Trari. Semiconducting and photoelectrochemical properties of the ilmenite CoTiO₃ prepared by wet method and its application for O₂ evolution under visible light. *Journal of Solid State Electrochemistry*. (2020) 24, 357–364.

[23] N. Ghemmit-Doulache. "Étude cinétique du dépôt calcomagnésien sur une électrode en Titane et mécanisme de détartrage, comparaison entre la méthode chimique et électrochimique". Thèse de Doctorat, UMBB, 2011.

[24] S. Khan, A. Khan, N. Ali, S. Ahmad, W. Ahmad, S. Malik, A. Nauman, H. Khan, S. Shah, M. Bilal. Degradation of Congo red dye using ternary metal selenide-chitosan microspheres as robust and reusable catalysts. *Environmental Technology & Innovation*. (2021) 22, 101402.

[25] A. Khan, R. Bhoi, V. K. Saharan, and S. George. Synthesis of titanium doped hydroxyapatite using waste marble powder for the degradation of Congo Red dye in wastewater. *Materials Today: Proceedings*. (2022) 57, 1645–1653.

[26] D. Saini, R. Aggarwal, S. R. Anand, and S. K. Sonkar. Sunlight induced photodegradation of toxic azo dye by self-doped iron oxide nano-carbon from waste printer ink Sunlight induced photodegradation of toxic azo dye by self-doped iron oxide nano-carbon from waste printer ink. *Solar Energy*. (2019) 193, 65–73.

[27] Z. H. Jabbar, B. H. Graimed, M. A. Issa, S. H. Ammar, S. E. Ebrahim, H. J. Khadim, A. A. Okab. Photocatalytic degradation of Congo red dye using magnetic silica-coated Ag₂WO₄/Ag₂S as Type I heterojunction photocatalyst: Stability and mechanisms studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*. (2023) 153, 107151.

[28] W. Liu, Q. Yang, Z. Wang, X. Lv, and Z. Yang. Photocatalytic degradation of trichloroethylene over BiOCl under UV irradiation, *Applied Organometallic Chemistry*. (2018) 32, e4354.

[29] S. Wei, S. Fan, M. Zhang, J. Ren, B. Jia, Y. Wang, R. Wu, Z. Fang, Q. Liang. Dye-sensitized Bi₂MoO₆ for highly efficient photocatalytic degradation of levofloxacin under LED light irradiation. *Materials Today Sustainability*. (2023) 21, 100311.

[30] B. Das, N. S. Das, B. Das, R. Sarkar, S. Sarkar, and K. K. Chattopadhyay. Morphology tuned Ga₂O₃ nanostructures for visible light-assisted dye-sensitized photocatalytic water remediation. *Materials Today Communications*. (2023) 35, 105849.

[31] S. Sugashini, T. Gomathi, R. A. Devi, P. N. Sudha, K. Rambabu, and F. Banat. Nanochitosan/carboxymethyl cellulose/TiO₂ biocomposite for visible-light-induced photocatalytic degradation of crystal violet dye. *Environmental Research*. (2022) 204, 112047.

[32] C. Chang, H. Yang, L. Kan, W. Mu, Q. Wang, S. Y. Lu, B. Deng. Mechanism and impacts of inorganic ion addition on photocatalytic degradation of triclosan catalyzed by heterostructured Bi₇O₉I₃/Bi. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (2021)125, 176–185.

[33] N. Ali, A. Said, F. Ali, F. Raziq, Z. Ali, M. Bilal, L. Reinert, T. Begum, H. M. Iqbal. Photocatalytic degradation of congo red dye from aqueous environment using cobalt ferrite nanostructures: development, characterization, and photocatalytic performance. *Water, Air, & Soil Pollution*. (2020) 231, 1–16.

[34] F. Tavakoli Joorabi, M. Kamali, and S. Sheibani. Effect of aqueous inorganic anions on the photocatalytic activity of CuO–Cu₂O nanocomposite on MB and MO dyes degradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. (2022) 139, 106335.

[35] J. I. Fujisawa, T. Eda, M. Hanaya. Comparative study of conduction-band and valence-band edges of TiO₂, SrTiO₃, and BaTiO₃ by ionization potential measurements. *Chemical Physics Letters*. (2017) 685, 23–26.

III.2 Adsorption

III.2.1 Caractérisation du charbon actif élaboré (ACWS)

Afin de déterminer les propriétés physicochimiques du charbon élaboré (ACWS), différentes techniques ont été utilisées, parmi lesquelles on peut citer : l'analyse thermique ATG/DSC pour accéder au domaine de stabilité, la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) pour déterminer les propriétés texturales, la diffraction des rayons X (DRX) permettant d'avoir une idée sur la cristallinité, les distances inter-réticulaires du charbon, la spectroscopie infrarouge en mode ATR permette de dévoiler les principales fonctions organiques responsables de la fixation du polluant et enfin la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) permette d'observer la porosité des pores avant et après adsorption.

III.2.1.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TG/DSC) a été réalisée sur les coquilles de noix traitées avec l'agent activant $ZnCl_2$. La **figure III. 25** montre que la décomposition se déroule en trois étapes :

La première, qui se produit entre 35 et 138 °C, est attribuée à la perte d'humidité, ce qui est corroboré par un pic endothermique à 100 °C. La deuxième se produit de 140 à 550 °C, liée à la libération des volatiles résultant de la décomposition de la cellulose et du $ZnCl_2$. Ce résultat est cohérent avec les résultats rapportés pour l'activation par $ZnCl_2$ [2]. À une température de 558 °C, il y a apparition d'un pic exothermique qui est probablement dû à la pyrolyse des composés cellulosiques [3]. La troisième étape, débute pour des températures au-delà de 580 °C, aucune perte significative de masse n'a été observée. Pour cela, il est suggéré de choisir une température de 450 °C pour la préparation du charbon.

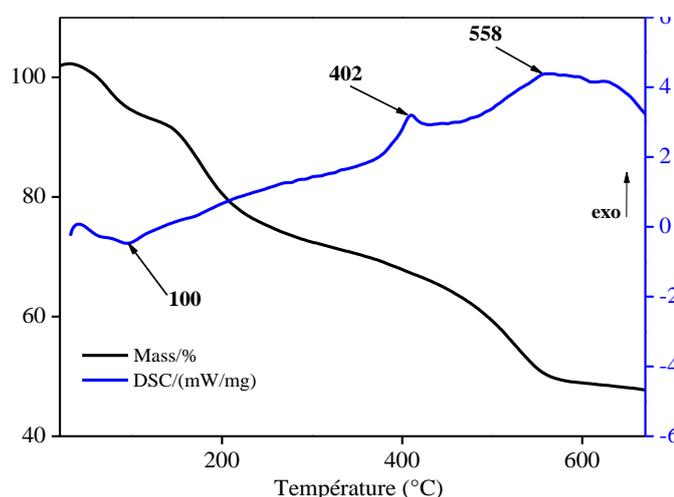


Figure III. 25 : Analyse thermique de la composition WS/ZnCl₂.

III.2.1.2 Détermination de la texture poreuse (méthode de BET)

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller est appliquée pour déterminer les paramètres texturaux du charbon préparé (ACWS). Ces paramètres peuvent être déterminés expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température.

L'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K révèle un type IV avec une forte adsorption à des pressions relatives faibles comprises entre 0 et 0.2 (**Fig. III. 26**), suggérant une structure microporeuse. Elle est suivie d'une augmentation de la quantité adsorbée à des pressions plus élevées, d'où l'apparition d'une hystérèse (H4) due à la présence de mésopores où se produit la condensation capillaire.

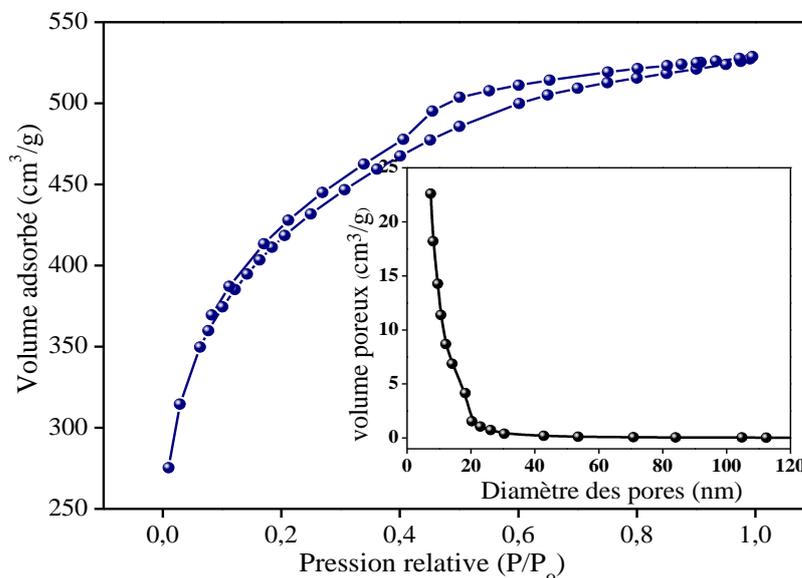


Figure III. 26 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K sur le charbon (ACWS). Insert : distribution de la taille des pores.

Les paramètres texturaux (S_{BET} , S_{mic} , S_{ext} , V_{tot} , V_{mic} et $V_{més}$) calculés selon les relations théoriques, mentionnées précédemment dans la partie expérimentale, sont résumés dans le **tableau III. 10**. L'examen de ces résultats révèle que l'activation du précurseur par l'agent oxydant ZnCl₂, dans un rapport massique (1/1), conduit à une surface spécifique très élevée de 2218 m²/g qui favorise la production d'une microstructure, avec une contribution de 92.42 % du volume total, tandis qu'une minorité de mésopores ne représente que 7.58 %.

Tableau III. 10 : Paramètres texturaux du charbon à partir de l'exploitation de l'isotherme d'adsorption-désorption.

Surface (m ² /g)			Volume (cm ³ /g)		
S_{BET}	S_{mic}	S_{ext}	V_{tot}	V_{mic}	$V_{més}$
2218	2214	4	0.818	0.756	0.062

La méthode BJH permet de déterminer la distribution de la taille des pores du charbon élaboré en se basant sur les données de l'isotherme (boucle de désorption). La **figure III. 26** (Insert) montre que les pores du charbon (ACWS) ont un caractère supermicropores/mésopores de limite supérieure de taille des pores égale à 7 nm. L'étude bibliographique montre que les travaux de recherche réalisés par F.L. Conceicao *et al.*, [1] dévoilent que l'activation chimique entraîne une augmentation du caractère micro/mésoporosité, proportionnel au rapport d'imprégnation de l'agent activant, en réduisant le nombre des ultramicropores et en augmentant les petits mésopores.

III.2.1.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X du précurseur, du charbon activé avant et après adsorption (ACWS) sont présentés à la **figure III. 27**. Le pic localisé à $2\theta = 22^\circ$, attribué à la cellulose avant l'activation [4]. Ce dernier a disparu avec l'apparition du pic à 24.77° après activation. Le pic situé à 43.55° est dû à la création de pores par des structures de carbone aromatique qui sont relativement plus organisées et plus stables, selon les travaux Kennedy et al [5]. Les pics à 50.90° et 72.61° sont également plus intenses après l'activation, sous l'effet de l'agitation thermique, d'où des sites potentiels de fixation sont créés pour piéger le polluant. Les mêmes pics ont été observés après adsorption, suggérant qu'aucune déformation structurale ne s'est produite grâce à la dimension des pores.

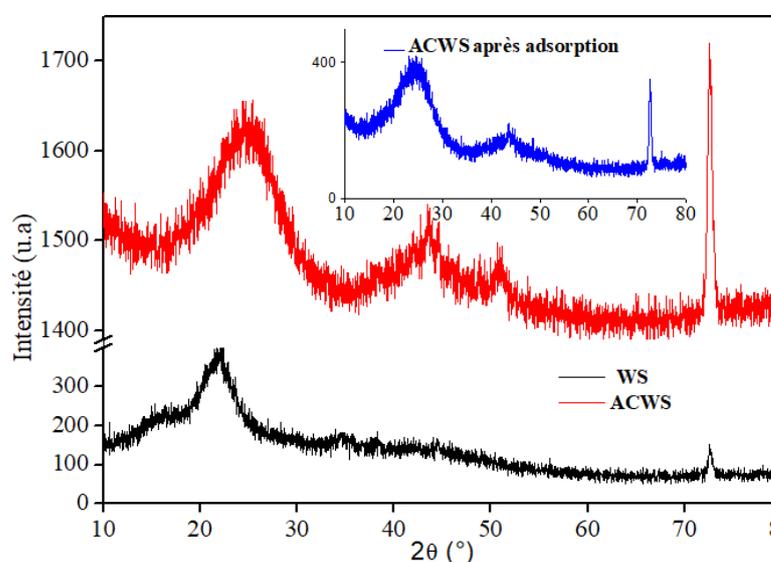


Figure III. 27 : Spectre DRX du précurseur (WS), charbon activé avant adsorption (ACWS) et après adsorption.

III.2.1.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

La nature des pores varie d'un charbon à un autre selon le précurseur, la méthode d'activation, l'agent activant utilisé ainsi que les conditions expérimentales. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la répartition des pores sur la surface avant et après adsorption.

Les images MEB obtenues (**Fig. III. 28, a et b**) révèlent une surface rugueuse caractérisée par des cavités plus ou moins homogènes de tailles et de formes différentes comprenant des pores externes, qui jouent le rôle de canaux principaux pour accéder à la surface interne (micropores et mésopores) favorable à l'adsorption du polluant selon des forces attractives. Après l'adsorption, la rugosité de la surface a été considérablement réduite avec des pores moins visibles, dévoilant une adsorption à la fois sur la surface et à l'intérieur des pores (**Fig. III. 28, c et d**).

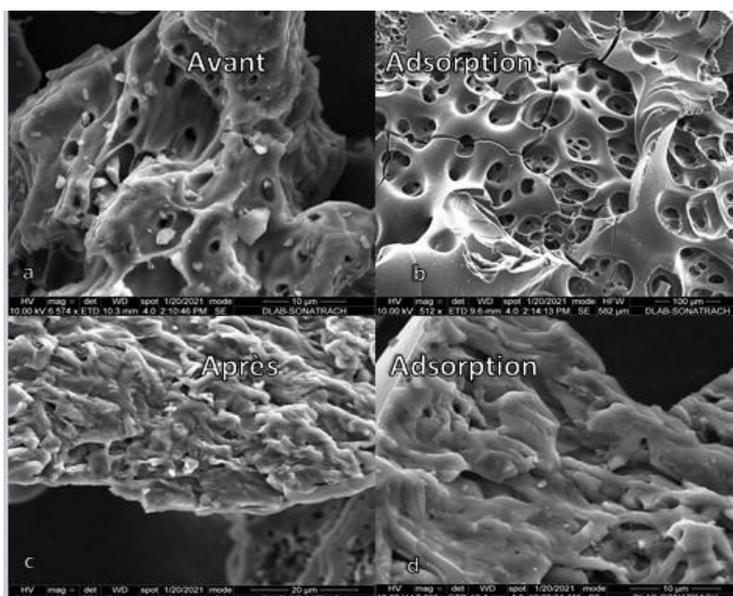


Figure III. 28 : Microscopie électronique à balayage du charbon : (a) Avant adsorption granulométrie 0.045-0.075 mm, (b) granulométrie 0.5-1 mm, (c) et (d) Après adsorption.

Afin de déterminer la composition massique du charbon, la microanalyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée (**Fig. III. 29**). L'analyse des résultats obtenus montre que le charbon préparé est principalement prédominé par le carbone (87.07/89.58 %), notant l'apparition d'un pic relatif à l'oxygène (12.93/10.42 %), indiquant la formation des fonctions oxygénées responsables des forces d'attraction attractives de la fixation du polluant.

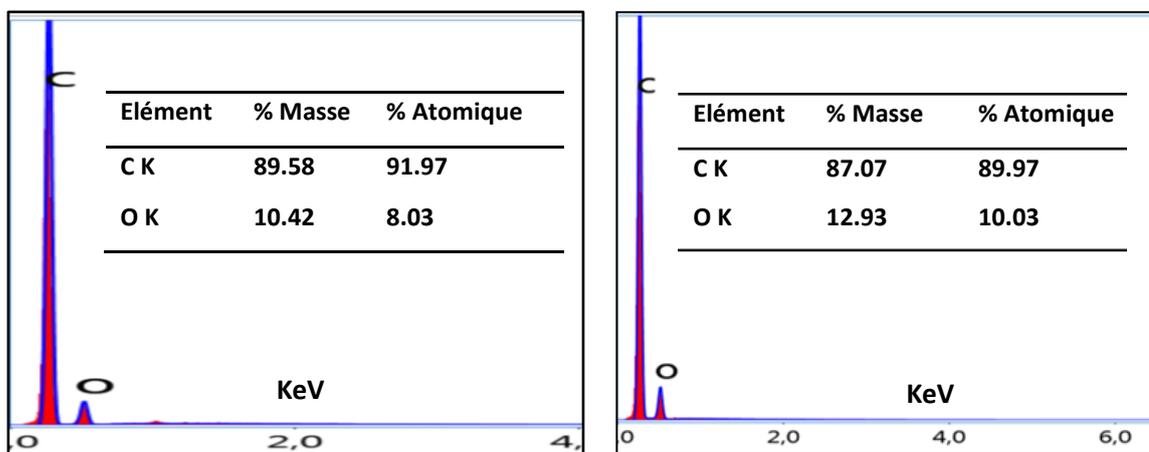


Figure III. 29 : Spectres EDX du charbon activé. Insert : composition élémentaire.

III.2.1.5 Spectroscopie infrarouge en mode ATR

L'objectif de l'analyse infrarouge est de mettre en évidence les principaux groupements fonctionnels de surface avant et après activation par $ZnCl_2$, qui sont responsables du mécanisme d'adsorption. La **figure III. 30** illustre trois spectres (a), (b) et (c) respectivement pour le précurseur, le charbon activé (ACWS) avant et après l'adsorption du VM.

La bande centrée à 3369 cm^{-1} (b, c) est associée aux vibrations d'élongation N-H, O-H de l'alcool et acides pour le charbon [6], elle est également attribuée à l'élongation O-H du

précurseur. Sa faible intensité s'explique par la déshydratation préalable des échantillons. Les bandes situées à 3018, 2920 et 2856 cm^{-1} sont associées aux modes de vibrations C-H symétriques et asymétriques [6]. Les bandes obtenues à 1572 et 1440 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons C=C aromatiques [2], leur intensité augmentant après activation (b), suggérant ainsi l'adsorption du colorant. Le pic localisé à 1349 cm^{-1} est attribué à l'élongation C-N (c), confirmant que le colorant a été adsorbé.

Les bandes observées à 1230 et 1035 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations C-O dans les alcools, phénols ou éthers. Le pic situé à 1035 cm^{-1} est plus intense dans le précurseur en raison des liaisons C-O présentes dans la structure de cellulose, d'hémicellulose ou de lignine qui disparaissent après activation thermique [7]. Le pic figurant à 1158 cm^{-1} (b, c) correspond à la vibration C-O des groupes carboxyles [8]. Les pics s'étalant de 884 à 689 cm^{-1} sont associés aux déformations C-H des cycles aromatiques et alkyles respectivement, avec une intensité plus élevée après adsorption du colorant.

En conclusion, l'activation des coquilles de noix entraîne une modification des fonctions de surface, qui se manifeste par l'apparition et la disparition de certaines bandes, ainsi que par l'augmentation ou la diminution de leur intensité, particulièrement après adsorption du colorant.

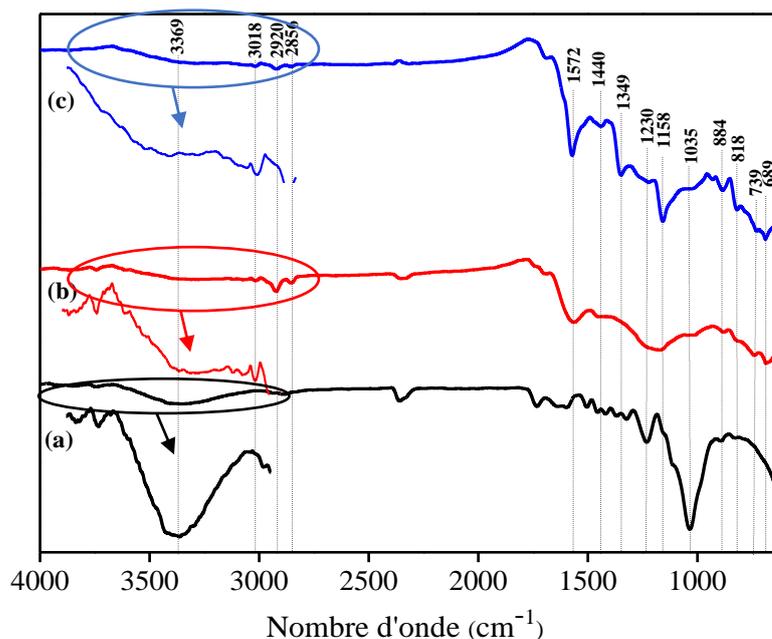


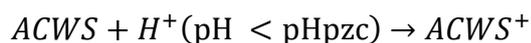
Figure III. 30 : Spectre ATR : (a) coquilles de noix, (b) charbon actif avant adsorption, (c) après adsorption.

