



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

SAHLI MANSOUR
TALEB MOHAMED

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité : chimie organique

Sujet :

**ELABORATION DE MATERIAUX MIXTES POLYMERES /OXYDE
SEMICONDUCTEUR EN VUE D'UNE APPLICATION DANS LE DOMAINE DE
LA PHOTOCATALYSE**

Soutenu le : 30/06/2019

Devant le jury :

Pr. DEHBI ABDELKADER	Président	UNIV .Tiaret
Dr. BENHAOUA CHAHRAZED	Examinatrice	UNIV .Tiaret
Dr. BASSAID SALAH	Encadreur	UNIV .Tiaret
Dr. BENNABI LAMIA	Co-encadreur	UNIV .Tiaret

Remerciements

*Nous remercions tout d'abord le bon **DIEU** tout-puissant de nous avoir donné la santé, la volonté, la force, le courage et la puissance pour pouvoir surmonter les moments difficiles, et atteindre nos objectifs et sans lesquels notre projet n'aurait pas pu voir la lumière du jour.*

À nos familles pour tout le soutien qu'elles nous ont apporté.

*Nous exprimons notre profonde gratitude à **Mr salah bassaid** et **Mme bennabi lamia** pour l'encadrement et la compétence avec laquelle il a suivi ce travail. Nous remercions profondément pour sa gentillesse et son cœur, qui nous ont fait sentir du bien-être durant la préparation de ce travail. Merci pour tout.*

*Nous tenons à remercier les **membres du jury** Pour avoir accepté de lire et de juger ce mémoire, veuillez trouver ici l'expression de nos vifs Remerciements.*

Nos plus vifs remerciements vont aux techniciens du Laboratoire de chimie et laboratoire de physique pour leur aide.

A tout le personnel des laboratoires de l'université Université Ibn Khaldoun.

Pour leurs aides, leurs patiences et le réconfort qui nous a toujours été réservé.

Nous présentons nos vifs remerciements et nos profondes gratitude.

DEDICACES

- ✓ *Je dédie ce modeste travail :*
- ✓ *À mes parents,*

*Qui ont su me donner les ailes nécessaires pour réussir mon envol
dans la vie, tout en*

Sachant la peine qu'ils auraient le jour de me voir partir au loin.

En remerciement de ce beau geste, ce mémoire leur est dédié.

- *A mes frères et sœurs (Khadîdja, Amina, Tarek)*
- *A tous mes enseignants.*
- *A toute ma famille.*
- *A tous mes amis.*

*Pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté au cours de la rédaction
de ce mémoire, trouvent*

Ici l'expression de mes sentiments les plus amicaux.

*A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à ma formation, la
vie nous a parfois*

*Séparés, mais qu'ils voient ici, le témoignage de toute ma
reconnaissance et de mon amitié.*

TALEB MOHAMED

DEDICACES

- ✓ *Je dédie ce modeste travail :*
- ✓ *À mes parents,*

*Qui ont su me donner les ailes nécessaires pour réussir mon envol
dans la vie, tout en
Sachant la peine qu'ils auraient le jour de me voir partir au loin.
En remerciement de ce beau geste, ce mémoire leur est dédié.*

- *A mes frères et sœurs (Abdellatif, Said et Fatima).*
- *A tous mes enseignants.*
- *A toute ma famille et ma belle-famille,*
- *A tous mes amis Djillali hamreulaine,benznina
ABD,cherif lahrech, Haddad abdelilah .*

*Pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté au cours de la rédaction
de ce mémoire, trouvent
Ici l'expression de mes sentiments les plus amicaux.
A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à ma formation, la
vie nous a parfois
Séparés, mais qu'ils voient ici, le témoignage de toute ma
reconnaissance et de mon amitié.*

Sahlí mansour

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE D'ABREVIATION

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	LA POLLUTION	6
I.1.1	Pollution de l'air	6
I.1.2	Pollution du sol	6
I.1.3	La pollution de l'eau	7
I.1.4	Les sources de la pollution.....	7
I.1.5	Les types de polluants	9
I.2	GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS	10
I.2.1	Historique des colorants.....	10
I.2.2	Classification selon la constitution chimique	12
I.2.3	Utilisation des colorants.....	17
I.2.4	Impacts environnementaux	17
I.2.5	Toxicité des colorants azoïques	17
I.2.6	Le Méthyle d'Orange	18
I.2.7	Traitement pour la dépollution de l'eau	18

I.3	GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION	20
I.3.1	Adsorption chimique (ou chimisorption).....	20
I.3.2	Adsorption physique (ou physisorption).....	21
I.3.3	Description du mécanisme d'adsorption	21
I.3.4	Isothermes d'adsorption	22
I.3.5	Classification des isothermes d'adsorption	23
I.3.6	Modèles d'isothermes.....	24
I.4	LA PHOTOCATALYSE	26
I.4.1	Le principe de la photocatalyse :.....	27
I.4.2	Mécanisme photocatalytique de TiO ₂	29
I.4.3	Dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque	29
I.4.4	Influence des différents paramètres en photocatalyse hétérogène.....	30
I.5	LES POLYMERES CONDUCTEURS	30
I.5.1	Introduction.....	30
I.5.2	Types de polymères conducteurs	31
I.5.3	Polythiophène	32
I.5.4	Structure chimique et solubilité	33
I.5.5	Applications des Polythiophènes	34
I.6	LE PRINCIPE DE DOPAGE	34
I.7	LE DIOXYDE DE TITANE	37
I.7.1	Historique.....	37
I.7.2	Présentation du TiO ₂	38

I.7.3	Propriétés physico-chimiques du TiO ₂	38
I.7.4	Champ d'application du TiO ₂	40

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1	PRODUITS DE DÉPART UTILISÉS	47
II.2	SYNTHÈSE DU POLYTHIOPHENE(PTH)	47
II.2.1	Préparation du Polythiophène seul	47
II.2.2	Préparation du composite polythiophène/x% TiO ₂	48
II.2.3	Lavage et séchage	48
II.3	CARACTERISATION DE LA PTh	50
II.3.1	Etude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	50
II.3.2	Etude par spectroscopie UV-Visible	55
II.4	ETUDE DE L'ADSORPTION	58
II.4.1	EVALUATION PHOTOCATALYTIQUE DE MEOSUR LES COMPOSITE PTh/xTiO ₂ (avec $0 \leq x \leq 10$)	58

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1	SYNTHESE DE LA POLYTHIOPHÉNE	60
III.1.1	Polythiophène :	60
III.2	ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IR-TF)	61
III.3	ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	63

III.4 EVALUATION PHOTOCATALYTIQUE	64
III.4.1 Spectre d'absorption UV-Visible de méthyle d'Orange	64
III.5 L'activité photocatalytique	65
III.5.1 Evaluation photocatalytique réalisée sous irradiation UV	65
III.5.2 Etude de l'adsorption	69
III.5.2.1 Isothermes d'adsorption.....	72
III.5.2.2 Mécanisme photocatalytique sous irradiation UV.....	75
CONCLUSION GENERALE	79
ANNEXE	81
RESUME	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1: Exemple d'un colorant azoïque.	12
Figure I-2: Anthraquinone.....	12
Figure I-3: Exemple d'un colorant indigoïde.	13
Figure I-4: Exemple d'un colorant xanthène.	13
Figure I-5: Structure d'un colorant phtalocyanine.	13
Figure I-6: Structure moléculaire des colorants nitrés et nitrosés.	14
Figure I-7: Bleu direct 1 (C. I. Bleu direct 1).....	14
Figure I-8: Bleu mordant 9 (C. I Blue mordant 9).	15
Figure I-9: Acide Rouge 27 (C. I acid red 27).	15
Figure I-10: Acidevert 4 (C. I Basic green 4).	16
Figure I-11: réoxydation in situ du colorant.	16
Figure I-12: forme chimique duméthyle d'Orange.	18
Figure I-13 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	22
Figure I-14: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	23
Figure I-15 : Le processus photocatalytique adopté par la littérature	27
Figure I-16: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	29
Figure I-17: Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (A : masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif; D : température ; E : flux photonique)	30
Figure I-18: Structure du Polythiophène.....	33

Figure I-19: Structure du thiophène.	34
Figure I-20: dopage des semi-conducteurs inorganiques.	35
Figure I-21: dopage des polymères conducteurs.	36
Figure I-22: conductivité de divers polymères conducteurs (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K.	37
Figure I-23: La poudre de Dioxyde de titane.	38
Figure I-24: Forme rutile et anatase du dioxyde de titane.	39
Figure I-25 : spectre d'absorption du TiO ₂ comparé à celui du soleil.	39
Figure I-26: Champ d'application du dioxyde de titane.	40

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Figure II-1: Montage utilisé dans la polymérisation du thiophène et la préparation des composites PTh/x%TiO ₂	48
Figure II-2: formes du polythiophène et des composites obtenus.	49
Figure II-3 : Illustration schématique de la procédure de synthèse de la PTh /TiO ₂	49
Figure II-4: principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier	50
Figure II-5 : donne une photo du spectrophotomètre à IRTF disponible au niveau du Laboratoire de Génie Physique – Université Ibn khaldounTiaret.	51
Figure II-6 : Schéma de diffraction de Bragg.	52
Figure II-7: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.	53
Figure II-8 : principe de la spectroscopie UV-visible.....	54
Figure II-9: Spectrophotomètre UV-1650PC.....	55
Figure II-10: Courbe d'étalonnage de MeO ($\lambda_{max} = 465nm$)......	56
Figure II-11: Montage expérimental utilisé pour la photodégradation de MeO.....	57