III.2.1.6 Détermination des paramètres physico-chimiques du charbon

III.2.1.6.1 Point de charge nulle (pH_{PZC}) du charbon ACWS

La détermination de la zone de prédominance des charges de surface en fonction du pH initial permet d'étudier l'effet du pH sur le taux d'élimination du VM. Le charbon est chargé positivement pour des pH inférieurs à pH_{PZC} , milieu favorable pour piéger les colorants anioniques. Pour des pH supérieurs à pH_{PZC} , le charbon est chargé négativement, par conséquent

milieu favorable pour piéger les colorants cationiques.



L'examen de la courbe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ montre que le pH de charge nulle du charbon (ACWS) est de 4 (**Fig. III. 31**), déterminé après établissement de l'équilibre de transfert de charge acide-base. Ce résultat suggère une surface acide riche en composés oxygénés, corroborant le résultat de l'ATR. Les réactions précédentes peuvent être utilisées pour décrire la protonation dans ou la déportation de la surface.

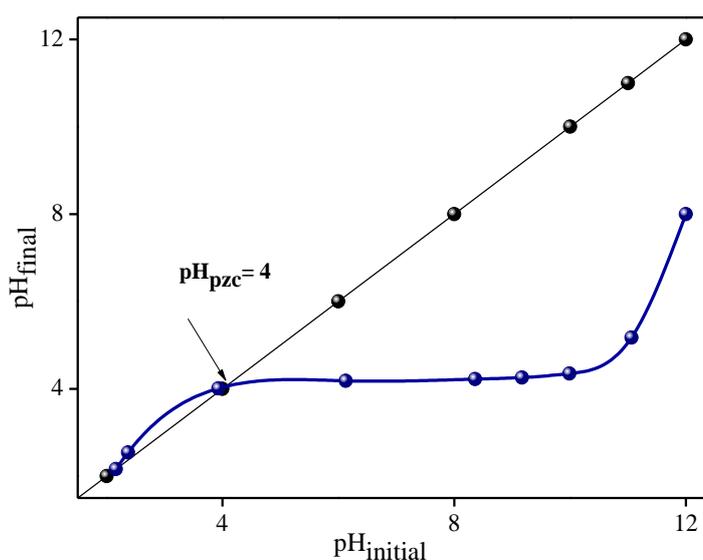


Figure III. 31 : pH de charge nulle du charbon

III.2.1.6.2 Taux de cendre, Humidité et Teneur en eau

Les propriétés physico-chimiques du charbon, comprenant le taux de cendre, l'humidité et la teneur en eau, déterminées expérimentalement sont regroupées dans le tableau suivant (tableau III. 11) :

Tableau III. 11 : Propriétés physico-chimiques du charbon.

Paramètres du charbon actif (ACWS)		
Taux de cendres (%)	Analyse FX	0.40
	Expérimentale	0.50
Matière organique (%)	Analyse FX	99.60
	Expérimentale	99.50
Humidité (%)	7.7	
Teneur en eau (%)	8.34	

On remarque que la matière organique est la composante majoritaire du charbon et que la quantité des cendres est minoritaire, ce résultat est en parfaite corrélation avec celui obtenu par analyse Fluorescence X (voir **Annexe**). Il est à signaler que la faible capacité de fixation d'eau sur le charbon s'explique par un faible taux d'humidité (7.7 %) et ceci ne devrait pas affecter significativement les performances du charbon.

III.2.2 Adsorption du Vert de Malachite sur le charbon (ACWS)

L'adsorption du colorant Vert de Malachite sur le charbon actif ACWS a été étudiée en faisant varier plusieurs paramètres dont on peut citer : le pH du milieu, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant et le temps de contact, la granulométrie du charbon, la vitesse d'agitation et la température. Afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption, nous avons opté pour une méthode graphique. La variation de la quantité d'adsorption en fonction du paramètre étudié nous permet la détermination de la valeur optimale du paramètre relative à la quantité d'adsorption maximale. Chaque paramètre optimisé sera fixé pour la suite des tests d'adsorption. Les modélisations des cinétiques et des isothermes d'adsorption par différents modèles théoriques linéarisés nous permettent de déduire les constantes des modèles et de confirmer les modèles présentant la meilleure corrélation.

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques enthalpie, entropie et enthalpie libre et de conclure sur la nature du processus. L'étude comparative des résultats obtenus vis-à-vis de la littérature et la régénération de l'adsorbant constitue une étape cruciale pour la valorisation du déchet utilisé et pour la protection de l'environnement.

III.2.2.1 Etude paramétrique d'adsorption en mode batch

III.2.2.1.1 Effet de pH

L'effet du pH sur l'adsorption du VM par ACWS est le paramètre le plus sensible, son influence peut-être expliquer par la grandeur caractérisant la prédominance des charges sur la surface de l'adsorbant, à savoir le pH de charge nulle (pH_{pzc}). L'acidité ou l'alcalinité du charbon a été déterminée par la nature des groupements fonctionnels de surface influençant les performances d'adsorption.

La prédominance des charges positives à la surface du charbon est observée à des $pH < 4$ grâce à la protonation des groupements oxygénés, et elle devient négative pour des $pH > 4$. Notons que le colorant (VM) a un pK_a égal à 6.90 [6], colorant cationique chargé positivement, ce qui conduit à une amélioration de l'adsorption obtenue lorsque le pH passe de 2 à 6, et elle diminue avec l'augmentation du pH en raison des forces électrostatiques répulsives. Une quantité adsorbée non négligeable à $pH = 2$ et dans le milieu basique est observée (**Fig. III. 32**), ce qui suggère l'implication d'autres types d'interactions, comprenant π - π ou n - π , en plus des interactions électrostatiques [6, 9]. Le pH initial sélectionné pour le reste de l'étude est fixé à 6.

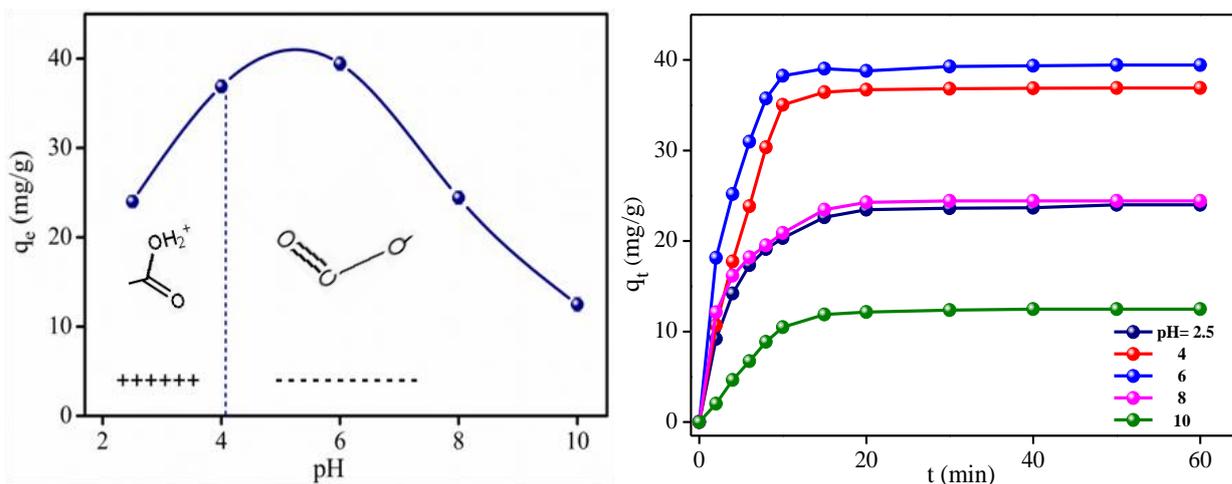


Figure III. 32 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $C_o = 40\text{ mg/L}$, agitation = 400 tr/min, dose = 1 g/L et granulométrie (0.106 - 0.2 mm).

III.2.2.1.2 Effet du temps de contact et de la concentration initiale

L'étude de l'influence du temps de contact et de la concentration initiale du colorant sont parmi les facteurs clés dans le choix d'un bon adsorbant pour le traitement des eaux, dont une adsorption rapide est un indicateur de bonnes performances.

Les résultats obtenus lors de la variation de la concentration initiale en VM montrent que la capacité d'adsorption augmente avec le temps de contact jusqu'au palier de saturation des sites actifs, correspondant au temps d'équilibre (**Fig. III. 33**), de plus on a remarqué que l'adsorption est proportionnelle à la concentration initiale C_o . La plus faible concentration (30 mg/L) n'a nécessité que 10 minutes pour atteindre l'équilibre alors qu'il fallait 60 minutes pour 150 mg/L. Ainsi, la quantité adsorbée augmente pour atteindre 165,83 mg/g, ceci est dû à la disponibilité des sites libres au début du processus et aux forces attractives charbon/VM. En augmentant C_o la force d'attraction du VM provenant du gradient de concentration dépasse la résistance de transfert massique des molécules entre la phase liquide et le charbon [9, 10]. Dans ce cas, trois étapes sont envisageables :

- Une adsorption rapide en premier temps (0-10 min) grâce aux sites actifs libres, entraînant une augmentation linéaire de la capacité d'adsorption.
- Une légère augmentation de la capacité d'adsorption (10-50 min) attribuée à la diminution de C_o et de la force motrice avec le temps, ainsi qu'au nombre de sites inoccupés disponibles au même moment.
- Une stabilité de la capacité d'adsorption (50-60 min) due à l'occupation totale des sites, représentée par un plateau de saturation.

Ces résultats démontrent que lorsque C_o est élevée, la diffusion vers la surface du charbon est considérable, il en résulte une augmentation de la rétention des molécules. La cinétique d'adsorption peut se résumer comme suit :

- Transfert rapide du polluant entre la couche extérieure et la couche intérieure.
- Migration rapide du polluant jusqu'au contact avec le charbon, entraînant une augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps.

- Diffusion du polluant dans le charbon sous un gradient de concentration, étape lente, qui peut être due aux interactions π - π ou n - π .
- Adsorption en micropores, étape très rapide.

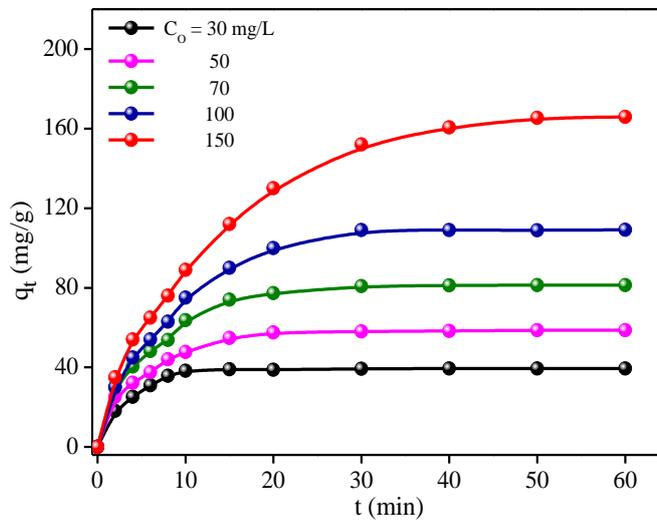


Figure III. 33 : Effet de la concentration et le temps, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$, agitation = 350 tr/min, dose = 1 g/L et granulométrie (0.106 - 0.2 mm).

III.2.2.1.3 Effet de la dose du charbon

La dose du charbon a également un impact notable sur la capacité d'absorption du VM. La **figure III. 34** dévoile que l'efficacité d'élimination croît de 90 à 150 mg/g du fait de la disponibilité de la surface requise à l'adsorption pour des doses comprises entre 0.4 et 1.2 g/L. Pour des doses de 0.7 à 1.2 g/L, les résultats ont révélé un effet négligeable sur le processus. Ce résultat était prévisible, car la dose peut avoir un effet minime ou indésirable lorsqu'elle dépasse une valeur critique, comme déjà démontré dans la littérature [11, 12].

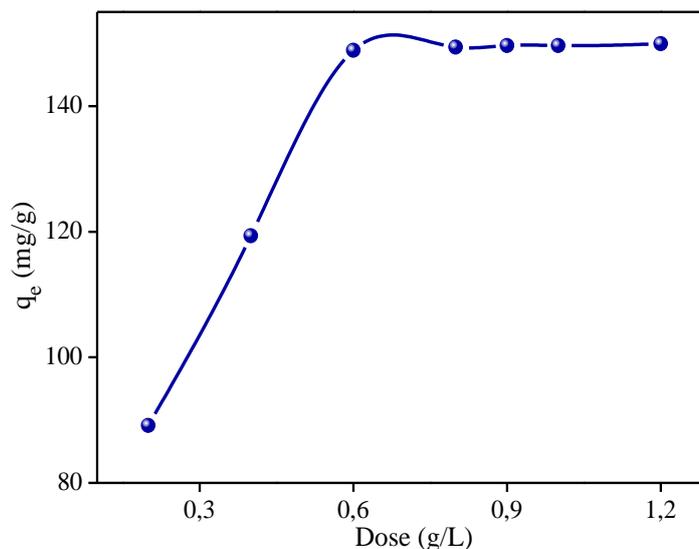


Figure III. 34 : Effet de la dose, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $C_0 = 150\text{ mg/L}$, agitation = 350 tr/min, $t_{eq} = 60$ min et granulométrie (0.106 - 0.2 mm).

III.2.2.1.4 Effet de la granulométrie du charbon

Il est communément admis que la capacité d'élimination est liée à la surface de l'adsorbant, laquelle est inversement proportionnelle à la taille des grains. La **figure III. 35** illustre l'effet de la taille des grains sur la capacité d'absorption du VM, montrant une légère augmentation de la quantité adsorbée pour les grains de granulométrie comprise entre ($0.045 < \Phi < 0.6$ mm), alors qu'une diminution considérable est observée pour des particules de taille supérieure à 0.6 mm, ce qui suggère la contribution de la surface externe dans le processus [13] et la réduction de la résistance de diffusion des pores. Ainsi, les performances optimales sont obtenues avec une granulométrie entre 0.045 et 0.075 mm, qui sera retenue pour la suite des tests d'adsorption. Des résultats similaires sont rapportés dans la littérature pour des charbons activés dans le cas d'adsorption des colorants [14, 15].

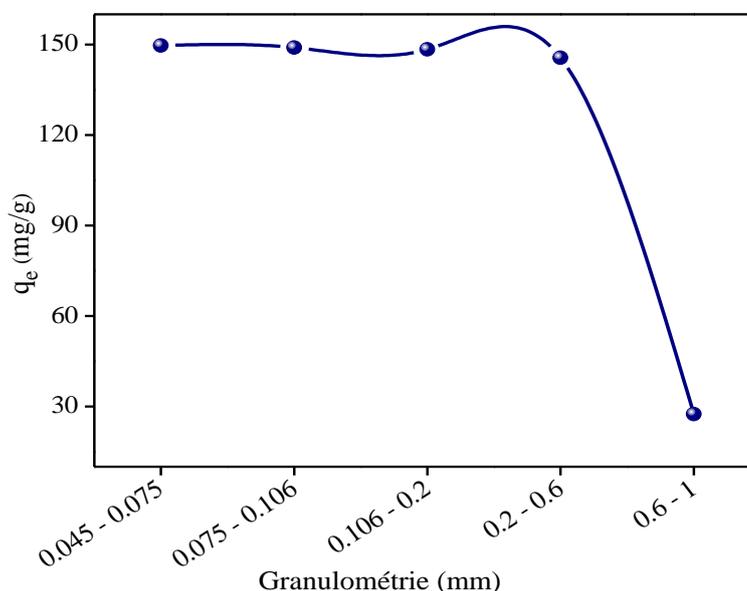


Figure III. 35 : Effet de la granulométrie, $C_0 = 150$ mg/L, $T = 25^\circ$ C, $\text{pH} = 6$, agitation = 350 tr/min, dose = 0.8 g/L et $t_{\text{eq}} = 60$ min.

III.2.2.1.5 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation agit sur le temps d'équilibre et la cinétique d'adsorption, en affectant la probabilité de collision entre molécules du colorant VM et le charbon [16, 17]. La **figure III. 36** montre une amélioration de la quantité adsorbée de 179 à 190 mg/g en augmentant la vitesse d'agitation de 100 à 300 tr/min. Cependant, la capacité d'adsorption demeure presque constante à 192 mg/g pour des vitesses de 350 à 450 tr/min, ce qui révèle la saturation des pores du charbon. À ce stade, l'adsorption est indépendante de la vitesse d'agitation. Une vitesse de 400 tr/min est retenue pour la suite des tests afin d'assurer l'homogénéité du système et d'éviter le phénomène de vortex.

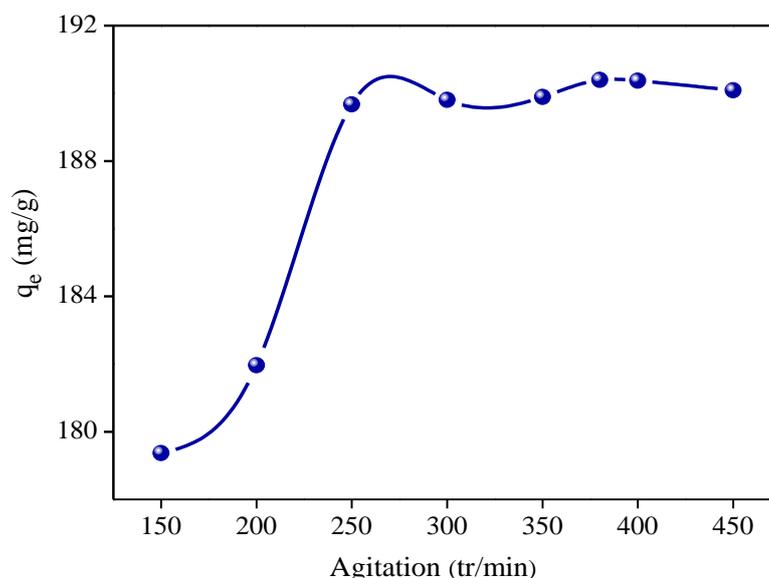


Figure III. 36 : Effet de la vitesse d'agitation, $C_o = 150$ mg/L, $T = 25^\circ$ C, $pH = 6$, granulométrie 45 - 75 μ m, dose = 0.8 g/L et $t_{eq} = 60$ min.

III.2.2.1.6 Effet de la température

L'augmentation de la température peut avoir un effet négatif sur le processus d'adsorption, dans le cas d'un phénomène exothermique, qui est éventuellement dû à l'échappement des molécules de la phase solide vers le liquide, ou un effet positif favorisant l'adsorption dans le cas d'un processus endothermique. En effet, la diminution de la viscosité de la solution et l'augmentation de la vitesse de diffusion dans la couche limite et les pores entraînent une rétention rapide du polluant sous l'effet des forces électrostatiques attractives et donc une réduction du temps d'équilibre comme le montre la **figure III. 37**. Les performances du ACWS sont obtenues à une température de 318 K, un tel résultat étant en parfaite corrélation avec ceux rapportés dans la littérature pour l'adsorption des colorants [18, 19].

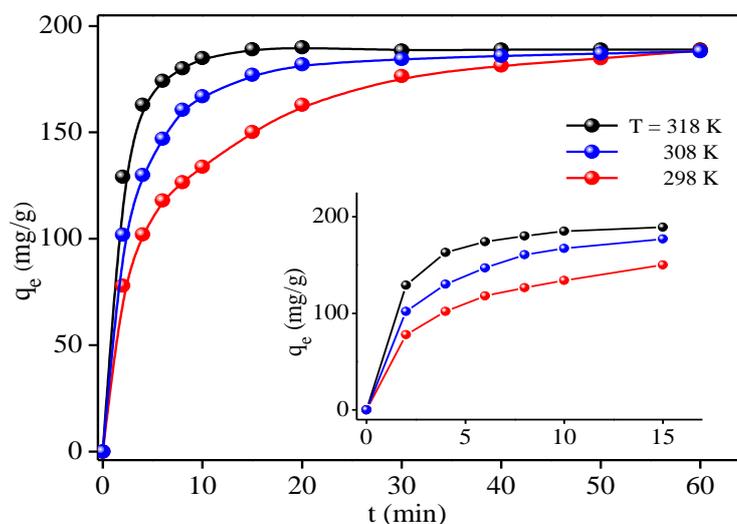


Figure III. 37 : Effet de la température sur l'adsorption du VM. $C_o = 150$ mg/L, $pH = 6$, granulométrie 45 - 75 μ m, dose = 0.8 g/L, vitesse = 400 tr/min.