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III-1: Mécanisme de polymérisation du thiophène.	60
Figure III-2: Représentation schématique des procédés pour (a) la polymérisation du thiophène et (b) la formation de composites PT / TiO ₂	61
Figure III-3: donne le spectre IR de PTh seul et PTh/TiO ₂ (3 %) et PTh/TiO ₂ (5 %) et PTh/TiO ₂ (7 %) et PTh/TiO ₂ (10 %)	62
Figure III-4: Spectres DRX de TiO ₂ pur et des composites PTh/x%TiO ₂ avec x = 0, 3, 5, 7 et 10.....	63
Figure III-5: spectre d'absorption de MeO présente une bande d'absorption à une longueur d'onde max. $\lambda_{max}=465$ nm.....	65
Figure III-6: dégradation photocatalytique de MeO en présence des composites PTh/x%TiO ₂ à pH naturel ([OM]=10 mg /l).....	66
Figure III-7: Dégradation photocatalytique de MeO en présence des matériaux mélanges directs du PTh et du TiO ₂ à pH naturel ([OM] = 10 mg/l).....	67
Figure III-8: La relation linéaire $\ln(C_0/C_t) = f(t)$ de la photodégradation du MeO sur PTh en présence de TiO ₂ à pH naturel.....	68
Figure III-9: Isotherme d'adsorption de méthyle d'Orange sur TiO ₂ pur, sur PTh pur et sur PTh/TiO ₂ (40%).	70
Figure III-10 : Transformation linéaire de Langmuir de l'adsorption de méthyle d'Orange...	71
Figure III-11 : Représentation Schématique de l'adsorption de MeO sur la surface du composite PT/TiO ₂	72
Figure III-13: Illustration schématique du mécanisme de séparation et de transfert des charges photogénérées sur le mélange PTh/TiO ₂ sous UV.....	73

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1: Les chromophores et auxochromes habituels.....	11
Tableau I-2: caractéristiques de méthyle d'Orange.	18
Tableau I-3: Les différentes étapes de la réaction photocatalytique sur l'oxyde de titane.	28
Tableau I-4: exemples de polymère conducteurs.....	31

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau II-1: Produits de départ utilisés dans la synthèse de la PTh.....	47
Tableau II-2: Résultats de l'étalonnage de méthyle d'Orange	55

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau III-1: Pics d'absorption caractéristiques obtenus à partir du spectre FTIR de la PTh et TiO ₂ et les composites PTh/TiO ₂	62
Tableau III-2: Les angles de diffraction 2θ et les plans hkl correspondants de la phase TiO ₂	63
Tableau III-3: Taux de décoloration maximal de MeO sur les composites PTh/x%TiO ₂ après 105 min d'irradiation sous UV.....	66
Tableau III-4: Taux de décoloration maximal de MeO des mélanges directs de PTh/x%TiO ₂ après 145 min d'irradiation sous UV.	67
Tableau III-5: Les valeurs des constantes de vitesses (K _{app}), des temps de demi-vie (t _{1/2}) et des coefficients de corrélation (R ²) pour la dégradation photocatalytique du MeO sur PTh en présence de TiO ₂	68
Tableau III-6: paramètres d'adsorption de Langmuir de MeO sur les différents matériaux... 71	71

LISTE D'ABREVIATION

PTh : polythiophène.

MeO : méthyle d'orange.

POA: procédés D'oxydation avances.

UV : Ultra-violet.

h : La constante de Planck.

v: La fréquence d'une onde.

E_G : énergie de la bande interdite (gap).

BV: bande de valence.

BC: bande de conduction.

GE: General Electric.

PCE: polymères conducteurs extrinsèques.

PCI: polymères conducteurs intrinsèques.

λ_{max}: longueur d'onde maximale.

FT-IR: Infra-Rouge à Transformée de Fourier.

DRX : la diffraction des Rayon X.

Abs : L'absorbance.

PPm : partie par million



**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément indispensable dans la vie et pour la plupart des activités humaines, telles que les activités agricoles, industrielles et domestiques (alimentation en eau potable). Bien que l'eau soit très présente sur terre, l'eau douce ne présente que 1 % du total des ressources, le reste étant de l'eau salée ou bloquée sous forme de glace. Mise à part la rareté de cette eau douce, sa répartition géographique n'est pas du tout uniforme sur la terre. À titre d'exemple, les pays les plus riches en eau sur le pourtour méditerranéen en détiennent les deux tiers des ressources, alors que d'autres pays du sud sont en dessous du seuil de pénurie. En effet, la question de pénurie d'eau douce est devenue un problème mondial. Les données alarmantes concernant les changements climatiques (sécheresses, inondations...) et l'épuisement des nappes phréatiques rendent même les pays riches en eau, vulnérables à un tel problème. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, résulte du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant qui provoquera une dégradation de l'écosystème [1], surtout avec le développement des activités économiques et industrielles, lesquelles contaminent des réseaux trophiques complets et présentent un risque sérieux pour l'écosystème, particulièrement dans la chaîne alimentaire consommée par l'être humain [2].

La gestion des eaux usées est alors devenue une nécessité primordiale, et le sujet d'épuration et de recyclage des eaux s'est posé, de plus en plus, ces dernières années. Les stations d'épuration urbaines qui utilisent en général un traitement biologique, ne permettent pas de traiter les effluents industriels contenant des composés organiques non biodégradables ou bactéricides très récalcitrants. Des opérations spécifiques sont alors nécessaires pour éliminer ces polluants toxiques, telles que les procédés chimiques ou physiques de dépollution des eaux, qui sont généralement des techniques difficiles à mettre en œuvre et très onéreuses. De nouvelles technologies sont alors apparues ces dernières années, parmi lesquelles les procédés d'oxydation avancés (POA). Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces oxydantes très réactives telles que les radicaux superoxydes, hydroxyles et hydroperoxydes, pour dégrader les polluants organiques récalcitrants.

La photocatalyse hétérogène est l'un de ces POA, qui a déjà démontré sa capacité à traiter un grand nombre de polluants. Propulsée par l'avancée des technologies dites photoniques, cette technique a gagné du terrain ces vingt dernières années et s'est révélée très efficace pour

éliminer les composés toxiques existant dans l'eau de façon économique et propre, car elle utilise une source d'énergie renouvelable et des matériaux semi-conducteurs à coût limité comme le dioxyde de titane (TiO_2). Mais cette technique a tout de suite montré ses limites surtout dans les applications réelles sous lumière solaire à cause de la limite d'absorbance du TiO_2 (dans le domaine UV seulement) et de la recombinaison des paires de charges électrons/trous.

Le principal enjeu de la recherche dans ce domaine est devenu donc la mise au point de nouveaux matériaux photocatalyseurs capables d'absorber la lumière UV. Afin de pouvoir utiliser efficacement les propriétés de la photocatalyse pour des applications solaires, plusieurs solutions ont été proposées, parmi lesquelles on trouve, la modification de la surface par des métaux ou par d'autres semi-conducteurs ou par confection de matériaux combinés Polymère/ TiO_2 , et ce, afin de rendre l'énergie de la bande interdite plus faible, et/ou de ralentir la recombinaison des paires de charges électron/trou.

La solution de couplage de deux semi-conducteurs reste l'une des plus étudiées et porte beaucoup d'espoirs car elle permet d'utiliser la différence entre les gaps relatifs à chacun pour empêcher la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence.

Dans la première partie de ce mémoire, nous présentons une synthèse bibliographique, qui rassemble les données essentielles sur la pollution, ses diverses origines et ses traitements. Une grande partie sera consacrée aux colorants, lesquels sont considérés comme des substances toxiques. Nous attacherons plus d'attention à la pollution de l'eau par des micropolluants organiques. La deuxième partie est consacrée aux polymères conducteurs tels que le polythiophène, le phénomène d'adsorption et ses mécanismes, la photocatalyse hétérogène et l'utilisation des matériaux semi-conducteurs, tels que le TiO_2 .

La partie expérimentale est subdivisée en trois grandes parties :

- La première partie sera consacrée à la synthèse et à la caractérisation par les différentes techniques d'analyse (DRX, IRTF, UV-Visible) du polythiophène pur et des composites PTh/x% TiO_2 (avec x=3, 5, 7 et 10).
- La deuxième partie portera sur l'étude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de méthyle d'Orange (MeO), dans une première partie, en présence des composites PTh/x% TiO_2 (avec x=3, 5, 7 et 10), et dans une deuxième partie, en présence d'un mélange

direct entre le PTh et le TiO_2 à différents pourcentages (le taux de TiO_2 dans le mélange varié entre 10 et 40 % en poids) sous irradiation UV.

- La dernière partie portera sur l'étude de l'adsorption du polluant MeO sur TiO_2 pur, sur PTh pur et sur le matériau du mélange direct PTh/x% TiO_2 donnant les meilleurs résultats en photocatalyse.

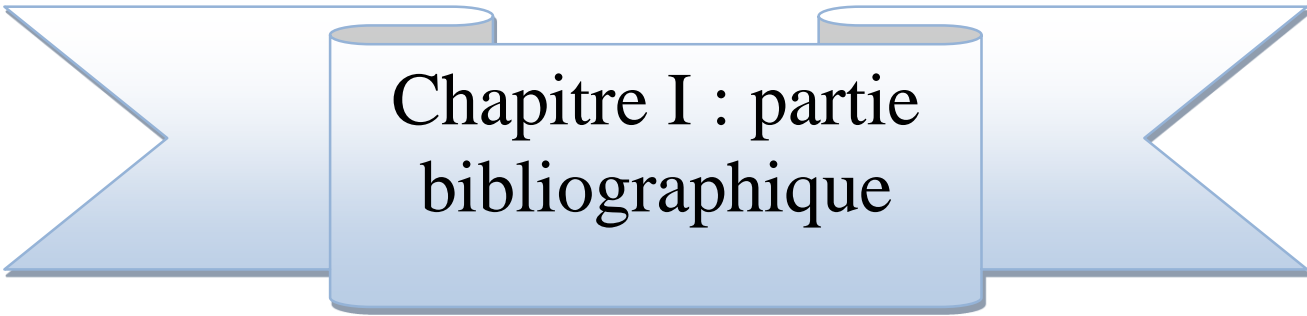
Le dernier chapitre portera sur les résultats obtenus et les différentes interprétations.

Ce mémoire sera clôturé par une conclusion et des perspectives qui ouvriront le champ à d'autres applications.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] N. BARKA. L'ELIMINATION DES COLORANTS DE SYNTHÈSE PAR ADSORPTION SUR PHOSPHATE NATUREL. THESE DOCTORAT. UNIVERSITE AGADIR (MAROC). (2008).

[2] MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. JANVIER. PLAN NATIONAL D' ACTIONS POUR L'ENVIRONNEMENT ET LE DEVELOPPEMENT DURABLE (PNAE. DD). ALGERIE (2002).



Chapitre I : partie
bibliographique

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LA POLLUTION

La contamination et la pollution se rapportent toute les deux à la présence des produits chimiques dans l'environnement. La contamination se réfère à la présence d'un ou plusieurs produits chimiques à des concentrations plus hautes que la normale, mais non assez pour causer des dégâts biologiques ou écologiques. Cependant le verbe Polluer est dérivé du latin pollué de faute ou de corruption.