III.2.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un modèle mathématique, qui associe la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) à la concentration restante en solution (C_e). Divers modèles théoriques ont été rapportés dans la littérature pour interpréter les données expérimentales.

L'intérêt principal de cette partie est de mettre en évidence et d'interpréter les interactions mutuelles VM/ACWS à travers la validité des modèles d'isothermes selon les critères basés sur les coefficients de détermination et les erreurs statistiques et de déduire les constantes des modèles et la capacité d'adsorption maximale dans les conditions optimales.

L'application des différents modèles théoriques aux résultats expérimentaux est représentée dans la **figure III. 38**. Les quantités maximales d'adsorption, les constantes et les coefficients de corrélations obtenues après linéarisation des isothermes sont regroupés dans le **tableau III. 12**.

L'isotherme caractéristique du processus obtenue montre une allure du type **L**, selon la littérature, montrant une grande affinité du VM vis-à-vis du charbon, suivie de la saturation des sites actifs et l'obtention d'un palier, caractéristique des matériaux poreux [**1, 20**]. L'isotherme de Langmuir permet de décrire parfaitement les données expérimentales avec des coefficients de détermination $R^2 > 0.99$ et un faible écart type. La constante R_L (0.0049 - 0.0066) est inférieure à l'unité, ce qui confirme une adsorption favorable du VM. Une diminution de la constante K_L de 1.0152 à 0.331 L/mg peut être due au gêne stérique des molécules empêchant d'atteindre les sites actifs en raison de la nature microporeuse du charbon.

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad \text{III.24}$$

Le modèle de Freundlich, Temkin et Elovich ont été également utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux. Le **tableau III. 12** montre que le tracé des courbes de linéarisation des modèles conduit à des coefficients de détermination variant de 0.840 à 0.992. Néanmoins, les quantités d'adsorption calculées sont relativement plus faibles, et le modèle d'Elovich présente l'écart le plus grand par rapport aux résultats expérimentaux. Le modèle de Freundlich est valable aux faibles concentrations contrairement à celui de Langmuir. Les fonctions erreurs (SSE) et le chi-carré (X^2) sont également utilisées pour confirmer la validité des modèles théoriques, notons que plus l'erreur est faible, plus le modèle est approprié.

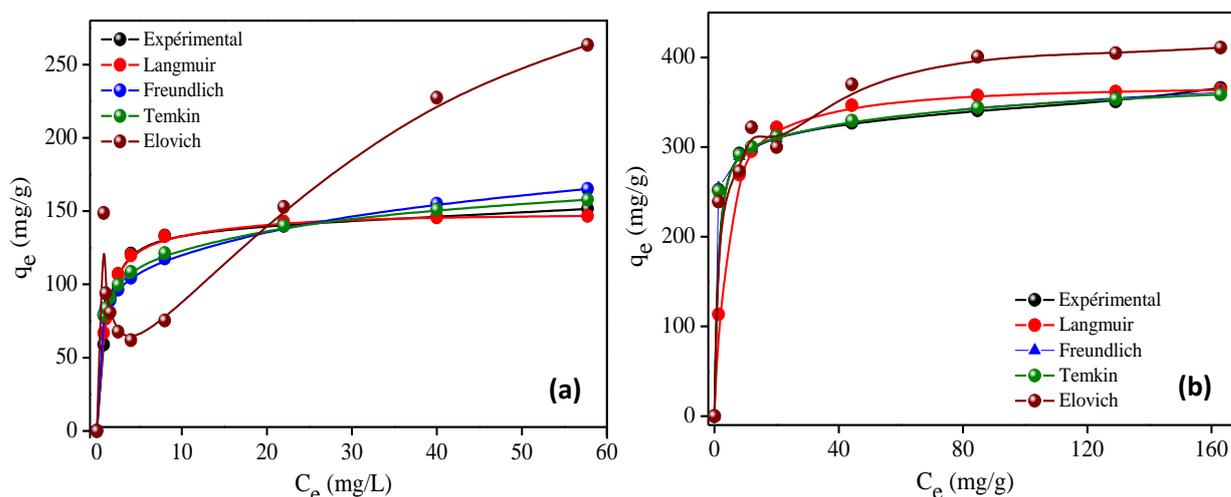


Figure III. 38 : Modélisation des isothermes d’adsorption à (a) T = 298 et (b) 318 K.

Les résultats obtenus indiquent que le modèle de Langmuir est celui qui représente le mieux les données expérimentales de l’adsorption du VM sur ACWS. De nombreuses études ont confirmé que l’équation de Langmuir est un choix efficace pour modéliser la sorption du VM [21, 22].

Tableau III. 12 : Paramètres des isothermes d’adsorption du VM.

Models	Langmuir	Freundlich	Temkin	Elovich
289 K	K_L : 1.0152 L/mg q_{max} : 149.25 mg/g	$1/n$: 0.0171 K_F : 136.1 mg/g	B_T : 18.493 A_T : 88.412 L/mg ΔQ : 20.09 kJ/mol	K_E : 78.188 L/mg q_{max} : 25.00 mg/g
R^2	0.999	0.849	0.904	0.846
SSE	0.125	2.151	7.125	12.251
χ^2	0.234	3.123	10.24	14.123
318 K	K_L : 0.331 L/mg q_{max} : 370.37 mg/g	$1/n$: 0.073 K_F : 248 mg/g	B_T : 22.387 A_T : $5.5 \cdot 10^4$ L/mg ΔQ : 43.771 kJ/mol	K_E : $22.77 \cdot 10^4$ L/mg q_{max} : 24.39 mg/g
R^2	0.998	0.992	0.988	0.988
SSE	1.021	3.123	12.124	16.235
χ^2	2.123	4.123	14.123	18.124

III.2.2.3 Aspect thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques du système étudié a été menée pour mieux comprendre le mécanisme d’adsorption, découvrir l’aspect énergétique des réactions mises en jeu et déterminer la nature d’adsorption (physique ou chimique). Les différents paramètres thermodynamiques enthalpie ΔH° , entropie ΔS° et enthalpie libre ΔG° ont été déterminés à partir des isothermes d’adsorption de Langmuir à trois températures différentes (298, 308 et 318 K) selon l’équation de Van’t Hoff suivante :

$$\ln K_o = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{III.25}$$

K_o est la constante d'équilibre apparente, déterminée à partir de la relation $K_o = \frac{q_e}{C_e} \times \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, où γ_1 et γ_2 sont les coefficients d'activité du colorant adsorbé et en solution à l'équilibre respectivement. Pour les solutions diluées, on a supposé que le rapport des coefficients d'activité soit proche de l'unité, en admettant que lorsque la concentration dans la solution approche de zéro, le coefficient d'activité tend vers l'unité $\lim_{C_e \rightarrow 0} \frac{q_e}{C_e} = K_o$.

L'enthalpie libre (ΔG°) du système est négative, indiquant une adsorption spontanée du vert de malachite, devient plus négative lorsque la température augmente, ce qui indique une adsorption de plus en plus favorable. D'autre part, l'enthalpie standard (ΔH°) est positive et les valeurs croissantes de la constante K_2 montrent la nature endothermique du processus. L'énergie d'activation ($E_a = 14,813$ kJ/mol) a été obtenue à partir de la courbe de Van't Hoff ($\ln K_2$, g/mg.min) en fonction de ($1/T$) (Fig. III. 39), dont les constantes de vitesses K_2 ont été déterminées expérimentalement par la modélisation des cinétiques d'adsorption à différentes températures par application avec des modèles cinétiques sous formes linéaires.

La variation positive de l'entropie (ΔS°) démontre le caractère aléatoire croissant à l'interface lors de l'adsorption, ce qui signifie qu'un échange structural ACWS/VM a eu lieu et qu'une forte affinité reflète une adsorption entropique [23, 24]. L'enthalpie du processus est de l'ordre de 18.547 kJ/mol, ce qui suggère une adsorption de nature physique.

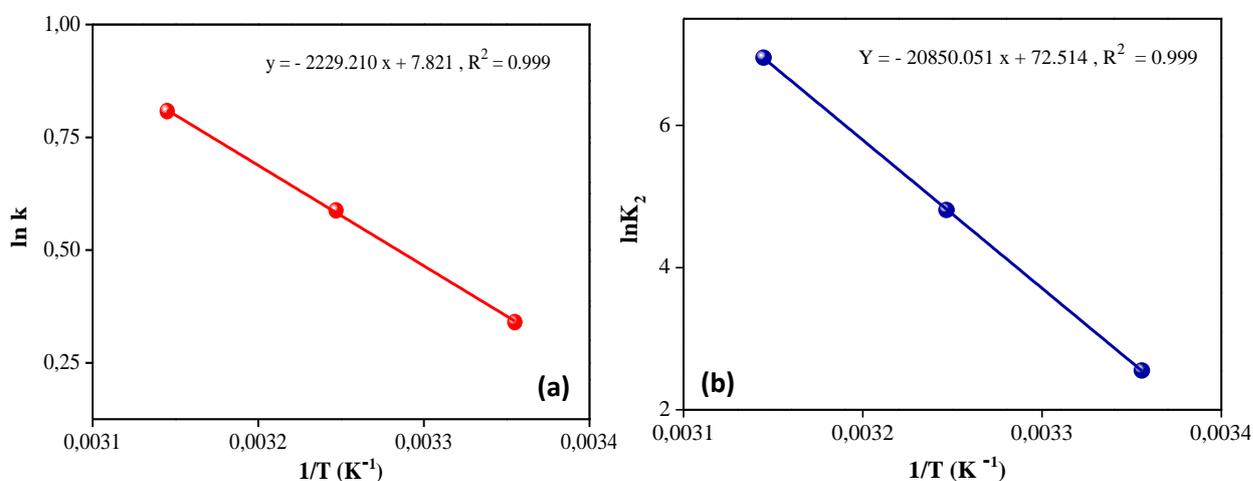


Figure III. 39 : Grandeurs thermodynamiques. (a) Enthalpie, entropie et enthalpie libre. (b) Energie d'activation du processus.

Tableau III. 13 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM.

T (K)	1/T (K ⁻¹)	Ln k _o	Ln K ₂ (g/mg.min)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol k)
298	0.003355	0.340	2.552	-0.823		
308	0.003247	0.588	4.812	-1.473	18.547	0.065
318	0.003145	0.808	6.953	-2.123		

III.2.2.4 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'un des moyens permettant d'étudier les changements d'état chimique et physique du matériau adsorbant du polluant au cours du temps. Elle est souvent contrôlée par une diffusion, par film, par les pores, ou par une combinaison des deux en fonction de l'hydrodynamique du système. Le taux d'adsorption est influencé par la résistance totale, qui est la somme des résistances des trois étapes d'adsorption, l'étape initiale rapide, la deuxième étape lente et la dernière étape attribuée à la saturation. Cette résistance totale dépend de divers facteurs, comprenant le type de polluant et d'adsorbant, leurs propriétés physicochimiques ainsi que les conditions opératoires du traitement [11].

III.2.2.3.1 *Modèle de Pseudo-Premier Ordre, Pseudo-Second Ordre et modèle d'Elovich*

Trois modèles cinétiques théoriques ont été utilisés pour étudier les cinétiques d'adsorption. Le modèle de *Pseudo-premier* et de *Pseudo-second ordre* sont les deux modèles les plus couramment appliqués dans les études d'adsorption en phase liquide.

Les constantes de vitesse de pseudo-premier et second ordre ont été déduites à partir des tracés des droites $\ln(q_e - q_t)$ et (t/q_t) en fonction du temps des modèles linéarisés (**Fig. III. 40**), avec des coefficients de détermination variant entre 0.972 et 0.998 et 0.844 et 0.994 respectivement, pour des concentrations allant de 30 à 150 mg/L. On remarque que le modèle de pseudo-premier ordre est approprié pour décrire la validité du modèle pour les concentrations C_0 élevées, tandis que le modèle de pseudo-second ordre est le mieux représentatif aux basses concentrations. Ainsi, l'augmentation de C_0 du colorant diminue la corrélation des données expérimentales pour le modèle pseudo-second ordre tandis qu'elle augmente au modèle de pseudo-premier ordre [28].

Les quantités d'adsorption obtenues (q_{ecal}) en appliquant le modèle de pseudo-premier ordre sont inférieures aux valeurs expérimentales (q_{ex}), en particulier pour les faibles concentrations. En revanche, les quantités obtenues par le modèle de pseudo-second ordre sont en parfaite corrélation avec les valeurs expérimentales, ceci est confirmé par le calcul d'erreurs statistiques présenté dans le tableau regroupant les constantes des modèles cinétiques.

Le *modèle d'Elovich*, qui décrit la chimisorption sur une surface hétérogène, présente des corrélations remarquables avec des coefficients de détermination R^2 variant de 0.950 à 0.972 (**tableau III. 14**).

L'examen précieux des résultats obtenus révèle que la cinétique d'adsorption est prédominée par le modèle de pseudo-second ordre [29].

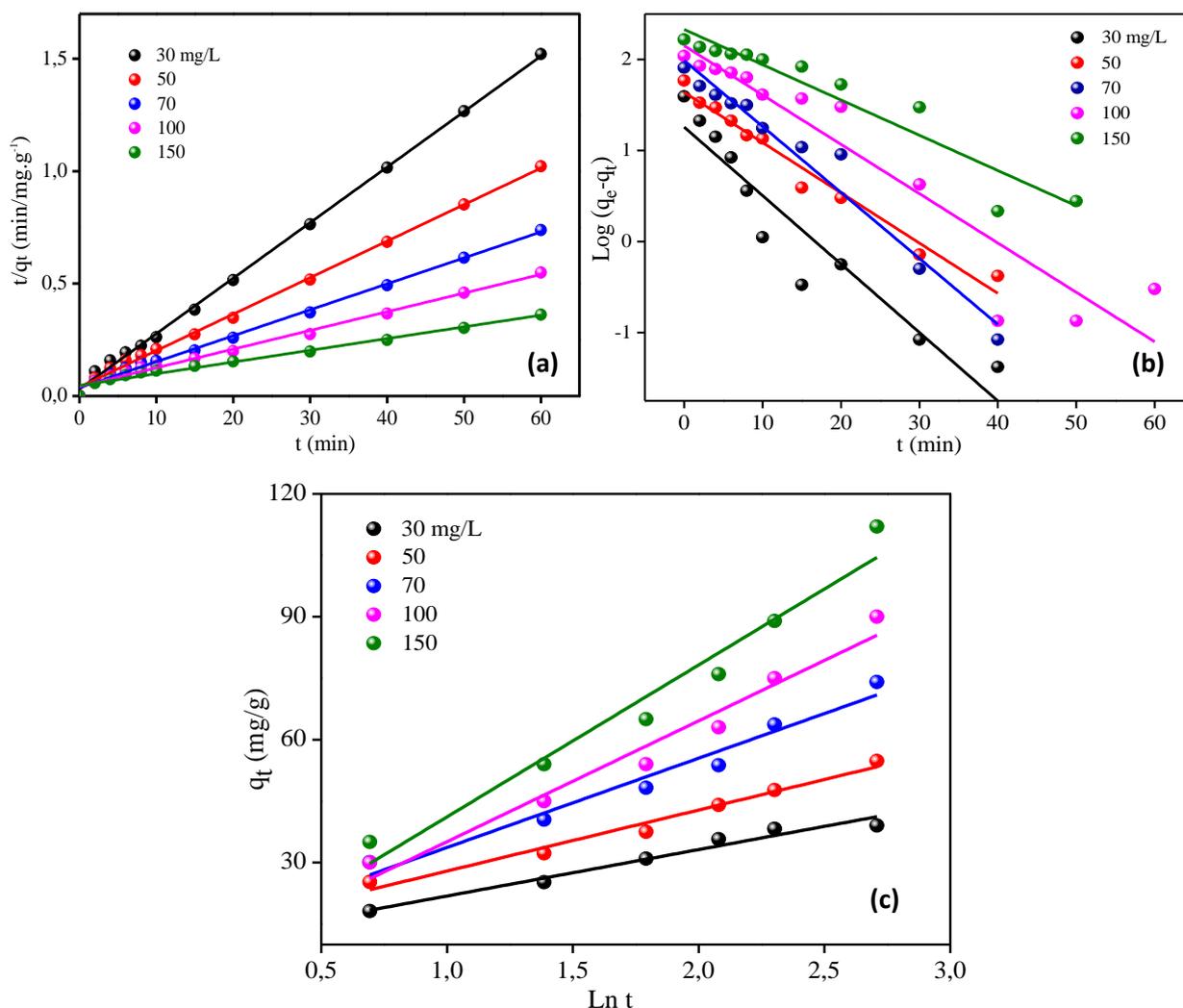


Figure III. 40 : Modélisation des cinétiques d'adsorption par des modèles : (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre et (c) le modèle d'Elovich.

III.2.2.3.2 Diffusion intra-particulaire

La cinétique d'adsorption peut être contrôlée par une diffusion par film ou par pores. Cependant, lorsque la vitesse d'agitation est suffisante, les molécules sont facilement transférées vers la surface interne de l'adsorbant, ce qui fait que la diffusion dans les macropores vers les micropores sera l'étape limitante du processus d'adsorption.

Le **figure III. 41** montre deux segments de droite, dont le taux de diffusion intra-particule exprimé par la constante K_{in} (mg/g.min^{1/2}) augmentant avec C_0 . Cette augmentation est une caractéristique de la vitesse d'adsorption dans la région où se produit la diffusion. La faible énergie d'activation ($E_a = 14,813$ kJ/mol), le coefficient de diffusion D_s proche de zéro et le changement de concentration d'adsorbant près de la surface du charbon indiquent l'implication de la diffusion intra-particulaire [30] dans le processus. Les segments de droites ne passent pas par l'origine, et ce comportement peut s'expliquer par l'effet concurrent de la couche limite qui influe la cinétique aux instants initiaux [31]. L'analyse globale des résultats révèle que le mécanisme d'adsorption est complexe, et que la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le

mécanisme, mais elle ne peut être considérée comme le seul facteur limitant l'adsorption du VM sur ACWS (tableau III. 14).

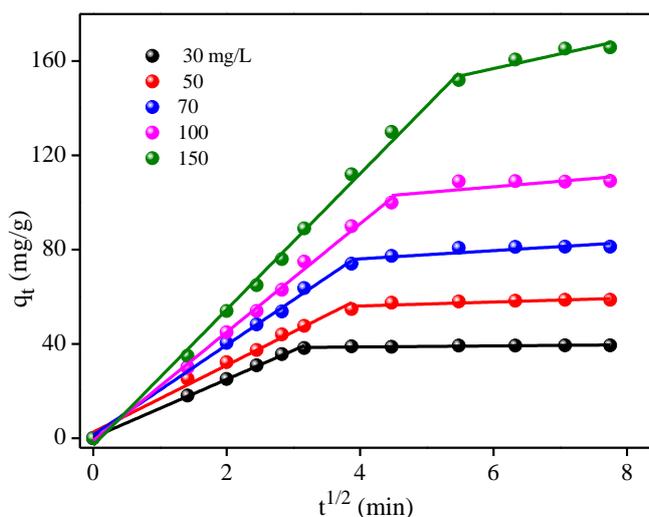


Figure III. 41 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire.

Tableau III. 14 : Paramètres des modèles cinétiques.

Pseudo-Second Ordre						Pseudo-Premier Ordre			
Co (mg/l)	q _{ex} (mg/g)	q _{cal} (mg/g)	R ²	Δq/q (%)	K ₂ (g/mg.min)	q _{cal} (mg/g)	R ²	Δq/q (%)	K ₁ (min ⁻¹)
30	39.443	40.502	0.998	6.38	0.0199	11.456	0.844	244.29	0.1913
50	58.723	61.576	0.996	5.6	0.0066	40.049	0.936	46.62	0.1298
70	81.274	86.580	0.994	10.89	0.0035	89.242	0.994	8.92	0.1704
100	109.170	120.337	0.988	24.39	0.0016	115.982	0.874	5.87	0.1486
150	165.834	191.939	0.972	31.25	0.0005	204.598	0.948	18.94	0.1040

Elovich					Diffusion intra-particulaire		
Co (mg/l)	R ²	1/β (g/mg) ⁻¹	α (mg/g.min)	K _{in} mg/g.min ^{1/2}	R ²	C (mg/g)	D _s cm ² /s
30	0.958	11.328	28.679	12.304	0.997	0.4031	
50	0.972	14.902	35.733	14.179	0.985	2.6465	
70	0.956	21.800	37.613	19.121	0.995	1.3674	1.102
100	0.958	29.506	35.667	23.000	0.996	-0.9495	10 ⁻⁹
150	0.950	37.087	41.400	28.818	0.995	-2.9938	

Δq/q (%) représente l'erreur relative.