De ce fait le sens le plus commun est de faire quelque chose d'impropre ou nuisible pour les êtres vivants, en particulier par l'ajout des déchets ou des eaux usées. Les polluants peuvent être également caractérisés par leurs classes chimiques ou physiques, par leurs utilisations, par leurs sources industrielles, par la forme ou ils sont susceptibles d'être présents (dans l'air, l'eau, la nourriture ou d'autres médias), par les organes qu'ils attaquent ou leur effets sur la santé, par les lois qui contrôlent leur utilisations et par leur formes de présences causant problème à l'échelle local, régional ou mondial. Tous ces systèmes de catégorisation sont valides mais aucun n'est sans défauts.

La pollution survient lorsque l'environnement est contaminé, sali par des déchets, des produits chimiques ou des substances toxiques. Il existe 3 formes principales de pollution.

I.1.1 Pollution de l'air

La pollution de l'air est un type de pollution défini par une altération de la pureté de l'air, par plusieurs substances ou particules présentes à des concentrations et durant des temps suffisants pour créer un effet toxique ou écotoxique.[1] On compte aujourd'hui des dizaines de milliers de molécules différentes, polluants avérés ou suspectés qui, pour beaucoup, agissent en synergie entre eux et avec d'autres paramètres (UV solaire, ozone, etc....).[2]

I.1.2 Pollution du sol

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle agricole suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols. Ces pollutions peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation des cultures poussant sur ces sols. [3]

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.3 Pollution de l'eau

L'eau est une substance unique, parce qu'elle peut renouveler et nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter (par le procès de sédimentation) ou décomposition, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents dans les concentrations dangereuses. Mais, ce procès naturel prend du temps, et c'est difficile quand des quantités excessives de contaminants dangereux sont ajoutées à l'eau. Et les humains sont en train d'utiliser plus et encore plus de matériels qui polluent les sources d'eau de lesquels nous buvons. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau nous entourent. [4]

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. [5]

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour nous fournir les aliments et biens dont nous avons besoin. [5]

I.1.4 Les sources de la pollution

Dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états : solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. [5]

I.1.4.1 Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun. [5]

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.4.2 Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [5]

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l. [5]

I.1.4.3 Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés. [5]

I.1.4.4 Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes. [5]

I.1.4.5 Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives. [5]

I.1.5 Les types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libre dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [6].

I.1.5.1 Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [7]. Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes [6].

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.5.2 Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [6].

I.2 GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

I.2.1 Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancrée origine utilisées. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle. Pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [8]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

[9] (pas de données récentes sur la production actuelle). On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colleur Index [10] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7) Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement Ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) où des complexes de métaux de transition), autochromes et de structures aromatisants conjugués (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π où n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe autochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, ...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [11]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le **Tableau I-1**.

Tableau I-1: Les chromophores et auxochromes habituels.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Ao (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₂)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (Colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application

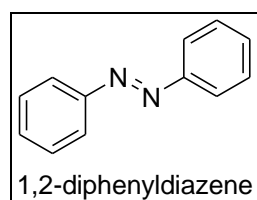
CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.2.2 Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [12] **Tableau I-1**.

I.2.2.1 Les colorants azoïques

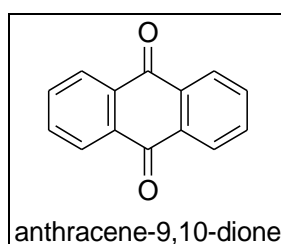
Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe Fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de L'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques Liés par un groupe chromophore azo.



FigureI-1: Exemple d'un colorant azoïque.

I.2.2.2 Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ouamines.

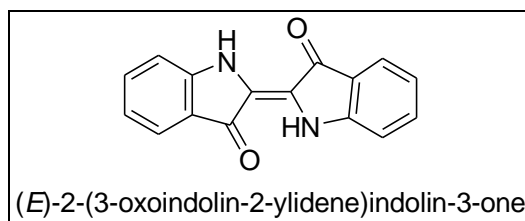


FigureI-2: Anthraquinone

I.2.2.3 Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

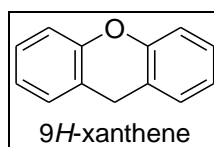
CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



FigureI-3: Exemple d'un colorant indigoïde.

I.2.2.4 Les colorants xanthène

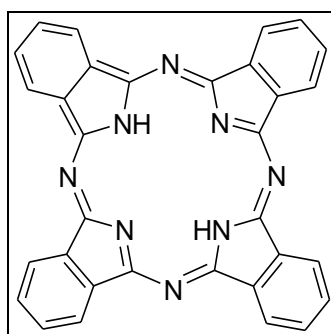
Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



FigureI-4: Exemple d'un colorant xanthène.

I.2.2.5 Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

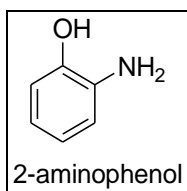


FigureI-5: Structure d'un colorant phtalocyanine.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.2.2.6 Les colorants nitrés et nitrosés

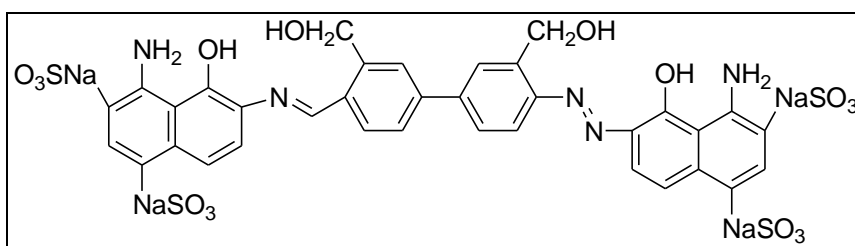
Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et Relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro. (-NO) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). Exemple: C.I. Basic Green 4 : On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [13].



FigureI-6: Structure moléculaire des colorants nitrés et nitrosés.

I.2.2.7 Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.) Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [14].

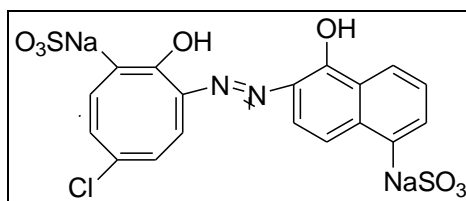


FigureI-7: Bleu direct 1 (C. I. Bleu direct 1).

I.2.2.8 Les colorants à mordant

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [9].

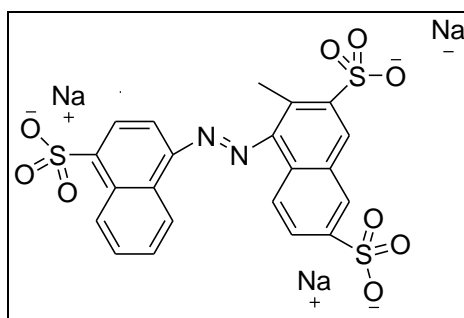
CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



FigureI-8: Bleu mordant 9 (C. I Blue mordant 9).

I.2.2.9 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.



FigureI-9: Acide Rouge 27 (C. I acid red 27).

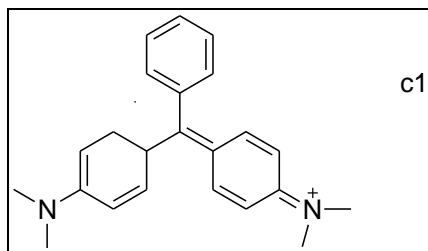
I.2.2.10 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [13].

I.2.2.11 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [13].

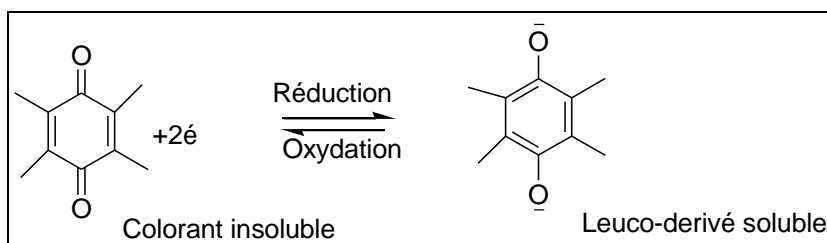
CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



FigureI-10: Acide vert 4 (C. I Basic green 4).

I.2.2.12 Les colorants de cuve :

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.



FigureI-11: réoxydation in situ du colorant.

I.2.2.13 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [15]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, ... etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [16].

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.2.3 Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorant alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramique (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile...etc.).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical...etc.) [17].

I.2.4 Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau. Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est l'origine de pollution et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

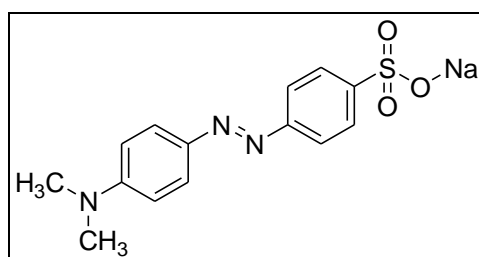
I.2.5 Toxicité des colorants azoïques

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [18] Cependant, leur réduction (rupture de la liaison azoïque) engendre la formation des amines aromatiques qui sont connues cancérigènes. En revanche, ces derniers leur toxicité est fortement liée à la structure spatiale ou la position des groupes aminés. Ainsi la toxicité de ces colorants dépend de la position des substituant. En raison de ces effets, il est clair que les colorants azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement d'où l'importance de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.2.6 Le Méthyle d'Orange

Appelée aussi l'Hélianthine, orangé III, l'orangé de méthyle est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ **FigureI-12** avec une masse molaire de $327,33g\ mol^{-1}$. Le couple acide-base correspondant est : $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH / C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$. Le pKa de ce couple est 3,39. Les principales caractéristiques physicochimiques du méthyle orange sont présentées dans le **TableauI-2** [19].



FigureI-12: forme chimique du méthyle d'Orange.

TableauI-2: caractéristiques de méthyle d'Orange.