III.2.2.5 Mécanisme d'adsorption

Après avoir effectué une série de caractérisation du charbon utilisé comprenant la détermination des paramètres texturales, physico-chimiques ainsi que l'étude paramétrique et thermodynamique pour l'adsorption du polluant sur le charbon actif, nous avons pu rassembler le maximum d'interprétations pour proposer le mécanisme probable ayant lieu lors de ce processus.

L'analyse infrarouge a permis de confirmer les interactions produites lors de l'adsorption en identifiant de nouvelles liaisons caractérisant les groupements fonctionnels du colorant. En effet, de nouvelles bandes d'absorption propres aux groupes C=C, C-O et N-H ont été observées. Le déplacement de certaines bandes après adsorption a confirmé également l'existence d'interactions entre les molécules de VM et la surface du charbon à travers la formation de liaisons hydrogènes entre les atomes donneurs du (VM) et les groupements accepteurs à la surface du charbon actif. Les bandes caractéristiques des groupements aromatiques C=C et C-O ont également été décalées, traduisant la présence d'interactions hydrophobes de type π - π manifestées entre les électrons π du cycle aromatique (VM) et les groupements accepteurs sur la surface ainsi que de fortes interactions de type n- π grâce aux groupements oxygène (**Fig. III. 42**).

L'efficacité de l'ACWS obtenue pour cette étude a été comparée à d'autres adsorbants rapportés dans la littérature [32-35]. La capacité maximale d'absorption obtenue confirme l'efficacité de la préparation du charbon et le développement de sa porosité, en conséquence, son implication dans le domaine des traitements des effluents attire l'attention des prochains travaux.

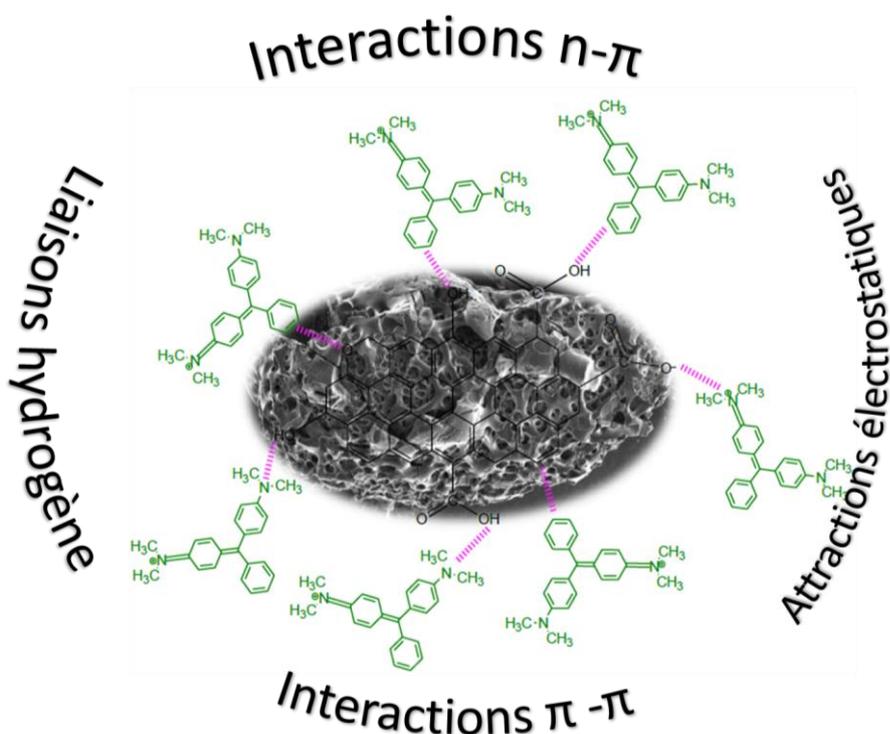


Figure III. 42 : Mécanisme probable pour l'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon préparé.

III.2.2.6 Régénération du charbon

III.2.2.5.2 Régénération par voie chimique

La désorption chimique du vert de malachite pourrait être expliquée en se basant sur les notions de polarité et de solubilité. Les interactions entre les molécules du VM adsorbées à la surface du charbon et le solvant assurent une bonne rétention avec ce dernier, ce qui facilite l'éluion du polluant. Le choix d'un solvant polaire miscible à l'eau, grâce à son caractère hydrophile, renforce la désorption du colorant [20]. Il a été reporté que le poids moléculaire du solvant a un impact significatif sur la régénération des adsorbants, dont une petite molécule est plus susceptible d'accéder rapidement aux micropores [33].

Les résultats montrent que l'utilisation des alcools n'était pas efficace pour la désorption du colorant, dont seuls 4,9 et 5 % ont été désorbés en utilisant de l'éthanol et du méthanol purs, respectivement. Il est à noter que des tests avec HCl et NaOH ont été également effectués à différentes concentrations, cependant ils n'ont montré aucun effet de désorption du colorant. En revanche, avec l'utilisation de l'acide acétique, la désorption est passée de 0,5 % pour 1 M à 94 % pour 10 M (Fig. III. 43). Trois cycles de désorption ont été réalisés, donnant des taux de 94, 91 et 89 %, respectivement. Cette efficacité est due à la nature organique et acide du solvant, qui confère au colorant une bonne solubilité. Cela indique que la concentration en solvant doit être plus faible lorsque le charbon est chargé avec des concentrations inférieures de VM (150 mg/L). Pour certains adsorbants, la régénération thermique s'est avérée plus efficace que la régénération chimique [6]. D'autres études ont démontré l'efficacité des solvants organiques [34, 35] et inorganiques comme l'hydroxyde de potassium pour la régénération du VM [9].

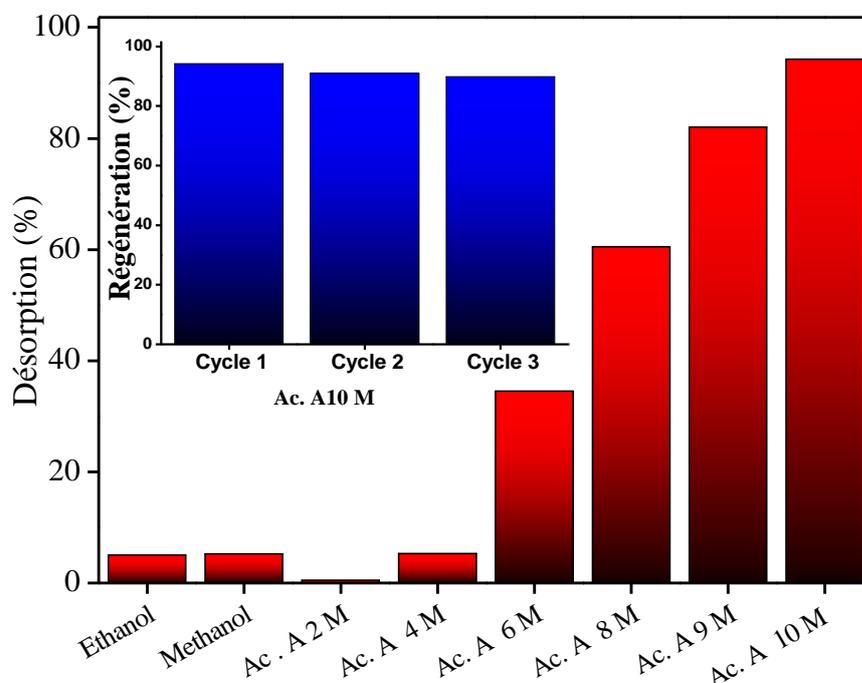


Figure III. 43 : Régénération du charbon par voie chimique. Ac. A : Acide acétique

III.2.2.5.3 Régénération par voie solaire

L'objectif du couplage des deux processus, adsorption et photocatalyse, est de combiner leurs avantages tout en limitant les inconvénients. Les catalyseurs STO et BTO, précédemment étudiés, ont été utilisés pour la régénération du charbon par irradiation solaire. Les performances des combinaisons utilisées ont été évaluées à travers la capacité d'adsorption et le taux de dégradation lors de leur réutilisation. Un test sans charbon actif a été réalisé pour démontrer le pouvoir oxydant des catalyseurs. Les résultats de la **figure III. 44** révèlent des taux de dégradation de 96.88 et 91.22 % pour STO et BTO, respectivement. L'effet synergétique de l'élimination du VM à travers les combinaisons ACWS/STO et ACWS/BTO a été illustré par les spectres UV-Visibles (voir **Annexe**). Le colorant est moins stable en milieu basique, à cause de son caractère cationique, ainsi la combinaison des catalyseurs avec le charbon de $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4$ est bénéfique dans ce cas pour donner des résultats plus fiables par analyse spectrophotométrique.

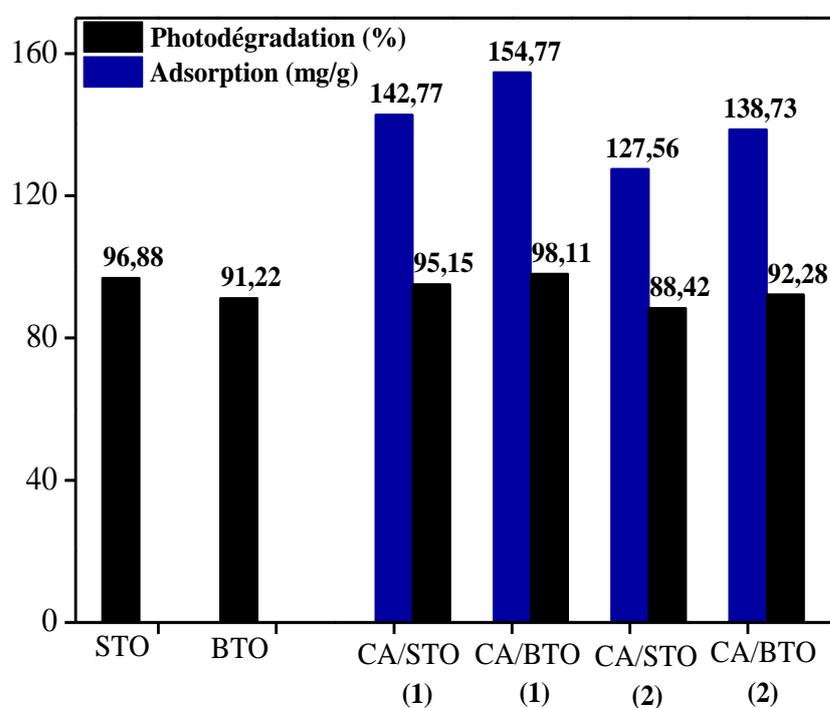


Figure III. 44 : Résultats de régénération par photo-oxydation, $t = 10$ heures.
(1) Cycle 1, (2) Cycle 2.

En outre, il convient de souligner que le système a maintenu ses performances après deux cycles d'utilisation. Une baisse d'environ 16 et 15 mg/g pour l'adsorption du VM est observée pour la combinaison ACWS/STO et ACWS/BTO, respectivement. De plus, les taux de dégradation ont également diminué d'environ 6 et 4 % pour les mêmes combinaisons en passant du premier au deuxième cycle. Ce résultat montre que le système peut être utilisé pour d'autres cycles sans altérer significativement ses performances.

Le mécanisme proposé pour la régénération du charbon par voie oxydante est présenté dans le schéma de la **figure III. 45**, dont la dégradation du VM peut être effectuée grâce aux radicaux $O_2^{\bullet-}$ et/ou $\bullet OH$ photogénérés connus pour être très réactifs.

La régénération des adsorbants par photocatalyse hétérogène est préférable du fait de sa faible consommation d'énergie et de la faible perte du charbon, permettant à la fois la dégradation de la phase adsorbée et celle restante en solution.

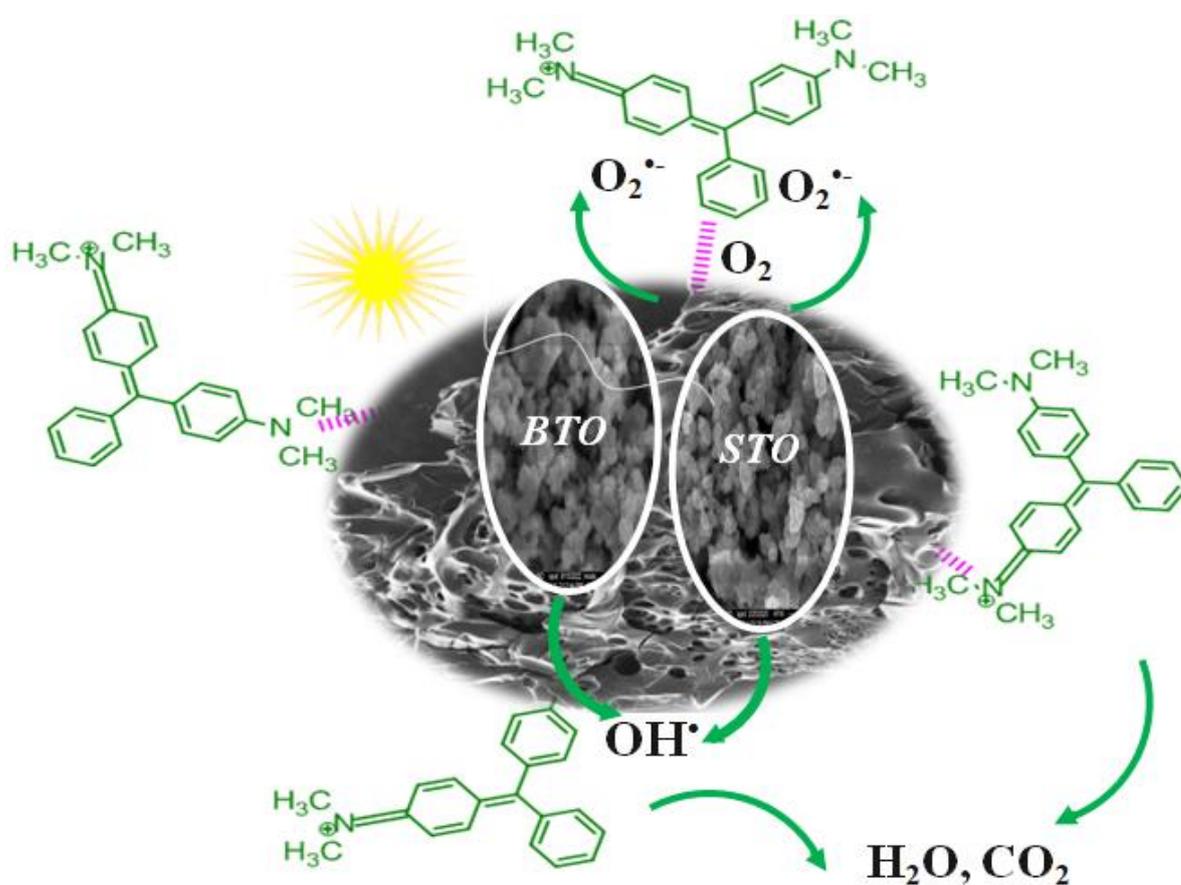


Figure III. 45 : Mécanisme proposé de la régénération des matériaux par voie oxydante.

Références bibliographiques

- [1] F. L. Conceição, P. J. M. Carrott, M. R. Carrott. New carbon materials with high porosity in the 1–7 nm range obtained by chemical activation with phosphoric acid of resorcinol–formaldehyde aerogels. *Carbon*. (2009). 47, 1874–1877.
- [2] A. El Nemr, R.M. Aboughaly, A. El Sikaily, M. S. Masoud, M. S. Ramadan, S. Ragab. Microporous-activated carbons of type I adsorption isotherm derived from sugarcane bagasse impregnated with zinc chloride. *Carbon Letters*. (2022) 32, 229–249.
- [3] A. G.M. Shoaib, A. El-Sikaily, A. El Nemr, A. E. D. A. Mohamed, A. A. Hassan. Testing the carbonization condition for high surface area preparation of activated carbon following type IV green alga *Ulva lactuca*. *Biomass Conversion and Biorefinery*. (2020) 12, 1–16.
- [4] N. A. M. Razali, R. MohdSohaimi, R. N. I. R. Othman, N. Abdullah, S. Z. N. Demon, L. Jasmani, W. M. Z. W. Yunus. W. M. H. W. Ya’acob, E. M. Salleh, M. N. N.,N. A. Halim. Comparative study on extraction of cellulose fiber from rice straw waste from chemo-mechanical and pulping method. *Polymers*. (2022) 14, 387.
- [5] L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, G. Sekaran. Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation. *Industrial & engineering chemistry research*. (2004) 43, 1832–1838.
- [6] F. Guo, X. Jiang, X. Li, X. Jia, S. Liang, L. Qian. Synthesis of MgO/Fe₃O₄ nanoparticles embedded activated carbon from biomass for high-efficient adsorption of malachite green. *Materials Chemistry and Physics*. (2020) 240, 122240.
- [7] F. Ntimugura, K. Wilson, R. Vinai, P. Walker. Effect of alkali-silica treatments of miscanthusfibres on chemical and micro-morphological modifications. *Cleaner Materials*. (2023) 8, 100182.
- [8] A. S. Eltaweil, H. A. Mohamed, E. M. Abd El-Monaem, G. M. El-Subruiti. Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms. *Advanced Powder Technology*. (2020) 31, 1253–1263.
- [9] M. Choudhary, R. Kumar, S. Neogi. Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu⁺² and Ni⁺² from water. *Journal of Hazardous Materials*. (2020) 392, 122441.
- [10] K. L. Tan and B. H. Hameed. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (2017)74, 25–48.
- [11] N. Boudechiche, M. Fares, S. Ouyahia, H. Yazid, M. Trari, Z. Sadaoui. Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones. *Microchemical Journal*. (2019) 146, 1010–1018.
- [12] G. Sharma, S. Sharma, A. Kumar, M. Naushad, B. Du, T. Ahamad, A. A. Ghfar, A. A. Alqadami, F. J. Stadler. Honeycomb structured activated carbon synthesized from *Pinus roxburghii* cone as effective bioadsorbent for toxic malachite green dye. *Journal of Water Process Engineering*. (2019) 32, 100931.
- [13] A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, A. F. Alkaim. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*. (2017) 10, 3381–3393.
- [14] G. K. Cheruiyot, W. C. Wanyonyi, J. J. Kiplimo, E. N. Maina. Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African*. (2019) 5, e00116.
- [15] C. A. Igwegbe, P. C. Onyechi, O. D. Onukwuli, I. C. Nwokedi. Adsorptive treatment of textile wastewater using activated carbon produced from *Mucuna pruriens* seed shells. *World Journal of Engineering and Technology*. (2015) 4, 21–37.

- [16] Z. Harrache, M. Abbas, T. Aksil, M. Trari. Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal*, (2019) 144, 180–189.
- [17] E. Rapo, S. Tonk. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption ; Desorption Studies : A Review of Results from the Last Five Years. *Molecules*. (2021) 26, 5419.
- [18] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*. (2007) 146, 194–203.
- [19] A. Larasati, G. D. Fowler, N. J. D Graham. Journal of Environmental Chemical Engineering Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (2021) 9, 105555.
- [20] M. Rajabi, S. Keihankhadiv, I. Tyagi, R. R. Karri, M. Chaudhary, N. M. Mubarak, S. Chaudhary, P. Kumar, P. Singh. Comparison and interpretation of isotherm models for the adsorption of dyes, proteins, antibiotics, pesticides and heavy metal ions on different nanomaterials and non-nano materials—a comprehensive review. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. (2023) 13, 43–65.
- [21] H.A. Ewais. Adsorption of Malachite Green Cationic Dye from Aqueous Media by Activated Carbon Modified by Nanosilver. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. (2022) 96, S113–S121.
- [22] G. Sarojini, S. V. Babu, N. Rajamohan, M. Rajasimman. Performance evaluation of polymer-marine biomass based bionanocomposite for the adsorptive removal of malachite green from synthetic wastewater. *Environmental research*. (2022) 204, 112132.
- [23] J. M. Jabar, Y. A. Odusote, Y. T. Ayinde, M. Yilmaz. African almond (*Terminalia catappa* L) leaves biochar prepared through pyrolysis using H_3PO_4 as chemical activator for sequestration of methylene blue dye. *Results in engineering*. (2022) 14, 100385.
- [24] C. Arora, P. Kumar, S. Soni, J. Mittal, A. Mittal, B. Singh. Efficient removal of malachite green dye from aqueous solution using curcuma caesia based activated carbon. *Desalination and Water Treatment*. (2020) 195, 341–352.
- [25] S. Azizian. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*. (2004) 276, 47–52.
- [26] T. J. Al-Musawi, S. M. A. Arghavan, E. Allahyari, F. S. Arghavan, A. Othmani, N. Nasseh. Adsorption of malachite green dye onto almond peel waste: a study focusing on application of the ANN approach for optimization of the effect of environmental parameters. *Biomass Convers. Biorefinery*. (2022), 13, 12073–12084.
- [27] F. C. Wu, R. L. Tseng, and R. S. Juang. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*. (2009) 153, 1–8.
- [28] X. Cui, D. Gai, B. Zhu, T. Wu, J. Zhang, P. Zhao. Study on the formation mechanism of hydrothermal prefabricated activated carbon and its adsorption capacity for malachite green. *Colloid and Polymer Science*. (2022) 300, 973–988.
- [29] S. H. Tang, M. A. A. Zaini. Microporous activated carbon prepared from yarn processing sludge via composite chemical activation for excellent adsorptive removal of malachite green. *Surfaces and Interfaces*. (2021) 22, 100832.
- [30] R. S. Piriya, R. M. Jayabalakrishnan, M. Maheswari, K. Boomiraj, S. Oumabady. Comparative adsorption study of malachite green dye on acid-activated carbon. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. (2023) 103, 16–30.
- [31] H. Mahadevan, P.V.M. Nimina, K.A. Krishnan. An environmental green approach for the effective removal of malachite green from estuarine waters using *Pistacia vera* L. shell-based active carbon. *Sustainable Water Resources Management*. (2022) 8, 38.
- [32] J. Zhang, Y. Zhao, S. Wu, G. Jia, X. Cui, P. Zhao, Y. Li. Enhanced adsorption of malachite green on hydroxyl functionalized coal: Behaviors and mechanisms. *Process Safety and Environmental Protection*. (2022) 163, 48–57.