Nom	Méthyle d'Orange
Symbole	MeO
Masse molaire (g/mol)	327,34 g/mol
Point de fusion	>300°C
Solubilité	5,20 g/l dans l'eau à 19,85 °C
Absorption max pH=3,1	$\lambda = (501-504)$ nm
Absorption max pH=4,4	$\lambda = (467-471)$ nm
Synonyme	hélianthine
Coefficient d'extinction spécifique	≥ 1320

I.2.7 Traitement pour la dépollution de l'eau

Le traitement pour la dépollution de l'eau est principalement utilisé dans le cadre de l'épuration des eaux usées. Le type de dépollution appliqué à l'eau est défini par la nature de la pollution à traiter. Les eaux usées issues d'une utilisation domestique ou industrielle sont

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

collectées avant d'être acheminées vers des sites de traitement : les stations d'épuration ou de dépollution. Dans ces installations l'eau subit différents traitements destinés à débarrasser des polluants, matières, germes, bactéries et autres résidus, avant d'être rejetée propre et purifiée. Les différents traitements de dépollution sont principalement le dégrillage, le tamisage, le dégraissage, les traitements visant à éliminer spécifiquement les composés organiques, les traitements par ultraviolets, par le chlore ou par l'ozone. On cite aussi la photocatalyse hétérogène étudiée dans le but de traitement des eaux [20].

I.2.7.1 Méthodes classiques de dépollution de l'eau

L'élimination ou l'extraction des polluants des eaux contaminées se fait par plusieurs méthodes, parmi ces méthodes :

I.2.7.2 Méthode par précipitation chimique

Elle consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles par ajout d'un réactif. L'objectif essentiel de ce procédé est la valorisation des métaux plutôt que l'épuration de l'effluent [21].

I.2.7.3 Extraction par solvant

C'est une technique très employée en hydrométallurgie ; le métal en solution dans la phase aqueuse est extrait par agitation avec une phase organique non miscible sur laquelle se fixe le métal. Les phases sont séparées ensuite et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée dans le milieu récepteur après traitement [22].

I.2.7.4 Extraction par membrane

C'est une technique coûteuse employée également pour la récupération des métaux ; elle est surtout sujette au colmatage des membranes ce qui limite son utilisation [21].

I.2.7.5 Résines échangeuses d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles (résine), comportant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altération ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs fixés sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

solution. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existants dans ce liquide au début de l'échange. Les résines échangeuses d'ions sont employées pour éliminer et recycler les métaux dans les eaux résiduaires générés par l'industrie avec des taux d'élimination supérieurs à 90 % [23]. Les résines échangeuses d'ions sont coûteuses mais présentant une bonne efficacité pour l'élimination des métaux dans l'eau.

I.2.7.6 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique bien connu, entre autre en purification des métaux ; il permet de réduire les cations métalliques l'état simple. La cellule électrochimique est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrodéposition) et une cathode. L'électrolyse est mise en œuvre grâce aux réactions d'oxydoréduction suivantes :

- réaction d'oxydation à l'anode où on observe la formation des cations.
- réaction de réduction à la cathode : $m^{2+} + 2e^- \rightarrow m$ où on observe la formation du dépôt métallique.

En générale, ce procédé est utilisé pour le traitement des eaux à fortes teneurs en métaux, de l'ordre de quelques g/l, cependant le coût du réacteur (électrolyseur) reste élevé [23].

I.3 GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [24]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [25]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

I.3.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [26]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [24, 25, 27, 28]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

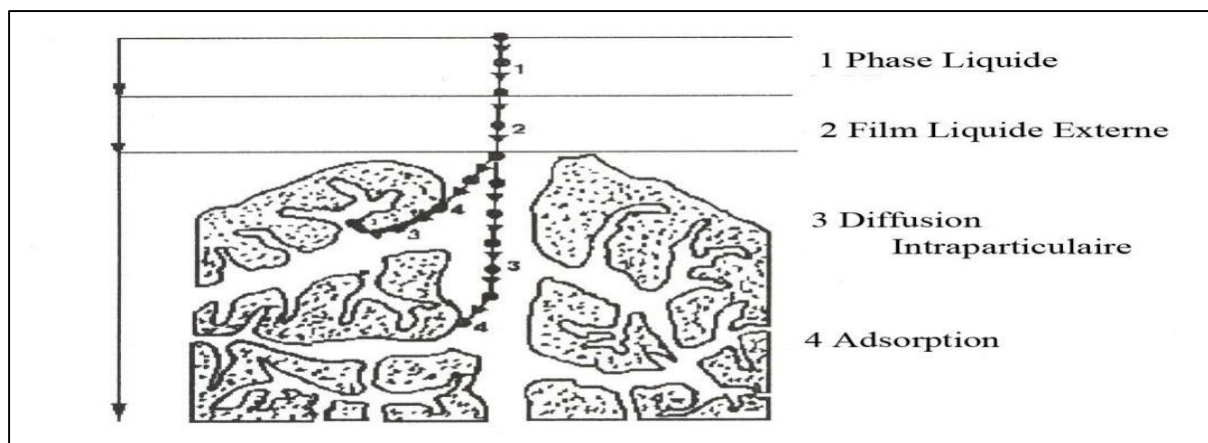
I.3.2 Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [24, 25, 27, 28]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [29-30]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

I.3.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **Figure I-13** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



FigureI-13 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux[31].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

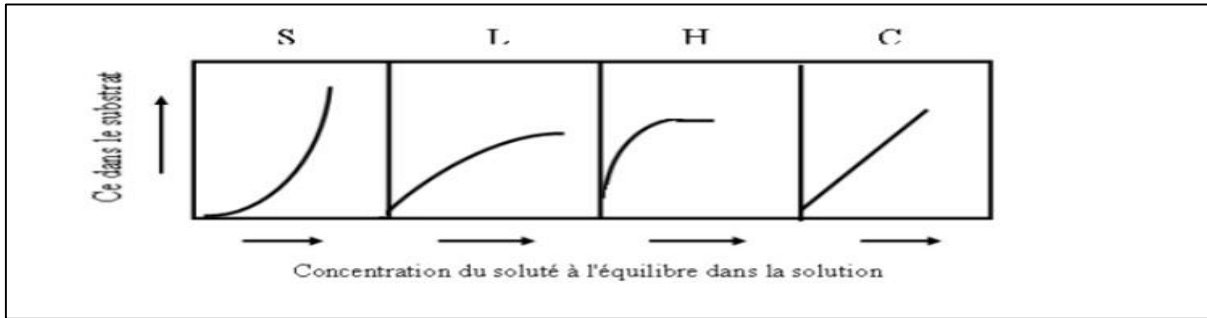
I.3.4 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.5 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La **Figure I-14** illustre la forme de chaque type d'isothermes.



FigureI-14: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [32].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [32] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

I.3.5.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.5.2 Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [33].

I.3.5.3 Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [33].

I.3.5.4 Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [33].

I.3.6 Modèles d'isothermes

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I.3.6.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K.C_e}{1+K.C_e} \quad (\text{Eq.I-1})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [34] :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K.Q_m} \times \frac{1}{C_0} \quad (\text{Eq.I-2})$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K.Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [35] : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.6.2 Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [36]. Elle se présente sous la forme :

$$Q = Kf \cdot Ce^{\frac{1}{nF}} \quad (\text{Eq.I-3})$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

Ce : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

Kf et $1/nF$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [34] :

$$\text{Ln } Q = \text{Ln } Kf + 1/nF \text{ Ln } Ce \quad (\text{Eq.I-4})$$

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln Ce**, on obtient une droite de pente **1/nF** et d'ordonnée à l'origine **Ln Kf**

I.4 LA PHOTOCATALYSE :

La photocatalyse hétérogène est apparue à la fin du 20^{ème} siècle comme nouveau « Procédé d'Oxydation Avancé » (POA). Actuellement, plus de 1000 articles par an sont publiés concernant cette nouvelle science.

La photocatalyse s'est avérée efficace en chimie verte, chimie fine et les POA [37-38]. La photocatalyse appartient à la catalyse, ce qui lui confère toutes les bases de cette discipline avec généralement comme catalyseur TiO_2 capable à la fois d'absorber les photons $h\nu \leq E_g$ et d'adsorber les réactifs.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.1 Le principe de la photocatalyse :

I.4.1.1 La photocatalyse en présence des rayonnements UV :

La photocatalyse décrit le processus réactionnel lorsqu'un semi-conducteur (habituellement TiO_2) est exposé à la lumière d'une énergie suffisante pour exciter le matériau et produire des espèces réactives oxydantes qui vont conduire à la dégradation des polluants organiques **Figure I-15**.

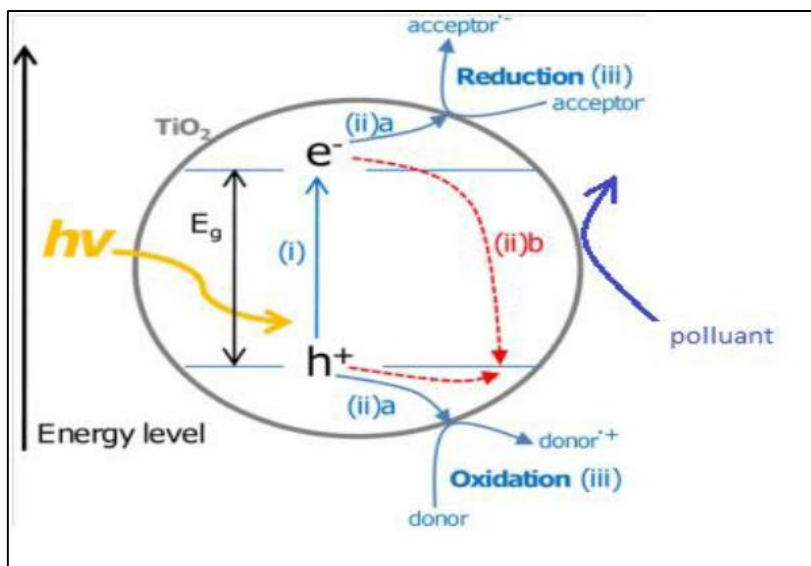


Figure I-15 : Le processus photocatalytique adopté par la littérature [39].

La réaction photocatalytique, suit les mêmes étapes qu'une réaction catalytique [40] ; ces étapes sont :

- Diffusion des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur.
- Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur.
- Réaction photocatalytique en phase adsorbée.
- Désorption du ou des produit(s).
- Diffusion des produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

La réaction photocatalytique est une réaction d'oxydoréduction qui s'effectue à la surface du semi-conducteur irradié. Des paires électron-trou sont engendrées par cette irradiation, les

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

trous positifs ($h+BV$) dans la bande de valence sont générés par le départ des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (**Eq. 1-5**) [41].

Les paires électron-trou peuvent soit réagir séparément avec d'autres molécules du milieu réactionnel soit se recombiner en dégageant de la chaleur [42] (**Eq. 1-6**).