[33] R. J. Martin, W. J. Ng. Chemical regeneration of exhausted activated carbon—I. Water research. (1984) 18, 59–73.

[34] P. Arabkhani, A. Asfaram. Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal. Journal of Hazardous Materials. (2020) 384, 121394.

[35] F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa. Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies. Desalination and Water Treatment. (2016) 57, 14609–14621.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail consiste à développer des catalyseurs semi-conducteurs de type Pérovskite, $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ et $\text{BaTiO}_{3-\delta}$, et d'élaborer un charbon actif à partir d'un déchet alimentaire, à savoir les coquilles de noix, ceci possède un double aspect : d'une part l'élimination de déchet du milieu naturel pour la préservation de l'environnement et d'autre part sa valorisation dans le domaine de dépollution des eaux contaminées par des colorants toxiques.

La connaissance des propriétés physico-chimiques, optiques, structurales, électriques et électrochimiques des matériaux a été atteinte à travers l'utilisation de différentes techniques de caractérisation.

L'analyse thermique (ATG/DSC) a permis de déterminer les températures de synthèse appropriées, ainsi que le domaine de stabilité des matériaux.

La diffraction des rayons X sur poudres a révélé la présence de phases pures des semi-conducteurs, avec une maille cristallographique cubique pour STO et tétragonale pour BTO, et une structure amorphe pour le charbon élaboré (ACWS). L'analyse ATR a confirmé la formation des SCs à partir des liaisons Ti-O, Sr-O, Ba-O, ainsi que la fonctionnalisation du charbon après activation.

L'analyse texturale par (BET) a fourni des surfaces spécifiques de 5 et 3 m^2/g pour STO et BTO, respectivement. Le charbon élaboré a montré une surface spécifique importante de 2241 m^2/g comparable aux charbons actifs commerciaux et une isotherme de type IV avec une hystérésis H4, due au caractère méso/microporeux de diamètre ~ 7 nm. La microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) a permis de visualiser la morphologie et la composition chimique des matériaux.

La caractérisation par spectroscopie UV-Visible en mode réflectance diffuse a permis d'obtenir les transitions optiques directe et indirecte de 3.34 eV et 3.22 eV pour BTO et STO, respectivement. Les mesures de la conductivité électrique des catalyseurs ont montré un caractère semi-conducteur non dégénéré, avec des énergies d'activation de 0.27 eV pour STO 0.33 eV pour BTO. Le mécanisme de conduction est assuré par petits polarons, entre les valences mixtes $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, résultant de l'écart à la stœchiométrie causé par les lacunes d'oxygène.

Les mesures électrochimiques et photo-électrochimiques ont permis de déterminer les potentiels de bandes plates et de confirmer la semi-conductivité de type *N* à travers l'enregistrement des courants anodiques.

La deuxième partie des résultats s'est concentrée sur une étude détaillée des variables expérimentales des deux types de matériaux, visant à déterminer les conditions optimales de l'élimination des colorants.

L'étude de la photo-oxydation du Rouge Congo par les catalyseurs a conduit aux résultats suivants : une dose de 0.8 g/L pour STO et de 0.6 g/L pour BTO, une concentration initiale du polluant de 10 mg/L, un pH de 7 et l'utilisation de la lumière solaire pour l'irradiation, entraînant un abattement de 97 et 91 % pour STO et BTO, respectivement. La cinétique de dégradation obéit au modèle de Langmuir-Hinshelwood. L'effet concurrent des anions sur les propriétés d'adsorption des semi-conducteurs a été étudié. L'effet d'injection, sous lumière visible, des électrons de la LUMO-RC vers la BC des semi-conducteurs a été confirmé par les mesures photo-électrochimiques. Une étude des capteurs d'espèces réactives a permis de proposer des mécanismes de dégradation du colorant. La régénération des catalyseurs pour quatre cycles sous irradiation solaire a révélé leur stabilité et performance.

L'élimination optimale du Vert de Malachite par le charbon actif élaboré (ACWS) a été obtenue dans les conditions suivantes : un pH de 6, une concentration initiale de 150 mg/L en VM, une dose de 0.8 g/L, une vitesse d'agitation de 400 tr/min et une température de 318 K. La cinétique d'adsorption a révélé qu'un temps de contact de 60 min était optimal, avec un profil d'adsorption se déroulant en deux étapes, une étape initiale rapide suivie d'un équilibre plus lent.

La cinétique d'adsorption obéit au modèle de pseudo-second ordre, qui repose sur l'hypothèse que la chimisorption est l'étape cinétiquement limitante, où les ions MG sont chimiquement liés à la surface et tendent à maximiser leur coordination en trouvant des sites appropriés. Les données d'adsorption à l'équilibre ont démontré que le modèle de Langmuir présente une meilleure corrélation, avec une adsorption homogène du colorant sur les sites de sorption en monocouche ($q_{\max} = 370,37$ mg/g à 313 K).

Les isothermes d'adsorption à différentes températures ont permis de déterminer les paramètres thermodynamiques. Les valeurs négatives de l'énergie libre ($\Delta G^{\circ} = -0,823$ à $-2,123$ kJ/mol) et positives de l'enthalpie ($\Delta H^{\circ} = 18,547$ kJ/mol) indiquent la nature spontanée et endothermique du processus, tandis que l'entropie ($\Delta S^{\circ} = 0,064$ kJ/mol.K) démontre le caractère aléatoire d'occupation des sites lors de l'adsorption, avec une énergie d'activation (E_a) de 14,813 kJ/mol.

La capacité d'adsorption élevée et l'équilibre rapide suggèrent que le charbon élaboré est un adsorbant prometteur dans le domaine du traitement des eaux. L'étude de la régénération chimique et oxydante du charbon a révélé une efficacité remarquable de ces processus. Les résultats obtenus en utilisant la régénération par voix solaire confirment une fois de plus les performances des catalyseurs synthétisés dans le cadre de cette recherche.

Perspectives

Les travaux de thèse réalisés pourraient être valorisés et poursuivis dans diverses directions prometteuses, offrant ainsi la possibilité de relever des défis environnementaux majeurs et d'apporter des solutions innovantes dans le domaine de la dépollution des eaux, notamment :

- ✓ Faire des tests d'adsorption d'autres colorants anioniques, cationiques et métaux lourds sur le charbon actif élaboré.
- ✓ La réalisation des tests d'adsorption en mode colonne (flux continu).
- ✓ Possibilité d'essais à l'échelle industrielle (station d'épuration).
- ✓ La synthèse des hétérojonctions visant à augmenter l'absorption dans le spectre solaire, ainsi que le développement des matériaux hybrides Semi-conducteur/Charbon actif.
- ✓ La photo-réduction des métaux lourds, la dégradation des antibiotiques ainsi que la détection électrochimique des polluants organiques et inorganiques.
- ✓ Élaboration d'un plan d'expérience pour l'étude paramétrique des paramètres influant sur la capacité d'adsorption pour un gain de temps et de produits afin de tester toute la série des métaux lourds et des colorants les plus utilisés.
- ✓ Participation à des projets socio-économiques et partenariats, collaborations inter-laboratoires.
- ✓ Encadrement de master, doctorants et développement de cette activité au sein du laboratoire de chimie appliquée et matériaux nouvellement créé.
- ✓ Participation à des manifestations scientifiques nationales et internationales et production de publications dans des journaux renommés.

Annexes

I. Caractérisation

- **Analyse DRX de TiO₂**

La synthèse des catalyseurs a été effectuée en utilisant le dioxyde de Titane (TiO₂) de structure Anatase décrite dans la fiche JCPDS N° 84-1285.

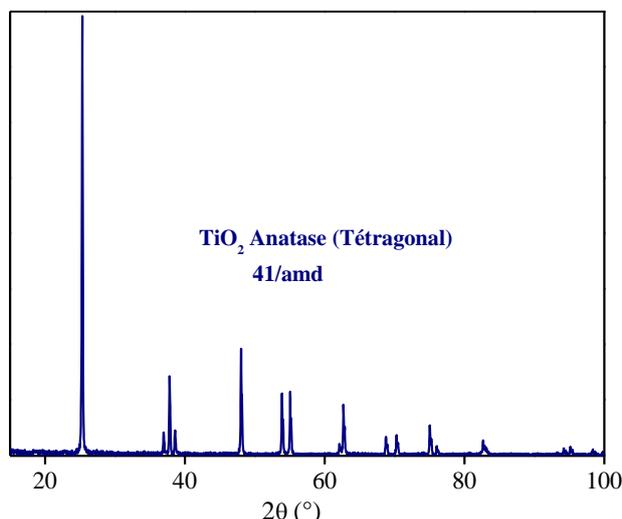


Figure 1 : Spectre DRX de TiO₂.

Tableau 1 : Paramètres texturaux de TiO₂ obtenus par l'analyse DRX.

Paramètres de maille (nm)	Groupe Spatial	Taille des Crystallites <i>D</i> (nm)	ρ_{DRX} (g cm ⁻³)
$a = 3.7872$			
$c = 9.5033$	41/amd	49	3.895

- **Spectroscopie photoélectronique (XPS)**

La *Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)* a été réalisée à l'aide d'un spectromètre (**Thermo Scientific Instrument, K-ALPHA⁺**). Les spectres obtenus pour SrTiO_{3- δ} sont exprimés par l'intensité des électrons éjectés en fonction des énergies de liaison, dans une gamme allant de 0 à 1050 eV, en utilisant le carbone comme référence. Le spectre total (**Fig. 2a**) confirme la présence des éléments Sr, Ti et O. Le spectre oxygène O1s (**Fig. 2b**) est déconvolué en deux pics caractéristiques, situés à 529,18 et 531,07 eV, respectivement attribués à l'oxygène et aux lacunes d'oxygène [1]. Les énergies de liaison obtenues à 458,18 et 463,65 eV (**Fig. 2c**) correspondent respectivement à Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} de Ti⁴⁺. Les dédoublements spin-orbite des pics Sr : 3d en 3d_{5/2} et 3d_{3/2} de Sr²⁺, sont observés respectivement à 132,58 et 134,37 eV (**Fig. 2d**)[2]. L'impureté C1s, avec une énergie de liaison à 284,82 eV, est attribuée à la présence de CO₂ adsorbé à surface et/ou à l'étalonnage par le carbone [2].

[1] Y. Zhao, Y. Guo, J. Li, P. Li, Efficient hydrogen evolution with ZnO/SrTiO₃ S-scheme heterojunction photocatalyst sensitized by EosinY, *Int. J. Hydrogen Energy* (2021) 46 18922–18935.

[2] C.P.P. Wong, C.W. Lai, K.M. Lee, G.T. Pan, K.B. Chong, M.R. Johan, J.C. Juan, T.C.K. Yang, A high-capacity of oxygen induced SrTiO₃ cathode material for rechargeable Alkaline Zinc battery, *Mater. Sci. Semicond. Process* 130 (2021) 105802.

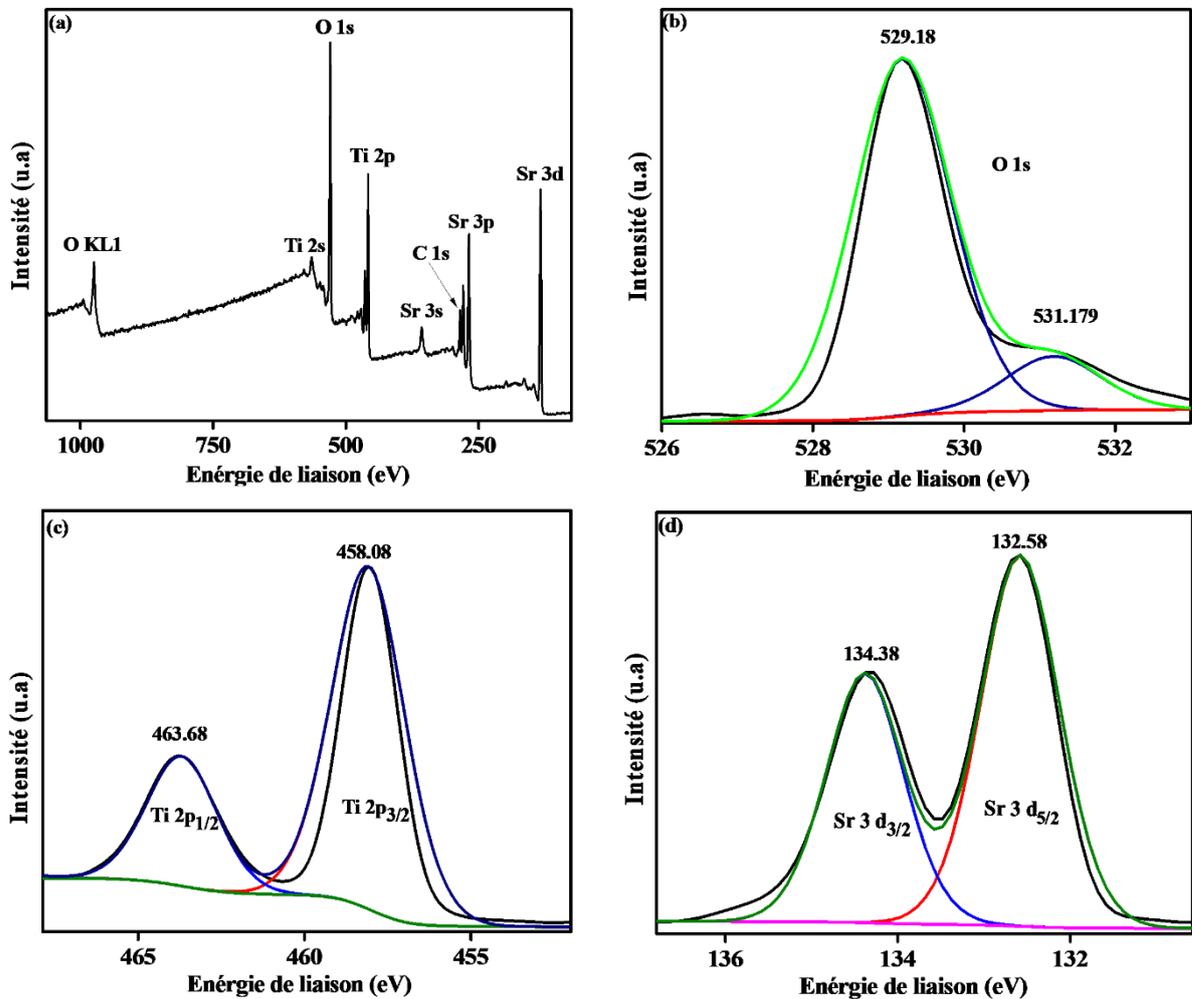


Figure 2 : Spectre XPS de STO. (a) Spectre total, (b) Oxygène, (c) Titane et (d) Strontium.

- **Transition optique indirecte (STO)**

La nature de la transition indirecte du catalyseur STO a été prouvée en appliquant la relation suivante :

$$(\alpha h \nu)^n = A (h \nu - E_g) \Rightarrow \ln (\alpha h \nu)^n = m \ln (\alpha h \nu) = A' + \ln (h \nu - E_g)$$

$$\ln (\alpha h \nu) = A'' + 1/n \ln (h \nu - E_g)$$

D'où : la pente = 1/n et l'ordonnée à l'origine = A''.

La pente obtenue à partir de la courbe (Fig. 3) est égale à 2,00 donc, le facteur n = 0,5 d'où, SrTiO_{3-δ} est un semi-conducteur de gap indirect.

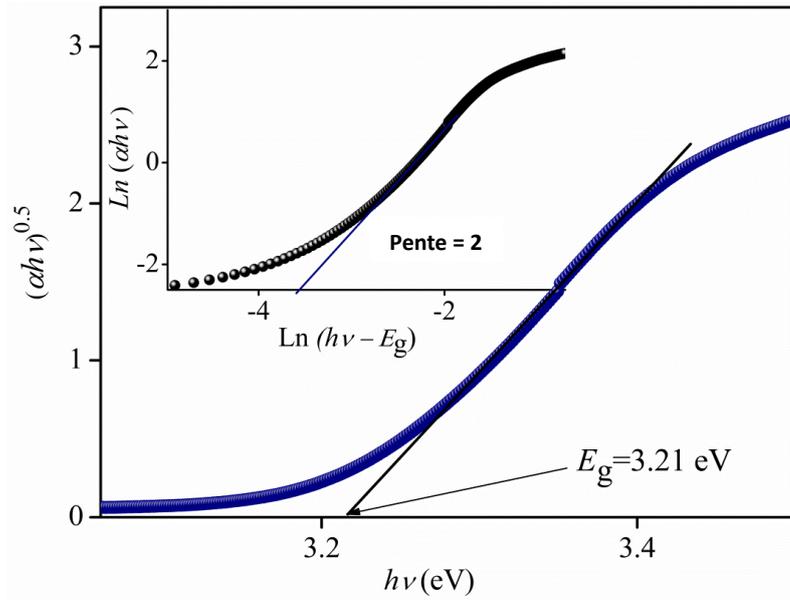


Figure 3 : Transition indirecte de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$. Insert : $\text{Ln}(\alpha_\lambda h\nu)$ vs $\text{Ln}(h\nu - E_g)$.

- **Images MEB**

La figure suivante illustre des images supplémentaires du charbon élaboré avant et après adsorption du colorant.

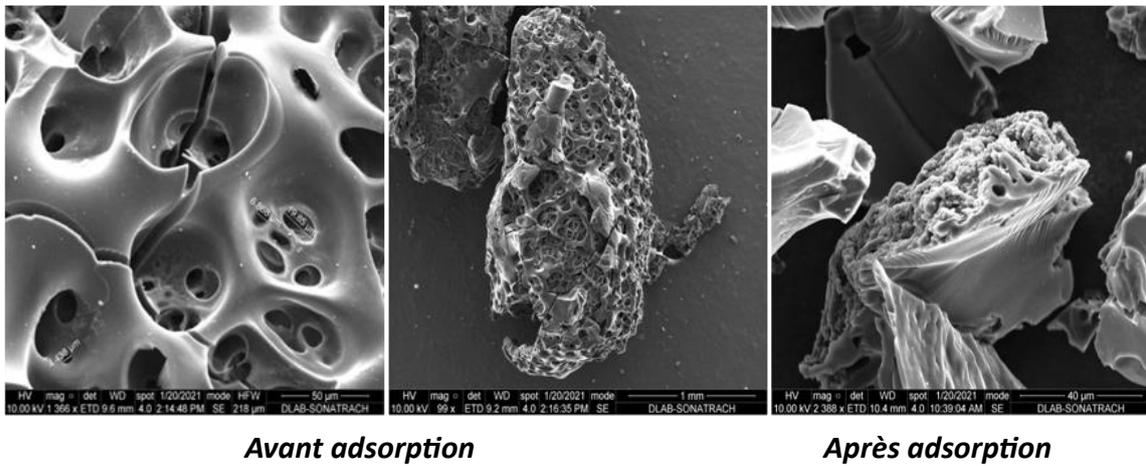


Figure 4 : Images MEB avant et après adsorption

- **Fluorescence X**

Le spectromètre **Horiba** a été utilisé pour identifier les éléments composant le charbon actif par *Fluorescence X (XRF)*, dont la composition est donnée sous forme d'oxydes.

Tableau 2 : Résultat de la Fluorescence X du charbon préparé.

Élément chimique	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	NiO	CuO	TiO ₂	ZnO
(%)	0.24	0.05	<0,01	0.02	0.01	<0,01	<0,001	0.0014	<0,01	0.02
Élément chimique	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	PbO	BaO	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
(%)	<0,01	<0,01	0.10	0.05	<0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01

Notes :

- L'analyse de ces échantillons est purement semi quantitative et elle est réalisée sur pastille de l'échantillon naturel.
 - La concentration du Chlore (Cl) portée sur le tableau des résultats d'analyse ne rentre pas dans le calcul total de la somme vu qu'elle est déjà incluse dans la perte au feu (PAF).
- Microscopie électronique à balayage

- **Courbes de Tafel**

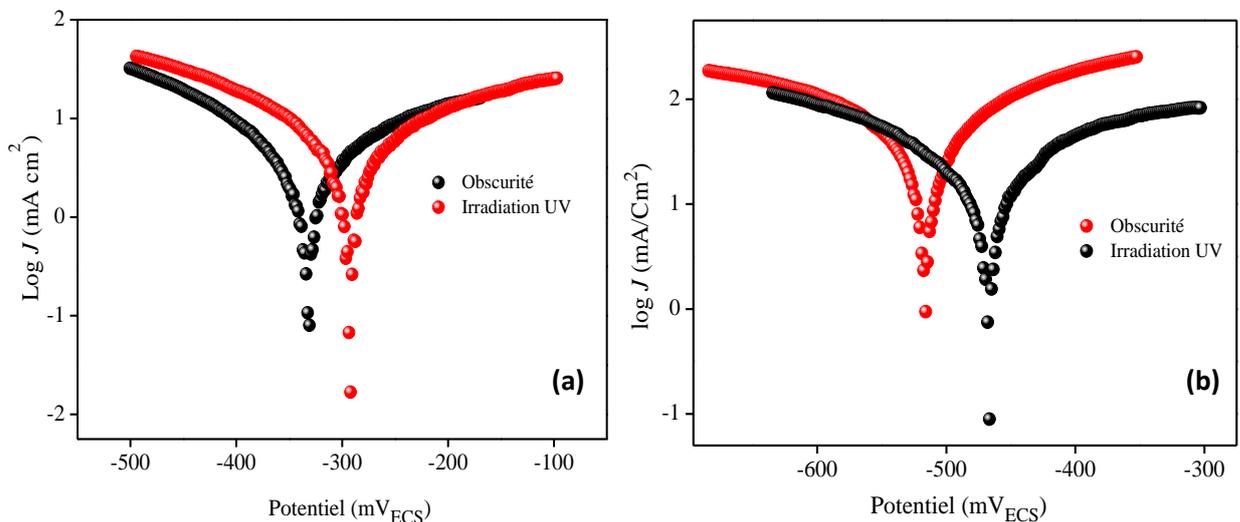


Figure 5 : Courbes de polarisation de : (a) STO/ Na₂SO₄ et (b) BTO/ Na₂SO₄ (10⁻¹ M) par la méthode de tafel dans l'obscurité et sous lumière UV.

II. Application

Les courbes d'étalonnages ont été tracées dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert à un pH de 7 pour le Rouge Congo et un pH de 6 pour le Vert de malachite, comme illustré dans la figure suivante :

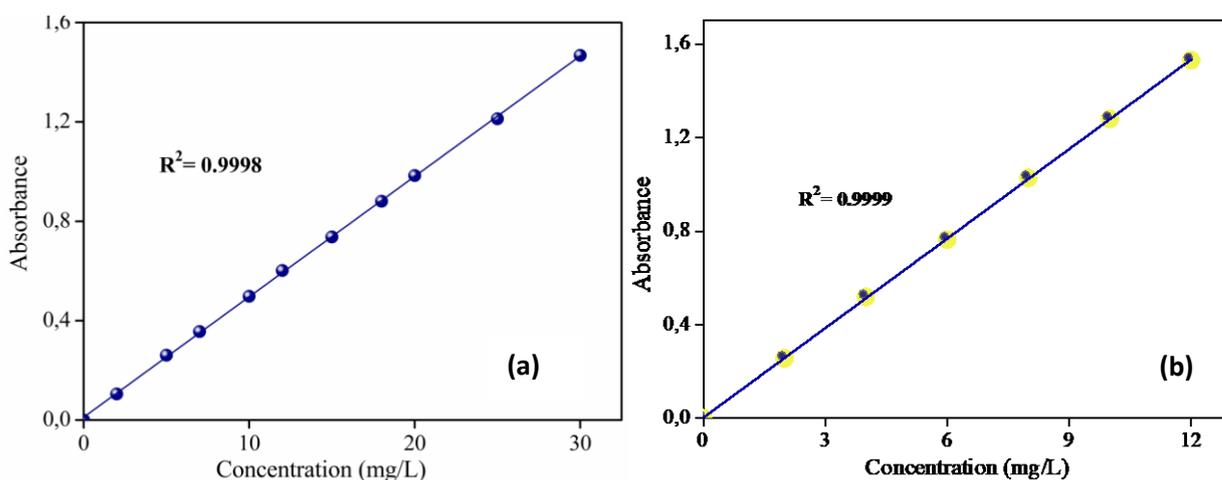


Figure 6 : Courbes d'étalonnages des colorants étudiés, (a) Rouge Congo, (b) Vert de Malachite.

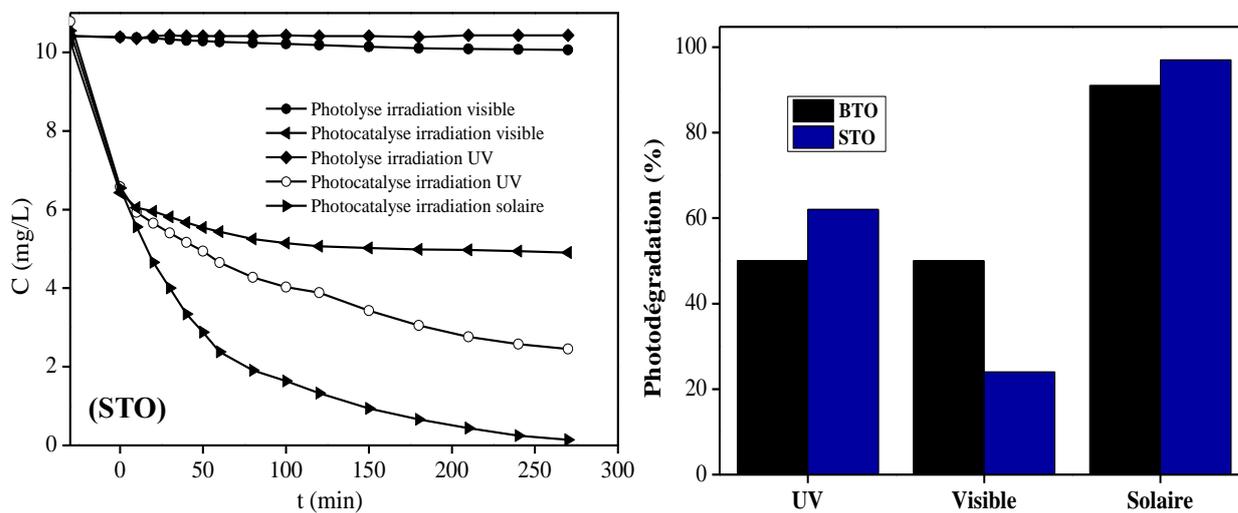


Figure 7 : Effet de la source de lumière sur la photodégradation du RC.

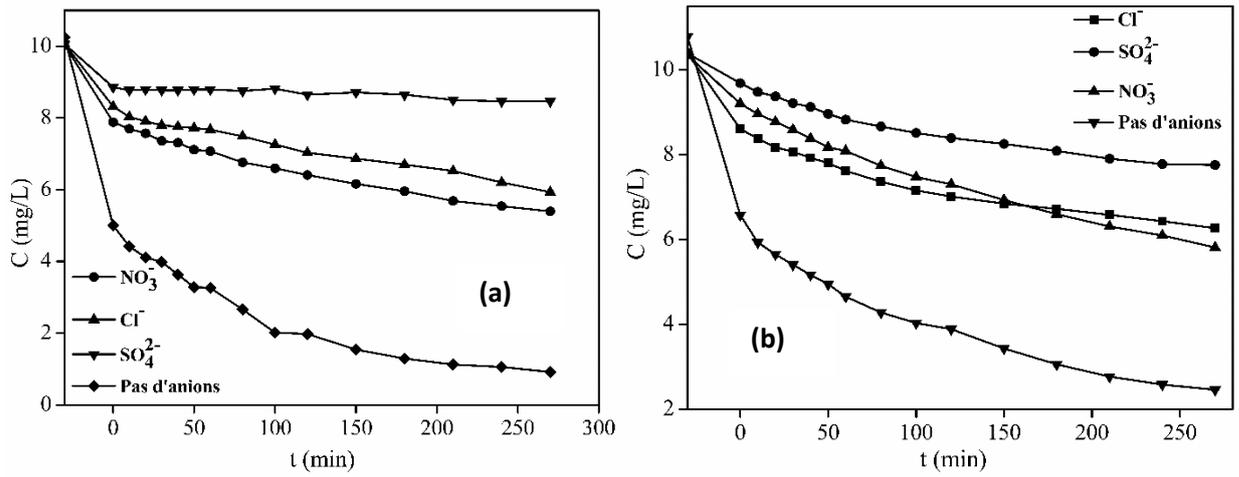


Figure 8 : Effet d'anions sur la photodégradation sous lumière UV du Rouge Congo par : (a) STO, (b) BTO.

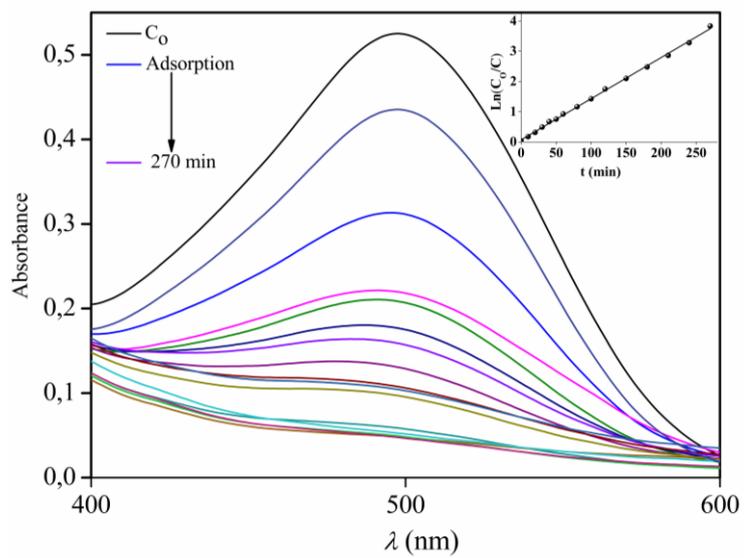


Figure 9 : Spectre de photo-dégradation du Rouge Congo par STO sous irradiation solaire.

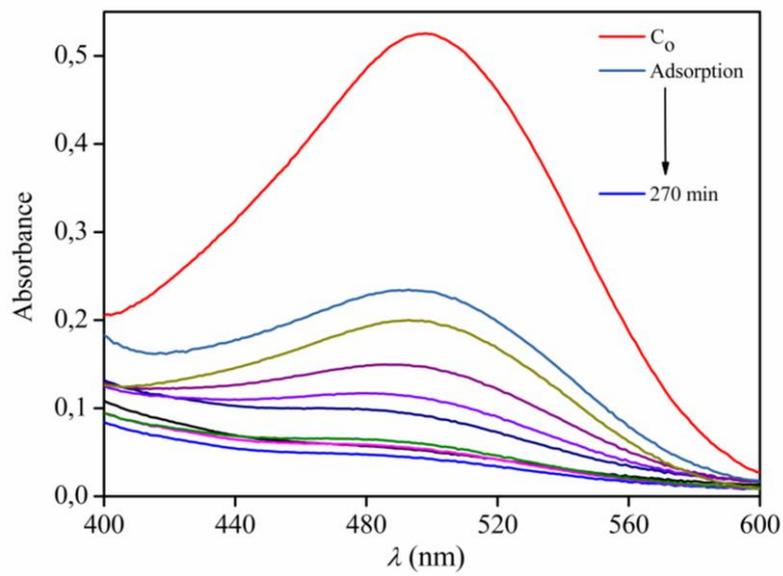


Figure 10 : Spectre de photo-dégradation du Rouge Congo par BTO sous irradiation solaire.

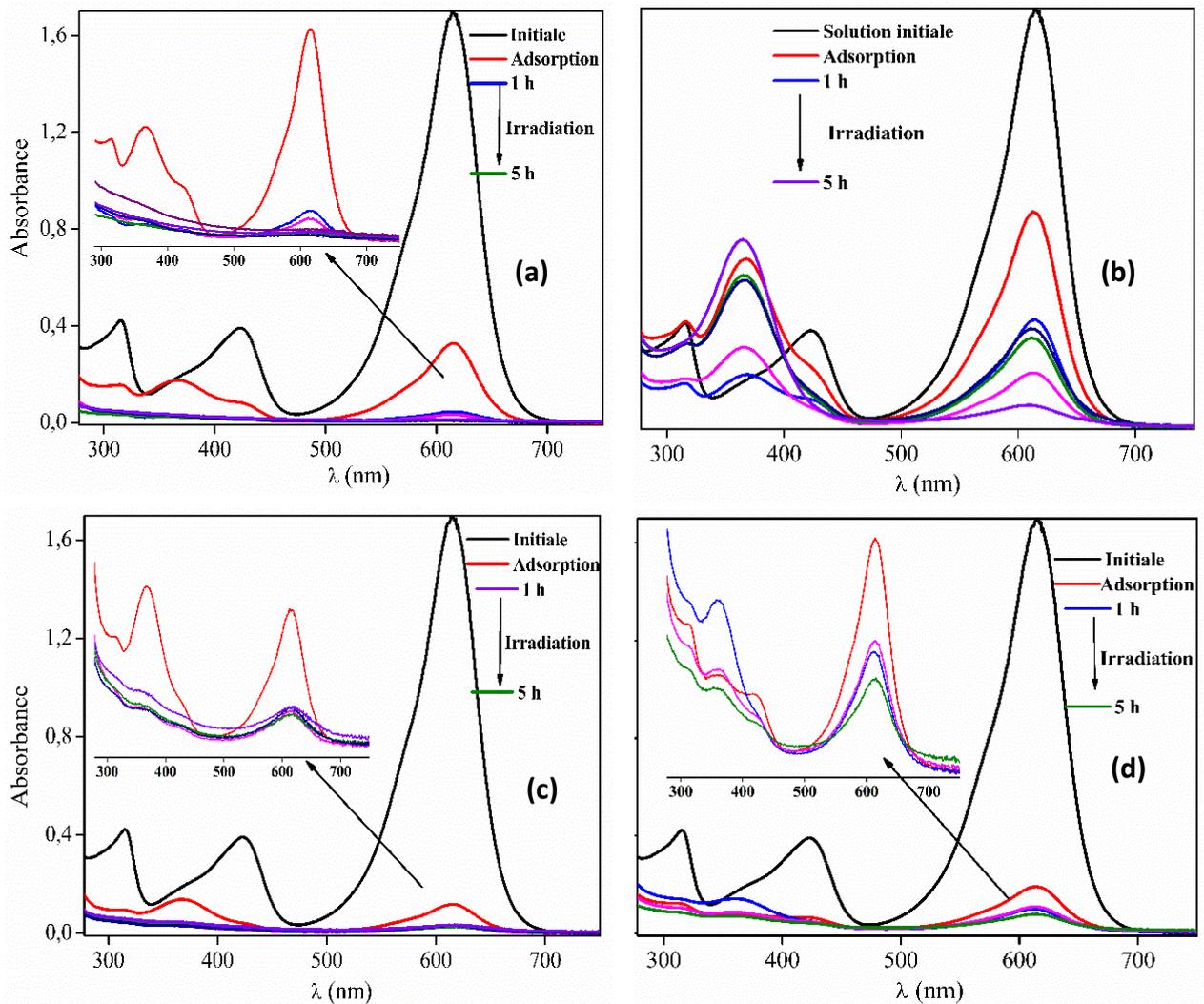


Figure 11 : Photo-dégradation du VM par (a) STO, (b) BTO. Effet synergétique (c) STO/ACWS, (d) STO/ACWS pendant 5 heures d'irradiation solaire.

Travaux de thèse

1/ Publications de thèse

[1] S. Merrad, M. Abbas, R. Brahim, B. Bellal, M. Trari. Synthesis, characterization and application of tetragonal BaTiO_{3-δ} in adsorption and photocatalysis of Congo Red. *Materials Today Communications*. (2023) 35, 105958.

[2] S. Merrad, M. Abbas, R. Brahim, B. Bellal, M. Trari. Physical properties of the perovskite SrTiO_{3-δ} synthesized by chemical route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (2023) 34, 206.

[3] S. Merrad, M. Abbas, R. Brahim, M. Trari. Study of Congo Red removal from aqueous solution by using the deficient perovskite SrTiO_{3-δ} under solar light. *Journal of Molecular Structure*. (2022) 1265, 133349.

[4] S. Merrad, M. Abbas, M. Trari. Adsorption of Malachite Green onto Walnut Shells: Kinetics, Thermodynamic, and Regeneration of the Adsorbent by Chemical Process. *Fibers and Polymers*. (2023) 24, 1067-1081.

2/ Communications

1) Participation par poster à la *Conférence Nationale sur la Chimie des Matériaux*. 2-3 juillet, 2019. Université de Boumerdes UMBB.
S. MERRAD, M. ABBAS, Z. MGUELLATI, S. OMEIRI, K. CHERIFI. Photodegradation of Eriochrome black T in aqueous solution using the catalyst Ba_{0.95}Co_{0.05}SnO₃.

2) The first *International Conference on Renewable Materials and Energies, ICRME*. October 26-27, 2022. Ourgla-Algeria. Oral presentation.
S. MERRAD, M. ABBAS R. BRAHIMI M. TRARI. SrTiO_{3-δ} synthesis, characterization and application in photodegradation.

3) The first *International Seminar on Materials Synthesis and Environment Monitoring, ISMSEM*. 07-09 February 2022, Ourgla-Algeria. Poster presentation.
S. MERRAD, M. ABBAS, B. BELLAL, M. TRARI Characterization of ZnO prepared at low temperature and applied for Orange II photodegradation.

4) The first *International Conference on Applied Chemistry and Renewable Energies, ACREIC*. November 26-28, 2022. Tebessa-Ageria. Oral presentation.
S. MERRAD, M. ABBAS, R. BRAHIMI, M. TRARI. Visible light photo-oxidation by dye-sensitized BaTiO₃ catalyst.



Synthesis, characterization and application of tetragonal BaTiO_{3-δ} in adsorption and photocatalysis of Congo Red

S. Merrad^{a,b,*}, M. Abbas^a, R. Brahimi^b, B. Bellal^b, M. Trari^{b,**}

^a Laboratory of Soft Technologies and Biodiversity, Faculty of Sciences, University M'hamed Bougara of Boumerdes, 35000, Algeria

^b Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry (USTHB), BP 32, 16111 Algiers, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

BaTiO_{3-δ}

Photo-electrochemical

Adsorption

Photodegradation

Photosensitization

Congo Red

ABSTRACT

The synthesis by a simple approach of the deficient Barium Titanate BaTiO_{3-δ} (BTO) crystallizing in a perovskite structure is reported along with the physicochemical properties. Thermal analysis (TG/DSC) was performed to elucidate the synthesis process. The X-ray diffraction (XRD), BET analysis, scanning electron microscopy (SEM-EDS) and electrochemistry were investigated. The catalyst revealed a single phase with a tetragonal symmetry obtained by treatment at 650 °C. The direct band gap (3.34 eV), obtained from diffuse reflectance spectroscopy (DRS), is assigned to the charge transfer O²⁻: 2p-Ti⁴⁺: 3d. The electrical characterization indicated a non-degenerate conductivity due to oxygen vacancies with an activation energy of 0.33 eV. The capacitance measurements indicated *n*-type behavior with a flat band potential (*E_{fb}*) of -0.43 V and a carrier concentration (*N_D*) of 3.90 × 10¹⁸ cm⁻³. The photocatalytic process was elucidated by the electrical impedance spectroscopy (EIS). The performance of BTO was assessed by a combination of the adsorption of Congo Red (CR) followed by its degradation under UV light. The photodegradation kinetic was well fitted by a pseudo-first-order model with an abatement of 50% and 91% under UV and solar lights respectively. Different scavengers were used to evaluate the reaction mechanism and the radicals O₂^{•-} are the main reactive species of the CR oxidation. Four regeneration cycles demonstrated the catalyst stability. A degradation mechanism was established based on the scavengers effect.