Les trous vont réagir soit avec l'eau soit avec les ions hydroxyles pour former de puissants oxydants les radicaux hydroxyles (**Eq. 1-7**) [43]. Les $e-BC$ peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire adsorbé et former le radical super oxyde ($O_2\cdot-$) (**Eq. 1-8**) [44]. Les radicaux hydroxyles étant de puissants oxydants vont minéraliser partiellement ou totalement les polluants organiques (**Eq. 1-9**) [45]. Le radical super oxyde ($O_2\cdot-$) peut réagir avec H^+ pour générer un radical hydro peroxyde $HOO\cdot$. (Eq. 1.10)[44], la combinaison de deux radicaux hydro peroxyde donne H_2O_2 (**Eq. 1-11**) [46, 47]. $O_2\cdot-$ et $HOO\cdot$. Peuvent contribuer à la minéralisation partielle ou totale des polluants organiques (**Eq. 1-12**) (**Eq. 1-13**) [45].

Tableau I-3: Les différentes étapes de la réaction photocatalytique sur l'oxyde de titane.

$TiO_2 + h\nu \rightarrow h + BV + e^- BC$	(1-5)
$e-BC + h + BV \rightarrow energy$	(1-6)
$H_2O + h + BV \rightarrow \cdot OH + H^+$	(1-7)
$O_2 + e- BC \rightarrow O_2\cdot-$	(1-8)
$\cdot OH + pollutant \rightarrow \rightarrow H_2O + CO_2$	(1-9)
$O_2\cdot- + H^+ \rightarrow \cdot OOH$	(1-10)
$\cdot OOH + \cdot OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(1-11)
$O_2\cdot- + pollutant \rightarrow \rightarrow CO_2 + H_2O$	(1-12)
$\cdot OOH + pollutant \rightarrow CO_2 + H_2O$	(1-13)

Notons que la vitesse de formation des paires électron-trou dépend de l'intensité de la lumière absorbée et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. Une intensité lumineuse trop importante engendre la recombinaison des paires électron-trou ce qui inhibe l'activité photocatalytique ; l'optimum est obtenu pour un flux de $25mW/cm^2$ [37].

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.2 Mécanisme photocatalytique de TiO₂

La photocatalyse hétérogène en présence de semi-conducteur est un procédé d'oxydation avancée (POA) très efficace, elle a été employée dans des processus de purification d'eau des polluants et des contaminants d'origine naturelle et humaine. Elle a fait son apparition dès les années soixante-dix [48].

Le mécanisme photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm **Figure I-16. (Eq. I-14)**. Un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), en créant un site d'oxydation (un trou h⁺) et un site de réduction (un électron e⁻) (processus 1) [49] :

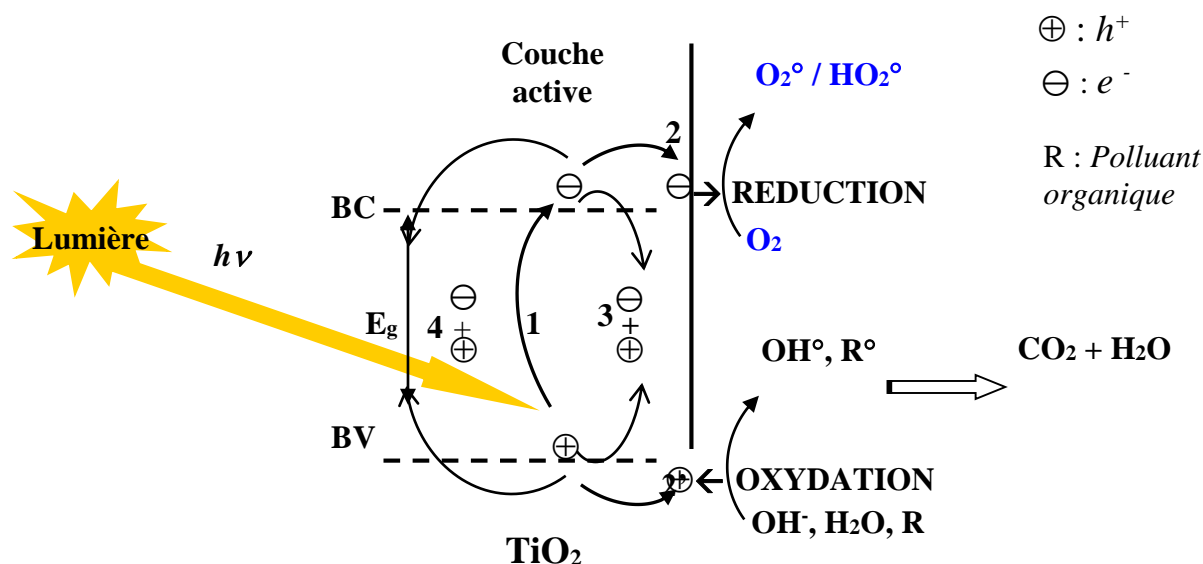
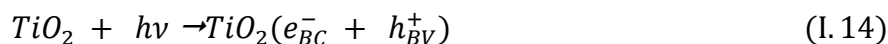


Figure I-16: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

I.4.3 Dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque

Les colorants azoïques sont caractérisés par les liaisons doubles (N=N) liées généralement à des groupes aromatiques. Cette liaison détermine la couleur du colorant et sa rupture conduit à la décoloration de ce dernier. La décoloration par le photocatalyseur TiO₂ de divers colorants azoïques tels que le méthyle orange et l'acide rouge a été étudiée [50, 51, 52, 53-54]. Les taux de minéralisation sont déterminés par le taux d'abattement du carbone organique total (COT). Chaker et al. [51, 52] ont reporté que le dopage par Ag, Au ou Pd exalte

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

l'activité photocatalytique de TiO₂ mésoporeux sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire dans la dégradation du méthyle orange.

I.4.4 Influence des différents paramètres en photocatalyse hétérogène

La vitesse de la réaction photocatalytique dépend des paramètres réactionnels (pH de la solution, concentration initiale du composé organique, intensité de la lumière, masse du catalyseur, température) et des paramètres liés aux caractéristiques du photocatalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...). Herrmman a étudié les cinq principaux paramètres qui influencent le processus photocatalytique, lesquels sont présentés dans la **Figure I-17**.

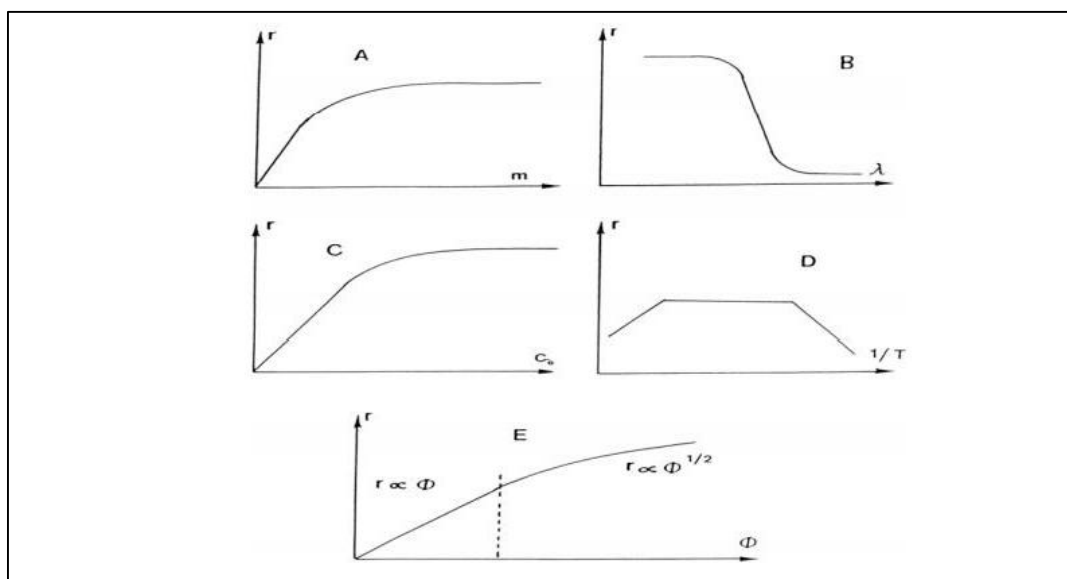


Figure I-17: Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (A : masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif; D : température ; E : flux photonique) [55]

I.5 LES POLYMERES CONDUCTEURS

I.5.1 Introduction

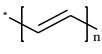
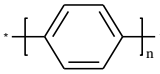
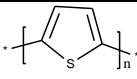
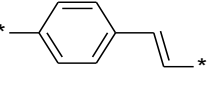
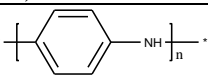
Le terme polymère conducteur comprend la famille des polymères conducteurs ioniques et celle des polymères conducteurs électroniques [56]. Ces deux familles se distinguent de par la nature des charges circulant dans le polymère ; soit des ions ou des électrons.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

La conductivité des polymères conducteurs ioniques provient de la mobilité des ions dispersés dans la matrice polymère. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes solides [57] et comme membranes séparatrices dans les piles à combustibles.

Les polymères conducteurs électroniques sont généralement classés en polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques. Néanmoins, le premier semble peu approprié puisqu'il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres conductrices, etc.) [58]. La conductivité provient de la percolation de la phase conductrice, la matrice polymère est isolante. Par conséquent, le terme polymère conducteur électronique (ou polymère conducteur) sera utilisé dans le présent mémoire pour décrire les polymères conducteurs intrinsèques uniquement. Ces derniers ont la propriété de transporter des charges ; des électrons ou des trous d'électrons possèdent, dans presque tous les cas, une structure RC-conjuguée qui consiste en l'alternance de liaisons simples et doubles permettant la délocalisation des électrons le long de la chaîne polymère [59]. Le **Tableau I-4** présente les principales familles de polymère conducteur.

Tableau I-4 : exemples de polymère conducteurs.

Familles de polymère conducteur	Exemples
Polyéniques	 Polyacétylène
Aromatiques	 Poly (<i>p</i> -phénylène)
Aromatiques hétérocycliques	 Polythiophène
Mixtes	 Poly (<i>p</i> -phénylène – vinylène)
Aromatiques hétéroatomes	 polyaniline

I.5.2 Types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués [60].

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.5.2.1 Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Appelés également composites conducteurs, ils sont caractérisés par une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion [61].