1. Introduction

The perovskite BaTiO₃ has five crystal structures: hexagonal, cubic, tetragonal, orthorhombic and rhombohedral [1,2], which influence its physico-chemical and photo catalytic properties. It possesses excellent dielectric properties, with a permittivity of ~ 2000 [1], and is used in various technologies [3,4]. It has attracted a great deal of interest in photocatalysis, because of a valence band made up of O²⁻: 2p orbital and a conduction band of cationic character. It is among the first materials used in the water photo-electrolysis. The energy bands relevant to the redox reactions of the semiconductor (SC) BaTiO₃ provide the desired attributes for the conversion of UV light by formation of O₂^{•-} and •OH radicals [5]. In addition, the wide gap semiconductors can be activated by dyes or sensitized by complexes. However, due to oxygen deficiency, the perovskites display a good catalytic activity, making them useful for the environmental remediation due to formation of sub-band levels within the gap region that shift the spectral response toward longer

wavelengths. It has been demonstrated that vacancies improve the ionic diffusion in the energy storage [6]. Generally, the synthesis of ABO_{3-δ} necessitates precise and stringent conditions, involving high temperatures [7], inert atmosphere like H₂ or Ar atmosphere [8,9] or vacuum [10,11]. Indeed, the perovskite BaTiO₃ is a compact structure, which loses oxygen in an O₂ free atmosphere [12]. The current investigation, involves the preparation of BTO and the introduction of vacancies via simple thermal treatment at 650 °C.

Nowadays, new technologies take up the challenge of protecting human health against water contamination and are becoming an ecological concern. Therefore, it is urgent to solve the problem, which requires the search of clean and renewable energy sources. In this respect, the photocatalysis meets these requirements and converts solar radiation to chemical energy by appropriate catalysts, degrade pollutants such as dyes [10,13], reduce heavy metals and produce energetic fuels namely hydrogen and methanol [14–17].

Hence, the main goal of the present work was the use of a chemical

* Corresponding author at: Laboratory of Soft Technologies and Biodiversity, Faculty of Sciences, University M'hamed Bougara of Boumerdes, 35000, Algeria.

** Corresponding author.

E-mail addresses: s.merrad@univ-boumerdes.dz (S. Merrad), mtrari@usthb.dz (M. Trari).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105958>

Received 13 February 2023; Received in revised form 4 April 2023; Accepted 6 April 2023

Available online 7 April 2023

2352-4928/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

method for the synthesis of BaTiO_{3.8} and to examine its physical, electrical and electrochemical properties as a preamble for the photocatalytic removal of Congo Red by synergy of adsorption and photosensitization. A degradation mechanism was established on the basis of the scavengers' effect and the catalyst was recycled using solar light.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

The nitrate route was employed to prepare BTO using analytical grade precursors Ba(NO₃)₂, (Biochem, > 99.5%) and TiO₂ (Prolabo, > 98%). An equimolar mixture was dispersed in distilled water and some drops of HNO₃ (65%, Biochem) were added to prevent hydroxyl formation. The suspension was magnetically stirred at room temperature for 48 h and evaporated at ~ 70 °C to avoid splashing and thus deviation from stoichiometry (Ba/Ti). The amorphous powder was ground in an agate mortar and calcined at 650 °C (18 h/10 °C/min) with intermediate regrinding.

2.2. Characterization techniques

The thermal-gravimetry and differential scanning calorimetry (TG/DSC) on the precursor were realized with a NETZSCH STA 409 PC/PG thermos-analyzer up to 1000 °C in air at a heating rate of 10 °C/min. The crystalline structure of BTO was confirmed by X-Ray Diffractometry (XRD, PANalytical) equipped with Cu K anticathode ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) scanned from 5° to 90°. The BET surface area (S_{BET}) was measured from the N₂ adsorption-desorption isotherm recorded with a Micromeritics, ASAP 2010 analyzer. The surface morphology and microstructural properties of BTO were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM, FEI model quanta 650 filament tungsten) equipped with an EDAX detector. The optical gap (E_g) was determined on a UV-Vis spectrophotometer (Model Specord 200 Plus) attached to a integrate sphere.

The electrical conductivity was measured by the two-probe method on dense pellets sintered at 700 °C. Electrochemical measurements were carried out in Na₂SO₄ (0.1 M) solution using a PGZ301 potentiostat in a standard cell containing Pt counter electrode and Hg/HgCl₂ (SCE) as reference. The ohmic contact with Cu-wire was made with Ag-cement on pellets. The pellets were introduced in glass tubes with epoxy resin. The capacitance-potential curve was plotted at a frequency of 10 kHz, and the Intensity-Potential (J-E) characteristics were traced at a scan rate of 10 mV s⁻¹ between -1.5-2.5 V_{SCE}. The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was done in the range (10⁻³ - 10⁵ Hz) at the free potential. The (J-E) curves were plotted in CR solution at different concentrations (10-30 mg/L) in the dark and under visible light ($\lambda > 400 \text{ nm}$) to confirm the electron injection from the LUMO-level to BTO-conduction band. The zero charge point (pH_{PZC}) was measured in stirred solutions of NaCl (10⁻² M) containing BTO suspension in the pH range (2-12).

2.3. Photocatalytic experiments

Photocatalytic experiments were performed using different light sources, namely an HPK lamp (365 nm, 15 W), UV-Visible light (15 W) and sunlight (~ 800 mW cm⁻²) in a double-walled borosilicate jacket connected to water circulation at 25 °C. Each test used 200 mL of Congo Red solution (Sigma-Aldrich), and the catalyst BTO was magnetically dispersed. To reach the adsorption equilibrium, the stirring was maintained overnight in the dark and then 3.5 mL was taken out at regular times for the dye analysis. The samples were separated by centrifugation (15,000 rpm, 10 min) from the powder and analyzed with a Shimadzu 1800 UV-visible spectrophotometer (CR, $\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$).

The effects of the initial dye concentration (C_0) and the UV and solar light on the degradation in the presence of anions (10⁻² M) were

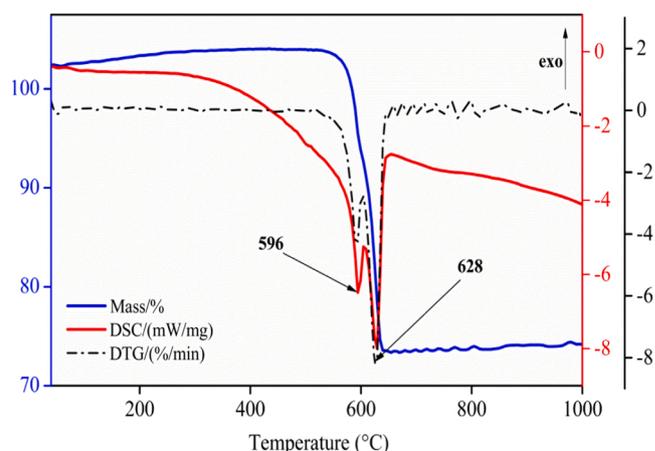


Fig. 1. TG/DSC plots of the initial mixture (Ba/Ti) nitrates heated in air (see text).

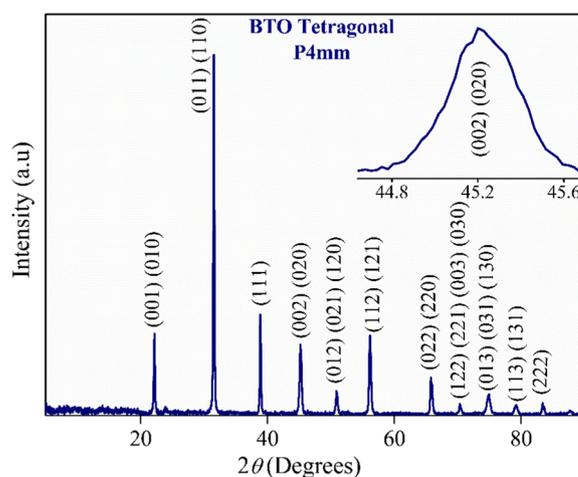


Fig. 2. XRD pattern of BTO prepared at 650 °C.

investigated using different sodium salts Na₂SO₄, NaCl, and NaNO₃. Relations (1) and (2) were used to calculate the adsorbed amount q (mg/g) and degradation percentage R (%):

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} 10^{-3} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})10^2}{C} \quad (2)$$

C_{eq} (mg/L) is the concentration at equilibrium, m (g) the BTO mass and V (L) the volume of the solution.

Trapping experiments were realized to elucidate the oxidation mechanism of CR by using scavengers namely the benzoquinone (BZQ), K₂Cr₂O₇, Ethylene Diamine (EDTA) and Isopropyl Alcohol (2-PrOH), to trap respectively O₂^{•-}, electrons (e⁻), holes (h⁺) and OH[•], all at a concentration of 10⁻³ M. The stability of BTO was confirmed by using the same sample for four reuses after centrifugation, washing and drying.

3. Result and discussion

3.1. Characterization

The minimum temperature required for the phase formation was determined from the TG plot of the initial mixture. It constitutes a crucial step in order to avoid a higher temperature, which affects negatively the photocatalytic characteristics resulting in the energy

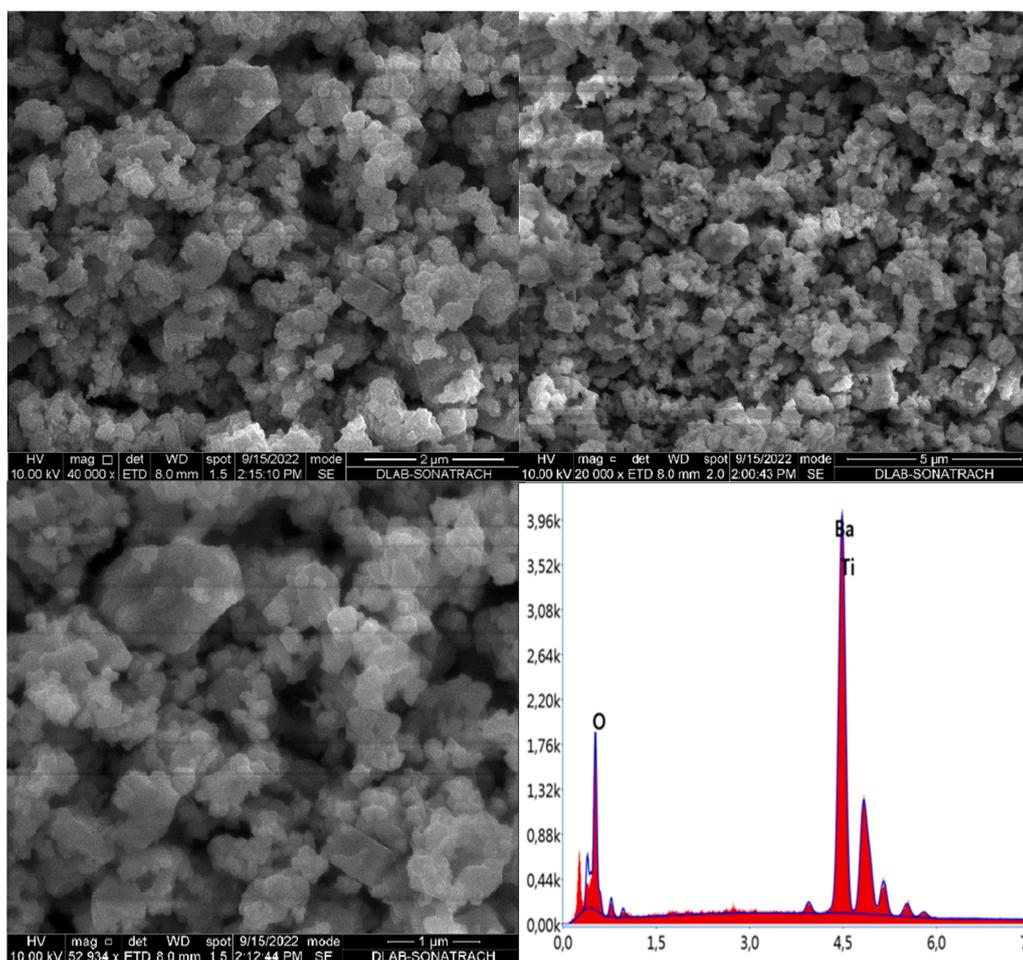


Fig. 3. SEM images at different magnifications and EDAX analysis of the prepared BTO.

Table 1

EDAX microanalysis and theoretical values of the prepared BTO.

Element	wt%	Wt (Th) %	Atomic %	Atomic (Th)%
O K	20.86	20.58	59.61	60
Ba K	56.59	58.89	21.54	20
Ti L	22.55	20.52	18.85	20

consumption and reduced surface area. Fig. 1 shows a reduction in weight of 29% within the temperature range of 540 and 640 °C, which is attributed to nitrate elimination [18], a result confirmed by the DSC plot with the presence of two endothermic peaks at 590 and 628 °C followed by a plateau region due to the formation of the perovskite BTO. Therefore, the selected synthesis temperature was fixed at 650 °C.

The XRD pattern of BTO (Fig. 2) shows that all XRD lines belong to the distorted perovskite structure (JCPDS Card N° 89–1428), with lattice parameters $a = 4.006(5) \text{ \AA}$, $c = 4.017(0) \text{ \AA}$, and space group (P4mm). The splitting of the peak 45.19° into (002) and (020) (Fig. 2, Inset), confirms the tetragonal symmetry [19,20], due to the higher temperature and longer reaction time which causes the enlargement of the c parameter. The crystallite dimension of BTO (84.75 nm) was determined from the Williamson-Hall plot.

The morphology showed that the microstructure of BTO consists of grains with irregular shapes and sizes lying between 1.7 and 3.5 μm (Fig. 3), some grains are agglomerated with a certain porosity. The composition of the catalyst is confirmed by the EDX analysis (Table 1) that displays the weight percentages of elements Ba, Ti and O, with a stoichiometry close to the nominal composition.

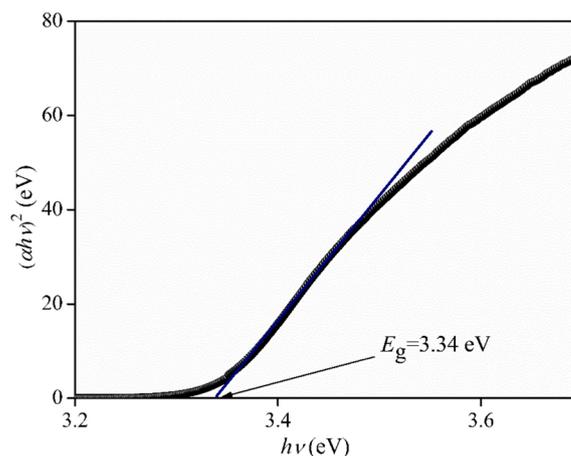


Fig. 4. Optical band gap of BTO.

Both the adsorption and photocatalysis are interfacial processes; and the active surface area is an important property, which must be as high as possible. However, the BET surface area calculated from the N_2 adsorption isotherm (Fig. S1) was $3 \text{ m}^2/\text{g}$ due to the synthesis conditions (18 h, 650 °C). Extending annealing times may result in the growth of larger crystal size and subsequent particle agglomeration, as observed in the SEM analysis. The phenomenon can have a negative effect by decreasing the active surface area.

The band gap (E_g) of BTO, allows to evaluate the percentage of solar

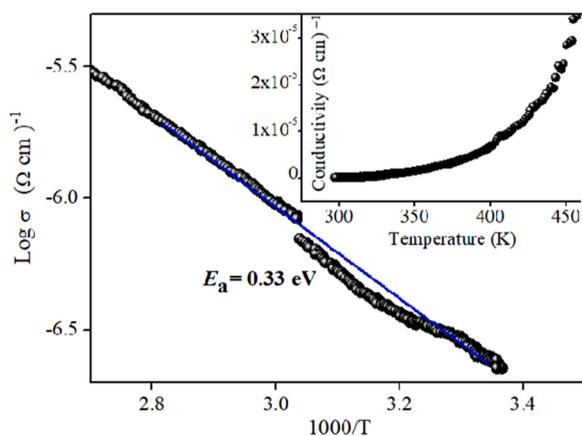


Fig. 5. Thermal evolution of the electrical conductivity of BTO. Inset: Variation of the electrical conductivity versus temperature.

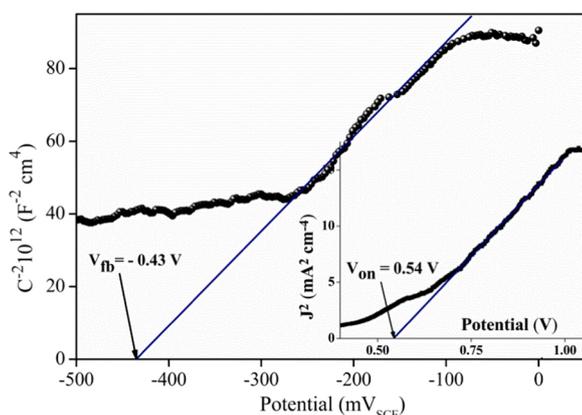


Fig. 6. The $(C^{-2} - E)$ measurements of BTO in Na_2SO_4 solution (10^{-1} M). Inset: the photocurrent under UV light.

flux which can be efficiently converted in electrical and/or chemical energies. It was calculated using the Tauc relation [21]. According to the reflectance spectra Fig. (4, Inset); the E_g value of 3.34 eV is sensitive under UV light (Fig. 4).

The semi-conductivity is the first property in photocatalysis responsible for the existence of the space charge region. The electrical conductivity (σ) of BTO augments gradually with increasing temperature (Fig. 5, Inset), a characteristic of a semi-conducting behavior where the charge carriers can overcome the potential barrier and hop to the conduction band (CB) [22,23]. The activation energy (E_a), which designates the energy between Fermi level (E_{fb}) and CB, was evaluated at 0.33 eV from the line ($\log \sigma$) Vs $1000/T$ (Fig. 5), close to that reported in the literature [24]. BTO acts as a non-degenerate semiconductor where E_{fb} level is in the vicinity of CB (see below). Such value is due to vacancies where the conduction occurs by lattice polaron hopping between TiO_6 octahedra sharing corners [11].

The electrochemical tests were performed in the dark and under UV light to study the catalyst/electrolyte junction. The flat band potential (E_{fb}) was determined from the variation of the reciprocal capacitance (C^{-2}) versus the potential (E) at a frequency of 10 kHz (Eq. (4)). E_{fb} gives the energy of the electronic bands with respect to vacuum and is a key concept for elucidating the electrochemical properties of the semiconductor:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \right) (E - E_0) \quad (4)$$

where ϵ_0 is the permittivity of vacuum, e the electron charge, N_D the

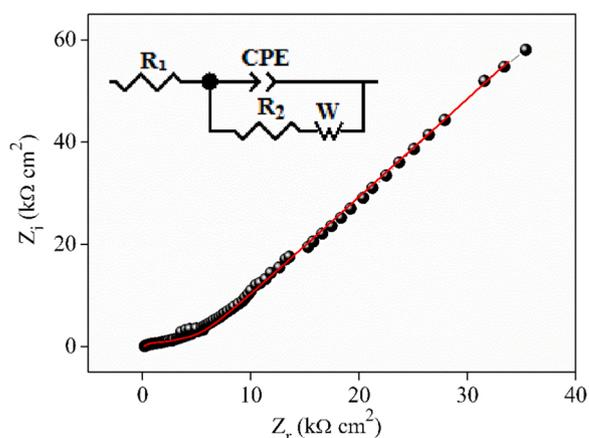


Fig. 7. The EIS diagrams of BTO performed in Na_2SO_4 solution (10^{-1} M) in the dark. Inset: The electrical equivalent circuit.

Table 2

The EIS parameters of BTO deduced from the equivalent circuit in Na_2SO_4 electrolyte.

	R_{el} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_1 (bulk) ($\Omega \text{ cm}^2$)	α_1 ($^\circ$)	CPE ($\mu\text{F}/$ cm^2)	W_s ($\text{K}\Omega \text{ cm}^2$)	α_w	n
Dark	141.5	1224	-22	40.569	10.581	60.81	0.75

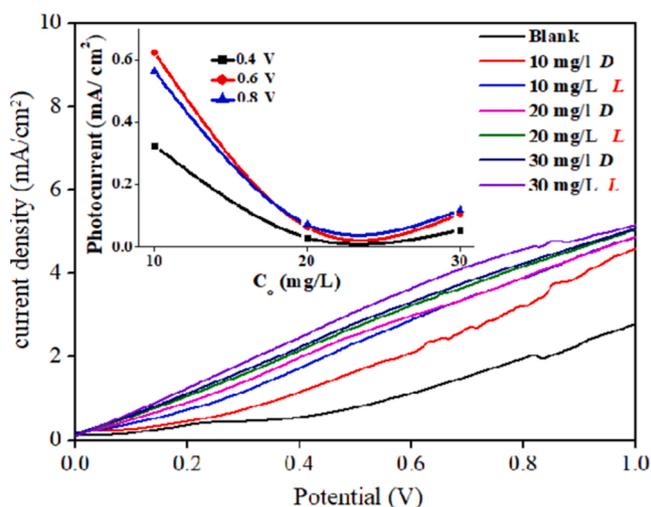


Fig. 8. Intensity-Potential curves of BTO in the dark (D) and under visible Light (L). Inset: photocurrent versus CR concentration at three potentials.

electron density. The permittivity of BTO ($\epsilon = 142.71$) obtained by measuring the capacitance of a pellet with a thickness d and area a by the formula $\{\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 a}\}$.

The potential E_{fb} ($= -0.43$ V) and the density N_D ($= 3.90 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) were determined from the intercept of the linear part at $C^{-2} = 0$ and the slope respectively (Fig. 6). The photocurrent onset potential ($E_{on} = 0.54$ V), obtained from the Gartner model by plotting photocurrent against potential (Fig. 6, Inset) and E_{fb} are different. Such discrepancy indicates the existence of energy levels in the band gap where the valence and conduction band derive respectively of the O^{2-} : $2p$ and Ti^{4+} : $3d$ orbitals.

The bulk contribution of BTO electrode was studied by the EIS technique. The plot in the dark (Fig. 7) shows an offset from the origin, attributed to the low resistance of the supporting electrolyte containing Na^+ and SO_4^{2-} ions with a molar conduction of ~ 60 and $140 \Omega \text{ cm}^2$

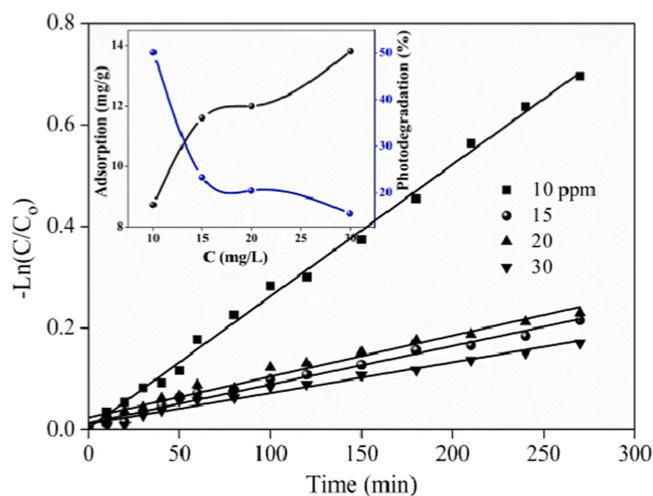


Fig. 9. Influence of $[CR]_0$ concentration on the adsorption and photocatalytic performances of BTO under UV light, BTO dose = 0.6 g/L at pH 7. Inset: adsorption capacity and photodegradation rate versus $[CR]_0$.

mol^{-1} . The small semicircle is attributed to the BTO bulk contribution ($R_{\text{bulk}} = 1224 \Omega \text{ cm}^2$). The diffusion of species predominant, evidenced by the straight line at low frequencies. The EIS parameters are listed in Table 2 and an equivalent electrical circuit was proposed (Fig. 7, Inset). It consists of a Constant Phase Element (CPE) which traduces the non-ideal capacitive compartment attributed to vacancies and roughness of the electrode in parallel with the Warburg resistance.

3.2. Photo-electrochemistry

The photoelectrochemical characterization was carried to anticipate the degradation of CR under visible light ($\lambda > 400 \text{ nm}$) where BTO is not activated, it is based on the electron transfer from LUMO-CR to the BTO-CB. The shape of the $J(E)$ curve varies as a function of the CR concentration. Fig. 8 shows a higher current density for a CR concentration of 10 ppm in comparison with 20 and 30 ppm, and this is attributed to a concomitant increased number of electrons injected into BTO-CB. The lower current at high concentrations is due to their blocking by the adsorbed layer because high molar extinction coefficient of the dye CR ($10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) onto the BTO surface (Fig. 8, Inset). This result is supported by the effect of concentration on the CR adsorption and photodegradation (see below) that have nearly the same compartment where the adsorption augments with the CR concentration. This argument was well explained in our previous study using $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ [25]. Nevertheless, in the present study the adsorbed amount is higher and the injection effect is also more effective, as demonstrated by a degradation rate of 50% under visible light, instead of 24% when using $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ under the same experimental conditions. This result confirmed that BTO-CB is more negative than $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ and the electrons are efficiently injected, thus minimizing their loss. The efficient degradation is due to the synergetic effect of UV-Visible irradiation for excitation of both BTO and CR. Positioning the LUMO dye close to the surface of the SC allows for good overlap and improves the electron injection, where BTO acts as an electron collector [26].

The electrochemical, electrical and optical characterizations were combined to determine the band positions of BTO, which justify the CR degradation mechanism under UV light. BTO-VB derives from O^{2-} : $2p$ orbital, resulting in a shift by a Nernstian slope of -56 mV pH^{-1} and pH_{PZC} is incorporated into Eqs. (5) and (6) [27].

$$CB = 4.75 + eE_{fb} + 0.056(\text{pH} - \text{pH}_{\text{PZC}}) - E_a \quad (5)$$

$$VB = CB + E_g \quad (6)$$

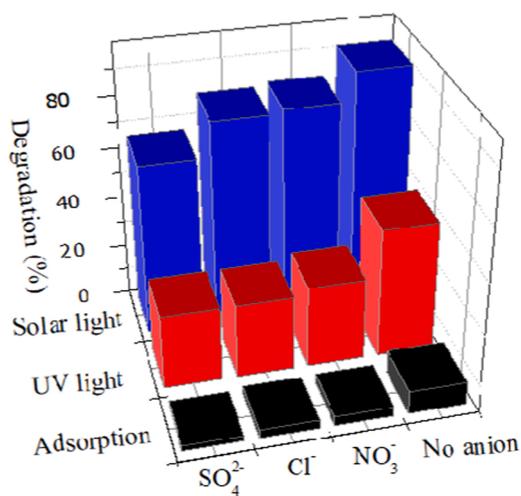


Fig. 10. Effect of anions on adsorption and photodegradation rate under UV and solar lights, [BTO] = 0.6 g/L, $[RC]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Cl}^-] = [\text{NO}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

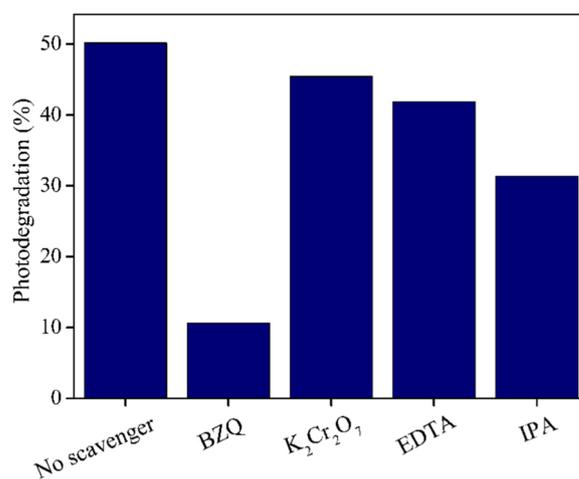


Fig. 11. Effect of scavengers on the CR photodegradation under UV light: [BTO] = 0.6 g/L, $[CR] = 10 \text{ mg/L}$. [scavengers] = 10^{-3} M .

3.2.1. Effect of analytical parameters

3.2.1.1. Effect of CR concentration. The impacts of the CR concentration and anions were studied using BTO-dose of 0.6 g/L, an initial pH of ~ 7 and a solution volume of 200 mL.

By increasing the CR concentration (10–30 ppm), the adsorbed amount increases linearly from 8.73 to 13.81 mg/g. This is due to the available sites on the catalyst surface to retain this quantity at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ($= 7.80$) and the chemical surface positively charged at pH 7, resulting in electrostatic interactions (Fig. S2). In contrast, the photodegradation was reduced from 50% to 16% attributed to the blocking effect of sites, which generate reactive carriers namely electrons and holes (e^-/h^+) due to the higher adsorbed quantity with a screening effect. The latter prevents the penetration of photons to reach the surface of the catalyst (Fig. 9).

3.2.1.2. Effect of anions. The presence of inorganic anions in the textile effluents compete with the CR adsorption and influences the photodegradation. They act as scavengers [28] or through the reaction with generated (e^-/h^+) pairs [26], resulting in an inhibition effect of RC removal (Fig. 10). The inhibitory effect of anions observed under

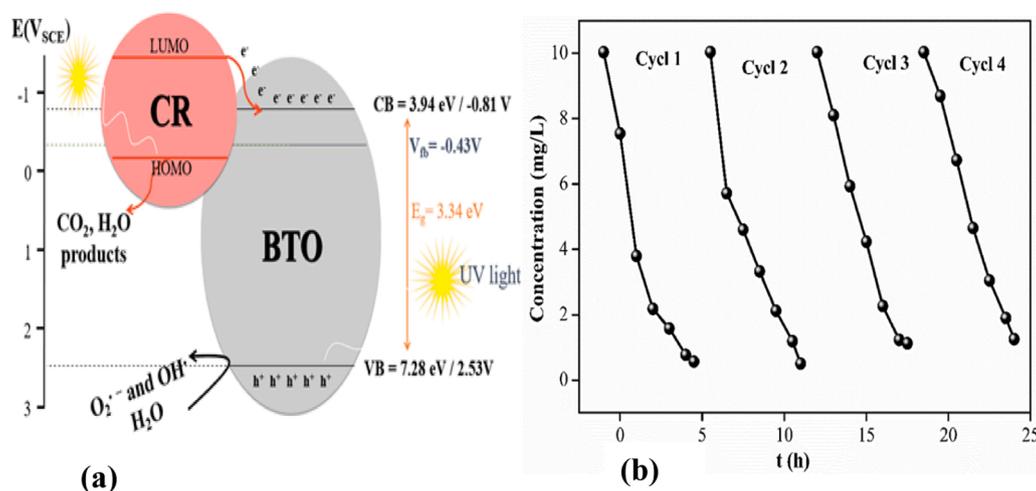


Fig. 12. Energetic diagram of the system CR/BTO and the degradation mechanism (a). The regeneration of the catalyst under solar light (b).

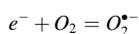
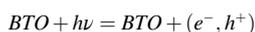
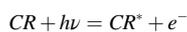
Table 3
Kinetic parameters of CR photodegradation by BTO catalyst.

Concentration mg/L	UV Light		Solar Light	
	K (10^{-3} min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)	K (10^{-3} min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)
10	2.59	267.62	8.70	79.67
15	0.75	924.19		
20	0.80	866.43		
30	0.60	1155.24		

UV-light is considerably reduced under solar irradiation due to photosensitization of BTO by CR (Fig. 10) as mentioned above. Such result confirms the role of solar irradiation in the electron injection for the CR degradation. A photooxidation of 97% was achieved, and BTO demonstrates dual functionality as an electron generator and collector.

3.2.1.3. Effect of scavengers. To show the effect of reactive species on the CR photodegradation mechanism, trapping experiments were performed under UV light, in the same experimental conditions. This in the goal to elucidate the degradation mechanism of CR oxidation. Radical scavengers consisting of benzoquinone (BZQ, $\text{O}_2^{\bullet-}$), ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e^-), Ethylene Diamine (EDTA, h^+) and Isopropyl Alcohol (2-PrOH, OH^{\bullet}).

A significant reduction of the degradation is observed in the presence of scavengers (50.14%) (Fig. 11). This is due to the inhibitory effect of the reaction with OH^{\bullet} radicals (2-PrOH, 31.31%), followed by $\text{O}_2^{\bullet-}$ (BZQ, 10.62%), representing the most active species. Holes can oxidize hydroxyl ions or water molecules to generate OH^{\bullet} radicals. The mechanism of CR oxidation by BTO under solar light is illustrated in Fig. 12 and the involved reactions are:



The regeneration of catalysts is a necessity for materials applied in the water treatment for both economic and sustainable purposes. After the first degradation under solar light, the catalyst was recovered by centrifugation, washed with water and reused for 4 successive cycles (Fig. 12). A degradation without significant decrease after regeneration

demonstrates the stability of the catalyst powder. It should be noted that the UV light is not efficient for regeneration because it takes more time unlike solar radiation.

Table 3 summarizes the kinetic parameters of the study where the degradation follows a pseudo first order. BTO will be tested for other colorants, the preliminary results are satisfactory and will be communicated in a future work.

4. Conclusion

This study reported the synthesis, characterization and application of the deficient perovskite $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ for the degradation of Congo Red. The X-ray diffraction indicated a single phase with a tetragonal symmetry. The electrochemical measurements led to the flat band potential and confirmed the interfacial transfer on the catalyst surface. Adsorption performance toward the dye CR is due to the electrostatic interactions at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$. The use of BTO for the CR discoloration showed its efficacy as a low-cost catalyst. The photodegradation based on electron injection led to enhanced rate from 50.14% to 91% under UV and solar lights respectively. The direct transfer of electron onto BTO-CB was proved by photo-electrochemical study with a linear dependence of the photocurrent with the CR concentration. It was further demonstrated by the degradation under solar light in the presence of anions. The decreased degradation using electron and hole scavengers confirms the contribution of both $\text{O}_2^{\bullet-}$ and OH^{\bullet} on the reaction's mechanism. Four successive cycles of adsorption/photodegradation were clearly demonstrated, indicating that BTO could be efficiently regenerated under solar irradiation thus, showing its stability and photoactivity.

CRedit authorship contribution statement

S. Merrad: Conceptualization, Experiment, Analysis, Writing – original draft. **M. Abbas:** Investigation. **R. Brahimi:** Formal analysis. **B. Bellal:** Optical analysis. **M. Trari:** Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgments

The authors are grateful to Mr H. Senoussaoui for technical assistance (UMBB). The financial support of this work was provided by the Universities of Boumerdes (UMBB) and Algiers (USTHB), Algeria.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.mtcomm.2023.105958](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105958).

References

- W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, J. Hao, Structure and electrical properties of BaTiO₃ prepared by sol-gel process, *J. Alloy. Compd.* 482 (2009) 137–140, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.137>.
- H.W. Lee, N.W. Kim, W.H. Nam, Y.S. Lim, Sonochemical activation in aqueous medium for solid-state synthesis of BaTiO₃ powders, *Ultrason. Sonochem.* 82 (2022), 105874, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105874>.
- S.K. Ray, J. Cho, J.A. Hur, Critical review on strategies for improving efficiency of BaTiO₃-based photocatalysts for wastewater treatment, *J. Environ. Manag.* 290 (2021), 112679, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112679>.
- B. Szafraniak, L. Fušnik, J. Xu, F. Gao, A. Brudnik, A. Rydosz, Semiconducting metal oxides: SrTiO₃, BaTiO₃ and BaSrTiO₃ in gas-sensing applications: a review, *Coatings* 11 (2021) 185, <https://doi.org/10.3390/coatings11020185>.
- P. Demircivi, B. Gulen, E.B. Simsek, D. Berek, Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline using hydrothermally synthesized carbon fiber decorated BaTiO₃, *Mater. Chem. Phys.* 241 (2020), 122236, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122236>.
- M. Ji, J.H. Kim, C.H. Ryu, Y.I. Lee, Synthesis of self-modified black BaTiO₃-x nanoparticles and effect of oxygen vacancy for the expansion of piezocatalytic application, *Nano Energy* 95 (2022), 106993, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.106993>.
- F. Cordero, F. Trequattrini, D.A.B. Quiroga, P.S. Silva Jr, Hopping and clustering of oxygen vacancies in BaTiO_{3-δ} and the influence of the off-centred Ti atoms, *J. Alloy. Compd.* 874 (2021), 159753, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159753>.
- K.N.D. Ku Muhsen, R.A.M. Osman, M.S. Idris, N.I. Muhammad Nadzri, D.A. Ruiz León, Structural analysis and dielectric properties of oxygen non-stoichiometry 5% Fe-doped BaTiO₃ ceramic, *Adv. Sci. Technol.* 118 (2022) 47–52, <https://doi.org/10.4028/p-tjng9x>.
- D. Yoon, Y. Lee, G.Y. Kim, Y. Kang, S.Y. Choi, J. Son, Harnessing selective exsolution of Sn metal to enhance electrical conductivity in oxygen-deficient perovskite stannates, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2105086, <https://doi.org/10.1002/adfm.202105086>.
- R.K. Hona, F. Ramezanipour, Effect of the oxygen vacancies and structural order on the oxygen evolution activity: a case study of SrMnO_{3-δ} featuring four different structure types, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 4685–4692, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03774>.
- A. Sahmi, R. Laib, S. Omeiri, K. Mehadok, M. Trari, Photoelectrochemical properties of the perovskite BaSnO₃ synthesized by chemical route. Application to electro-photocatalytic mineralization of ibuprofen, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 364 (2018) 443–448, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.034>.
- Z. Wang, H. Hao, F. Peng, W. Zhang, C. Su, Q. Guo, Z. Yao, M. Cao, H. Liu, Defect evolution and effect on structure and electric properties of A/B site Sm doped BaTiO₃ sintered in different atmospheres, *J. Alloy. Compd.* 945 (2023), 169211, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169211>.
- J. Cai, A. Cao, J. Huang, W. Jin, J. Zhang, Z. Jiang, X. Li, Understanding oxygen vacancies in disorder-engineered surface and subsurface of CaTiO₃ nanosheets on photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Catal. B Environ.* 267 (2020), 118378, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118378>.
- H. Lahmar, M. Benamira, S. Douafer, L. Messaadia, A. Boudjerda, M. Trari, Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel hetero-system La₂NiO₄/ZnO under solar light, *Chem. Phys. Lett.* 742 (2020), 137132, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137132>.
- R. Djellabi, B. Yang, K. Xiao, Y. Gong, D. Cao, H.M.A. Sharif, X. Zhao, C. Zhu, J. Zhang, Unravelling the mechanistic role of TiOC bonding bridge at titania/lignocellulosic biomass interface for Cr (VI) photoreduction under visible light, *J. Colloid Interface Sci.* 553 (2019) 409, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.052>.
- F. Saib, B. Bellal, M. Trari, Preparation and characterization of the brownmillerite Sr₂Co₂O₅ as novel photocatalyst in the hydrogen generation, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 63 (2017) 122–126, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.044>.
- L. Boudjellal, A. Belhadi, R. Brahimi, S. Boumaza, M. Trari, Physical and photoelectrochemical properties of the ilmenite NiTiO₃ prepared by wet chemical method and its application for O₂ evolution under visible light, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 247–252, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.043>.
- V.D. Dasireddy, B. Likoazar, Photocatalytic CO₂ reduction to methanol over bismuth promoted BaTiO₃ perovskite nanoparticle catalysts, *Renew. Energy* 195 (2022) 885–895, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.06.064>.
- A. Haroon, P. Rai, I. Uddin, Synthesis, characterization and dielectric properties of BaTiO₃ nanoparticles, *Int. J. Nanosci.* 19 (2020) 1950001, <https://doi.org/10.1142/S0219581x19500017>.
- P. Yu, W. Liu, P. Gao, T. Shao, S. Zhao, Z. Han, X. Gu, J. Zhang, Y. Wang, Investigation on synthesis of tetragonal BaTiO₃ nanopowders by a new wet chemical method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 10828–10840, <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08064-5>.
- J. Tauc, Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors, *Mater. Res. Bull.* 5 (1970) 721–729, [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90112-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90112-1).
- S.P. More, S.A. Jadhav, S.R. Patade, S.B. Gopale, R.J. Topare, K.M. Jadhav, Phase transformation, morphology, DC electrical resistivity and dielectric properties investigations of properties of manganese doped barium titanate nanoparticles, *J. Cryst. Growth* 585 (2022), 126588, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126588>.
- S. Merrad, M. Abbas, R. Brahimi, B. Bellal, M. Trari, Physical properties of the perovskite SrTiO_{3-δ} synthesized by chemical route, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 34 (2023) 206, <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09616-5>.
- M. Fatema, A. Bajpai, A. Somvanshi, S. Manzoor, M. Arshad, N. Zarrin, Aref A. A. Qahtan, W. Khan, S. Husain, Study of structural correlations with temperature dependent dielectric response and ferroelectric behavior for (Sr, Mn) co-doped BaTiO₃, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 6329–6353, <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07807-8>.
- S. Merrad, M. Abbas, R. Brahimi, M. Trari, Study of Congo Red removal from aqueous solution by using the deficient perovskite SrTiO_{3-δ} under solar light, *J. Mol. Struct.* (2022), 133349, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133349>.
- A. Di Mauro, M.M. Natile, A. Landström, I. Concina, M. Ferroni, V. Privitera, G. Impellizzeri, M. Epifani, Visible light photodegradation of dyes and paracetamol by direct sensitization mechanism onto metallic MoO₂ nanocrystals, *J. Photochem. Photobiol. A* 413 (2021), 113258, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113258>.
- G. Rekhila, Y. Bessekhouad, M. Trari, Visible light hydrogen production on the novel ferrite NiFe₂O₄, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 6335–6343, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.087>.
- F.T. Joorabi, M. Kamali, S. Sheibani, Effect of aqueous inorganic anions on the photocatalytic activity of CuO–Cu₂O nanocomposite on MB and MO dyes degradation, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 139 (2022), 106335, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106335>.