I.5.2.2 Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel les années 80[62]. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible [63].

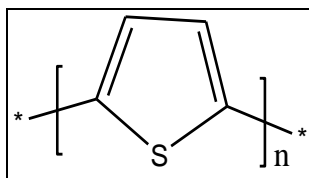
I.5.2.3 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a une alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique [64]. Pour allier les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés conductrices des métaux, on peut introduire une charge dans la structure du polymère semi-conducteur par un processus dit : le dopage.

I.5.3 Polythiophène

Les Polythiophènes forment une famille de polymères résultant de la réaction de polymérisation du thiophène, un hétérocycle sulfuré, qui peut devenir conducteur quand des électrons sont ajoutés ou retirés des orbitales p conjuguées par dopage. Polymère - Semi-conducteur organique - Matériau semi-conducteur - Semi-conducteur - Micro-électronique - Électronique – Thiophène

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



FigureI-18: Structure du Polythiophène.

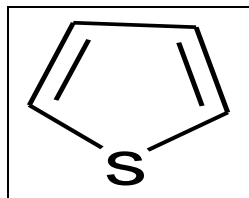
Unité de répétition monomère de Polythiophène non substitué. Les étoiles indiquent les groupes de terminaison de la chaîne polymère.

Les Polythiophène montrent des propriétés optiques résultant de leur structure conjuguée, comme le démontre la fluorescence d'une solution de Polythiophène substitué sous irradiation UV. Les Polythiophène (PT) forment une famille de polymère (macromolécules) résultant de la réaction de polymérisation du thiophène, un hétérocycle sulfuré, qui peut devenir conducteur quand des électrons sont ajoutés ou retirés des orbitales p conjuguées par dopage. La propriété la plus remarquable de ces matériaux, la conductivité électrique, est une résultante de la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère - d'où quelquefois leur qualification de «métaux synthétiques». Cependant, elle ne forme pas l'unique propriété intéressante due à cette délocalisation des électrons. Les propriétés optiques dépendent en effet des stimuli environnementaux, avec des modifications drastiques de couleur selon le solvant, la température, le potentiel appliqué, et les liaisons à d'autres molécules. Les changements de couleurs et de conductivité sont induits par le même mécanisme - la torsion du squelette polymère, rompant la conjugaison - ce qui fait d'eux des capteurs chimiques donnant une large gamme de réponses électroniques et optiques. Les polymères à base de thiophène sont parmi les polymères les plus étudiés et les plus utilisés comme matériaux π -conjugués. Les travaux sur le thiophène et ses dérivés représentent une part importante des recherches sur les polymères conducteurs. Les études portant sur ces composés en tant que polymères conducteurs ont commencées au début des années 80 [65]. En 1986, Elsenbaumer et al. Rendent le polythiophène soluble [66], ce qui en fait le premier polymère conjugué hétérocyclique soluble et donc pouvant être mis en forme. Cette étape, décisive pour les applications technologiques, fut suivie en 1988 par l'utilisation de ce polymère dans la fabrication du premier véritable transistor à effet de champ à base de matériaux organiques [67]. Depuis, le polythiophène fait l'objet de nombreuses publications et les dispositifs utilisant ce polymère dans le domaine de l'optoélectronique ne cessent de s'améliorer [68-69].

I.5.4 Structure chimique et solubilité

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Le polythiophène fait partie de la famille des polymères conducteurs hétérocycliques, c'est-à-dire qu'un atome différent de l'atome de carbone est présent dans son Cycle. Il s'agit d'un atome de soufre **Figure I-19**, son énergie de résonance est de 32 Kcal/mol. Sa structure chimique lui confère des propriétés intéressantes en termes de stabilité et de résistance à la chaleur.



FigureI-19: Structure du thiophène.

I.5.5 Applications des Polythiophènes

En raison des propriétés distinctes du polythiophène, ce dernier présente une large gamme d'applications. Parmi lesquelles on peut citer :

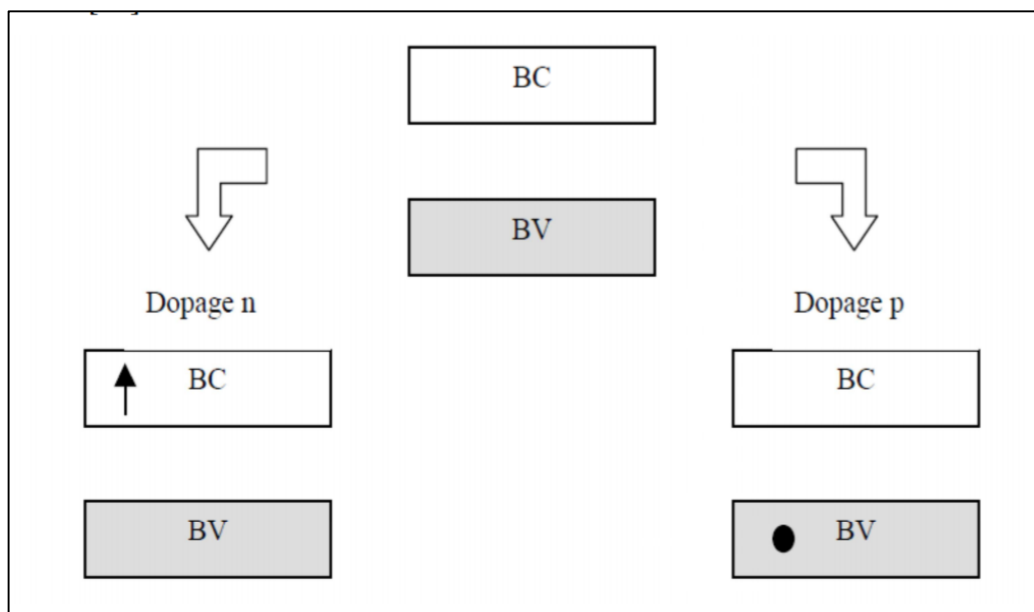
- Les batteries organiques rechargeables [25] ;
- Les transistors à effet de champs, à l'état non dopée ;
- Les cellules photovoltaïques ;
- Les lasers polymères ;
- L'électroluminescence, les diodes émettrices de lumière, capacité d'émettre de la lumière suite à une excitation électrique ;
- Les membranes de séparation de phase de gaz, les blends avec les polymères isolants [27]
Les détecteurs biologiques

I.6 LE PRINCIPE DE DOPAGE

On parle de dopage de polymères, par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques classiques, même si, le processus chimique et le phénomène physique engendré sont très différents. Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou acceptuses (dopage de type p) dans le matériau par substitution des atomes d'origine.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme de bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n ou p revient à introduire dans le bas de la bande de conduction ou le haut de la bande de valence un électron ou un trou délocalisé la **Figure I-20** [70].

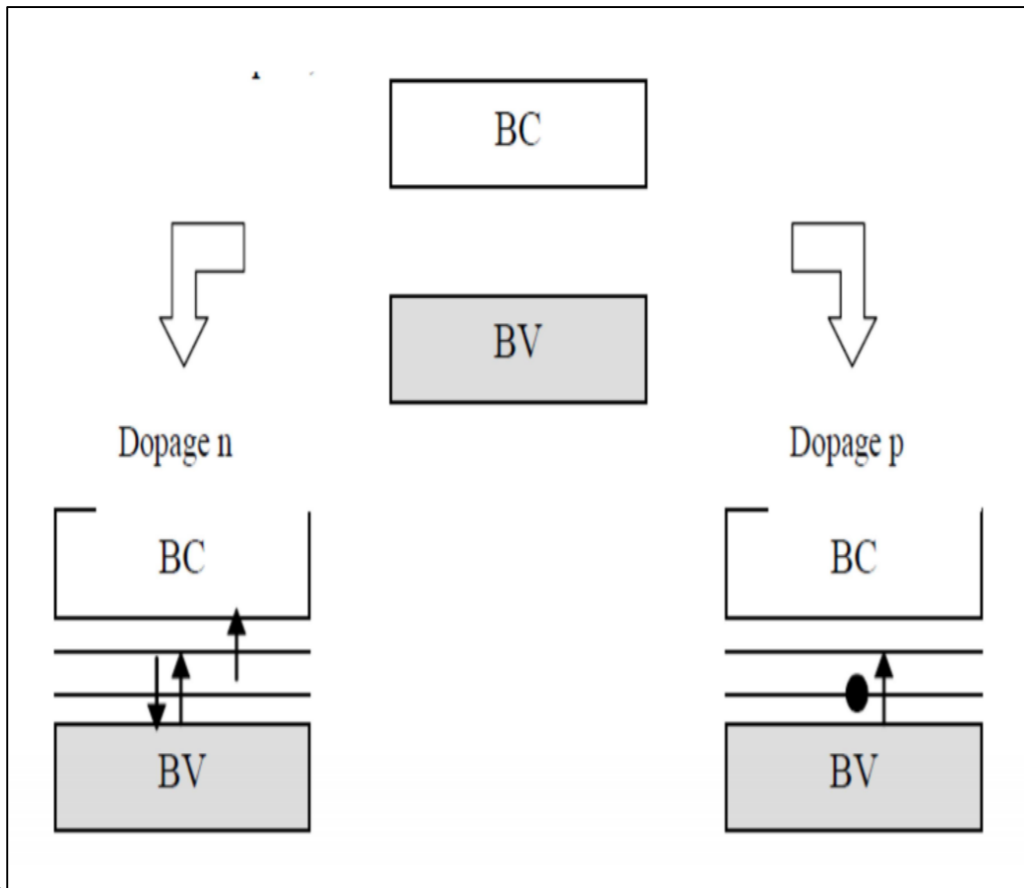


FigureI-20: dopage des semi-conducteurs inorganiques.

Le dopage des polymères conducteurs est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère qui peut être effectuée soit par voie électrochimique, soit par exposition à des gaz, soit en solution contenant des espèces oxydantes (type p) ou réductrices (type n). L'apparition de ces charges supplémentaires casse la structure répétitive de la molécule et introduit localement une déformation du réseau. Donc, le schéma de bandes n'est pas rigide [71]. Du fait de la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés. Ils sont déplacés et apparaissent comme des états localisés dans le gap (Figure I-21).

Parallèlement, le nombre d'états qui restent dans la bande de valence et dans la bande de conduction diminue d'autant. Pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué, la neutralité du système est assurée par l'insertion d'un contre ion au voisinage de la chaîne. Contrairement au dopage des semi-conducteurs classiques, celui-ci est réversible et facilement contrôlable

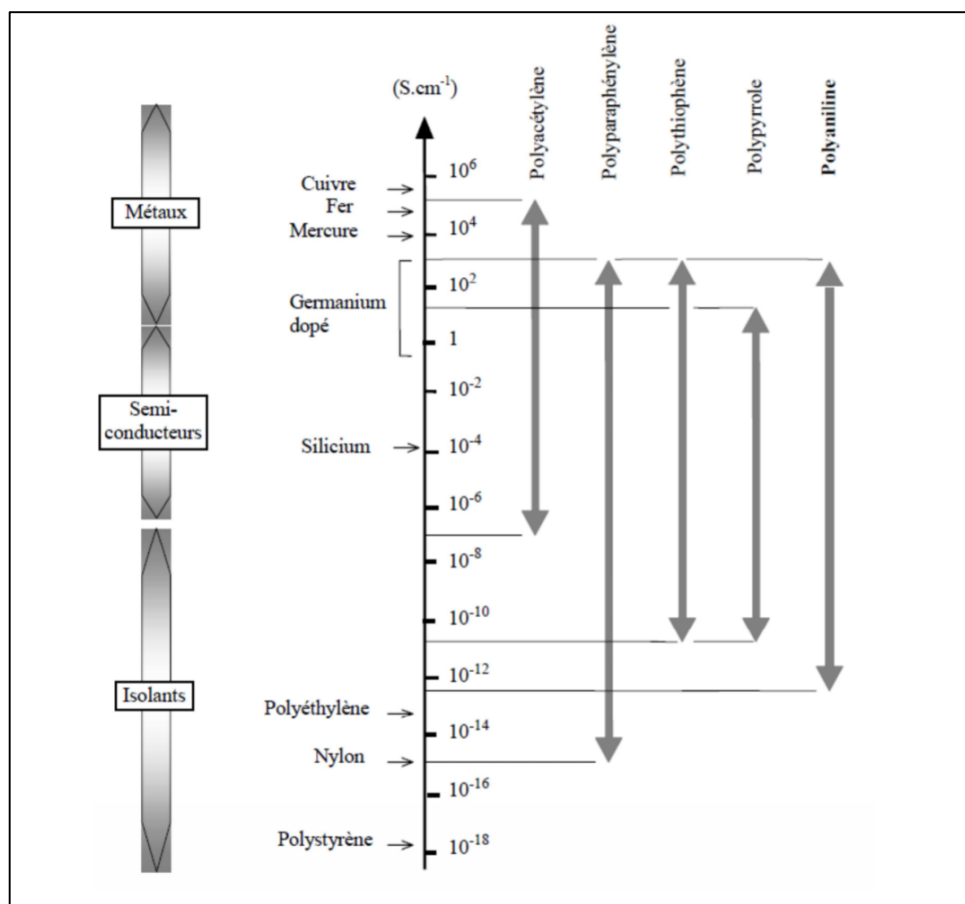
CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



FigureI-21: dopage des polymères conducteurs.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Les espèces introduites (porteurs de charge) permettent d'assurer le transport électronique dans ces matériaux. En fonction du dopant et du taux de dopage, on peut observer une transition isolant-conducteur voire dans certains cas isolant-métal **FigureI-22**.



FigureI-22: conductivité de divers polymères conducteurs (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K.

I.7 LE DIOXYDE DE TITANE

I.7.1 Historique

Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor (1761-1817). Après examen des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannacanite (c'est-à-dire ilménite) [72]. Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur [73]. Indépendamment, en 1795 à Berlin, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth a découvert le même oxyde préparé à partir du rutile hongrois, et lui

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

donna le nom latin Titane .La première grande quantité de métal titanique pur a été produite à General Electric (GE) par Mathew en 1910 [74].

I.7.2 Présentation du TiO_2

Le titane est un métal, donc par définition est un corps simple réduit, son oxyde habituel est chimiquement parlant de TiO_2 qui est l'un des matériaux les plus usité dans notre vie de tous les jours. Le dioxyde de titane représente 70 % du volume total de la production mondiale de pigment, il est largement utilisé comme agent blanchissant et opacifiant dans les produits tels que la peinture, le plastique, le papier, l'encre, les aliments... etc. [75].La **Figure I-23** présente une image de la poudre de TiO_2 .



FigureI-23: La poudre de Dioxyde de titane.

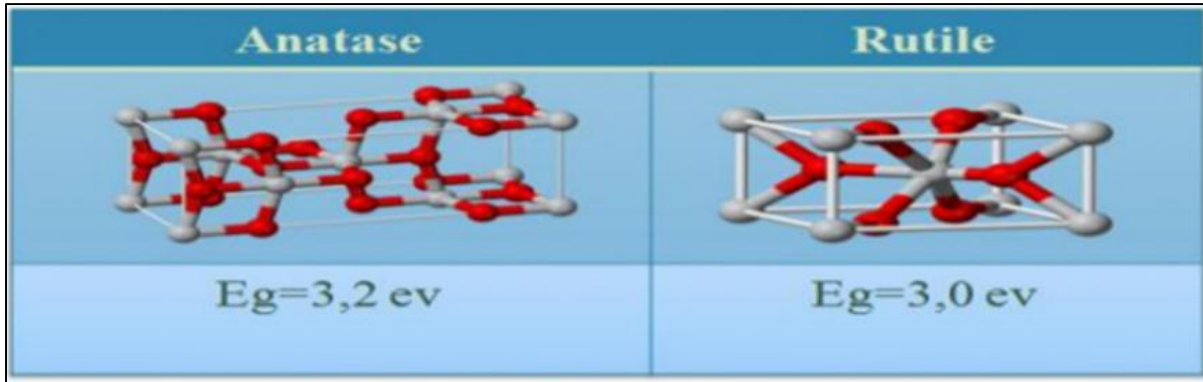
Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif qui a donné les meilleurs résultats lors de la photo dégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Sa stabilité dans différentes conditions expérimentales, son prix peu élevé et son caractère inoffensif sont les atouts de ce matériau.

I.7.3 Propriétés physico-chimiques du TiO_2

Il possède trois formes cristallines : rutile, anatase, et brookite. À l'état naturel il est combiné à d'autres oxydes. L'anatase et le rutile sont les deux formes métastables de dioxyde de titane .La transformation d'une phase à l'autre se fait à une température proche de 600°C et l'anatase est la forme la plus photo active des trois formes.

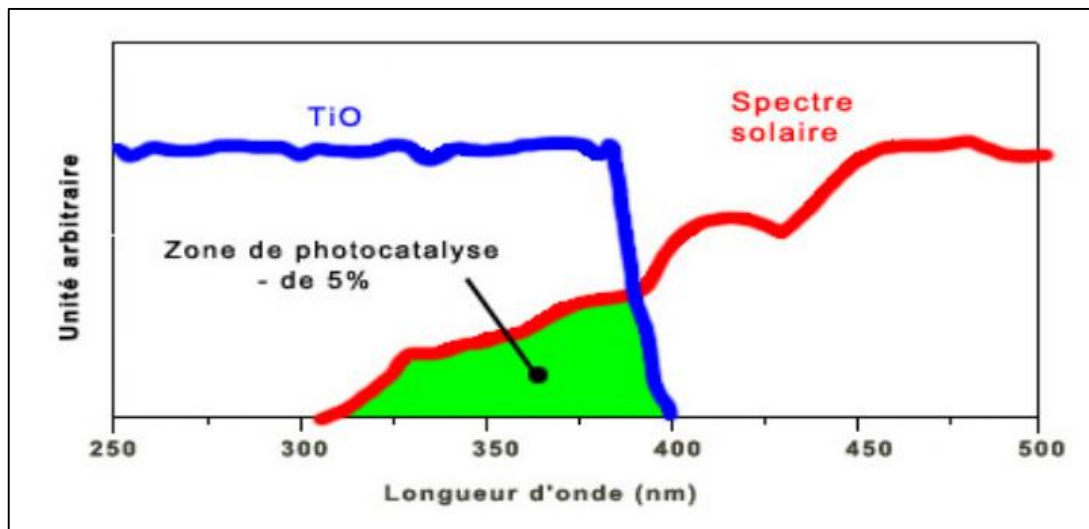
Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdre TiO_6 et d'un cation Ti^{4+} entouré par six atomes d'oxygènes **Figure I-24**. Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et leurs distorsions. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



FigureI-24: Forme rutile et anatase du dioxyde de titane.

La largeur de la bande interdite du dioxyde de titane pour les formes rutile et anatase sont respectivement de 3 et 3.2 eV. Le spectre d'absorption du TiO₂ **FigureI-25** montre que l'absorption de la lumière est très importante dans le domaine UV et chute brutalement vers 400nm. Il est possible d'opérer la photocatalyse avec TiO₂ activé par de la lumière solaire [76], cependant à peine 5% du spectre solaire est absorbé par le TiO₂ et donc utilisable pour la photocatalyse avec TiO₂.



FigureI-25 : spectre d'absorption du TiO₂ comparé à celui du soleil.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.7.3.1 Le rutile

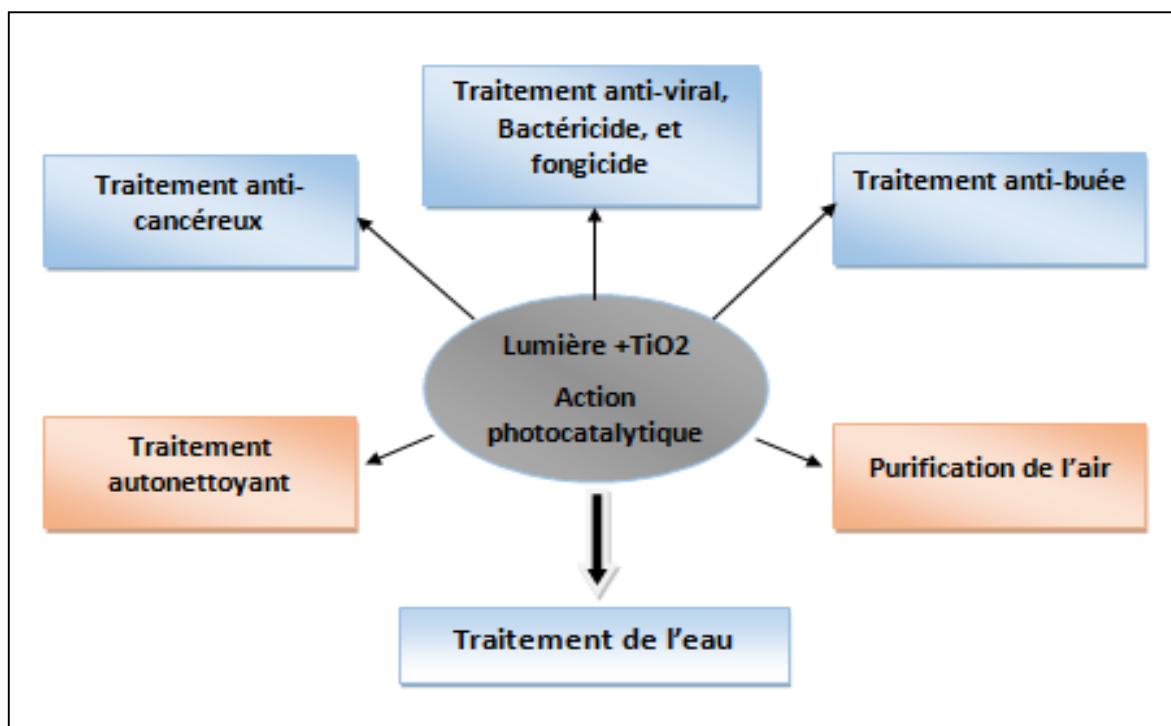
Dans le cas du rutile, les cations Ti^{4+} occupe les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par six anions O^{2-} . Les octaèdres d'oxygène TiO_6 sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1.95\AA pour la liaison Ti-O et de 2.9 et 4.5\AA pour les liaisons Ti-Ti [77]. C'est la forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des couleurs jaunes ou noires.

I.7.3.2 L'anatase

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers. Les distances moyennes Ti-O (1.91\AA) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de 3.8 et 9.5\AA pour les liaisons Ti-Ti [78]. Au-delà de 700°C , l'anatase se transforme en rutile. La structure cristalline dans l'anatase est plus complexe que celle du rutile.

I.7.4 Champ d'application du TiO_2

La **Figure I-26** donne le champ d'application du TiO_2 .



FigureI-26: Champ d'application du dioxyde de titane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-KOLLER.E..TRAITEMENT DES POLLUTIONS INDUSTRIELLES : EAU. AIR. DECHETS. SOL.BOUES. ED. DUNOD. FRANCE. 2004
- [2]-LA POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES EN PICARDIE DESBORDES. MEM .MATRISEBG , FAC . SCIENCES AMIENS. A (2000).
- [3]-CODE DE LA SANTE PUBLIQUE , EAUX DESTINEES A LA CONSOMMATION HUMAINE. MINISTERE DES AFFAIRES SOCIALES ET DE LA SOLIDARITE , MARS 1991
- [4] [HTTP://WWW.CBC.CA/MANITOBA/FEATURES/LAKEWINNIPEG/CHECKUP.HTML](http://www.cbc.ca/manitoba/features/lakewinnipeg/checkup.html)
- [5] BU.UMC.EDU.DZ/THESES/CH-IND/DER6195
- [6] OLIVIER ATTEIA «CHIMIE ET POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES », TEC ET DOC AVOISIER,(2005).
- [7] GUY PIERRE MARTINEAU « MALADIES D'ELEVAGE DES PORCS » FRANCE AGRICOLE EDITIONS,(1997).
- [8] WELHAM A., THE THEORY OF DYEING (AND THE SECRET OF LIFE). J. SOC. DYERS COLOUR. 116 (2000) P 140.
- [9] ZOLLINGER H., COLOR CHEMISTRY. SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF ORGANIC DYES AND PIGMENTS, 2ND ED, VCH, 1991.
- [10] COLOUR INDEX, THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS. REVISED THIRD EDITION, UK 1975.
- [11] ZHENWANG L., ZHENLU C., JIANYAN L., THE PT DYEMOLECULAR STRUCTURE AND ITS CHROMOPHORIC LUMINESCENCES MECHANISM. 15TH WORLD CONFERENCE ON NON DESTRUCTIVE TESTING, 15-21 OCTOBER 2000, ROME.
- [12] GUIVARCH E. TRAITEMENT DES POLLUANTS ORGANIQUES EN MILIEUX AQUEUX PAR LE PROCEDE ELECTROCHIMIQUE D'OXYDATION AVANCEE « ELECTRO-FENTON ». APPLICATION A LA MINERALISATION DES COLORANTS SYNTHETIQUES, THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE MARNE-LA-VALLEE, 2004.
- [13] GREENE J.C., BAUGHMAN G.L., EFFECTS OF 46 DYES ON POPULATION GROWTH OF FRESHWATER GREEN ALGA *SELENASTRUM CAPRICORNUTUM*, TEXT. CHEM. COLOR. 28 (1996) P 23.
- [14] LITTLE L.W., CHILLINGWORTH M.A., IN REPORTS ON SELECTED DYES AND THEIR EFFECT, EDITOR: AMERICAN DYE MANUFACTURERS INSTITUTE, 1974, NEW YORK,
- [15] CLARKE A.E., ANLIKER R., ORGANIC DYES AND PIGMENTS, IN THE HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, HUTZINGER, EDITOR. 1980, SPRINGER-VERLAG: BERLIN.

- [16] SPECHT K., PLATZEK T., TEXTILE DYES AND FINISHES - REMARKS TO TOXICOLOGICAL AND ANALYTICAL ASPECTS, DEUT. LEBENSM.-RUNDSCH. 91 (1995) P 352
- [17] J. BELEGALD; DERMATOSÉSPROFESSIONNELLES AUX COLORANTS; EDITIONS TECHNIQUES; 1 (1987); P 5.
- [18] CHATTOPADHYAY, D. P., 19 - AZOICDYEING A2 - CLARK, M. IN HANDBOOK OF TEXTILE AND INDUSTRIAL DYEING, WOODHEAD PUBLISHING: 2011; VOL. 1, PP 604.
- [19] BOUANIMBA.N, (2014) ; ETUDE COMPARATIVE DE LA DEGRADATION PHOTOCHEMIQUE ET PHOTOCATALYTIQUE DE QUATRE COLORANTS : IMPACT DE LA STRUCTURE CHIMIQUE ET CORRELATION ENTRE L'ADSORPTION ET L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE TiO₂, THESE DE DOCTORAT UNIVERSITE - CONSTANTINE 1 FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE CHIMIE , (2014)
- [20] WWW.FRANCEENVIRONNEMENT.COM/SOUS-RUBRIQUE/TRAIEMENT-POUR-LA-DEPPOLLUTION-
- [21] P. DUVERNEUIL, B. FENOUILLET ET C. CHAFFOT , RECUPERATION DES METAUX DANS LES DECHETS ET BOUES ISSUES DES TRAITEMENTS DES EFFLUENTS. (1994) EDITION LAVOISIER
- [22] R. REEVE, INTRODUCTION TO ENVIRONMENTAL ANALYSIS. (2002) EDITION JOHN WILEY & SONS LTD, ENGLAND.
- [23] E. STANLEY, ENVIRONMENTAL CHEMISTRY. (2005) EDITION CRC PRESS, U.S.A
- [24] Y.J.M. MONTGOMERY, CONSULTING ENGINEERS, INS: WATER TREATMENT PRINCIPALS AND DESIGNS,
ED. J. WILEY & SONS, NEW YORK. 1985.
- [25] W.J. JR. WEBER, P.M. MCGINLEY, L.E. KATZ, WATER RES. 25 (1991) P 499.
- [26] R. CALVET, M. TERCE, J.C. ARVIEU, ANN. AGRON 31 (1980) P 385.
- [27] M.A. FERRO-GARCIA, J. RIVERA-UTRILLA, I. BANTISTA-TOLEDD, A.C. MORENO-CASTILLA, LANGMUIR 14 (1998) P 1880.
- [28] R. CALVET, M. TERCE, J.C. ARVIEU, ANN. AGRON. 31 (1980) P 33.
- [29] S.U. KHAN, FUNDAMENTAL ASPECTS OF POLLUTION CONTROL AND ENVIRONMENTAL SCIENCE 5 (1980), ELSEVIER, NEW YORK.
- [30] N. SENESI, Y. CHEN. (1989) N. SENESI AND Y. CHEN, IN: Z. GERSTL, Y. CHEN, U. MINGELGRIN AND B. YARON, EDITORS, SPRINGER-VERLAG, BERLIN (1989), P 37.
- [31] W.J. WEBER, B.M. VANVLIET, IN: ACTIVATED CARBON ADSORPTION OF ORGANIC FROM THE AQUEOUS PHASE, ED. I.H. SUFFET, M.J. MC GUIRE 1.
- [32] C.H. GILES, D. SMITH, J. COLLOID INTERF. SCI. 47 (1974) P 755.

- [33] M. BELMOUDEN, THESE DE DOCTORAT, FACULTE DES SCIENCES D'AGADIR, 2000.
- [34] W. STUMM, J.J. MORGAN, AQUATIC CHEMISTRY, ED.2, WILEY INTER-SCIENCE J., WILEY & SONS (1981).
- [35] [BENEFIELD ET COLL., 1982].
- [36] [MEMENTO TECHNIQUE, 1989] :
- [37] J.-M. HERRMANN, CATALYSIS TODAY 53 (1999) P 115.
- [38] J. HERRMANN, TOPICS IN CATALYSIS 39 (2006) P 3.
- [39] R. LEARY, A. WESTWOOD, CARBON 49 (2011) P 741.
- [40] J.-M. HERRMANN, APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL 99 (2010) P 461.
- [41] Y. ZHAO, Z. HUANG, W. CHANG, C. WEI, X. FENG, L. MA, X. QI, Z. LI, CHEMOSPHERE 179 (2017) P 75.
- [42] M. PELAEZ, N.T. NOLAN, S.C. PILLAI, M.K. SEERY, P. FALARAS, A.G. KONTOS, P.S. DUNLOP, J.W. HAMILTON, J.A. BYRNE, K. O'SHEA, APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL 125 (2012) P 331.
- [43] Q. WANG, C. YANG, G. ZHANG, L. HU, P. WANG, CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL 319 (2017) P 39.
- [44] E. GRABOWSKA, M. MARCHELEK, T. KLIMCZUK, W. LISOWSKI, A. ZALESKA-MEDYNSKA, JOURNAL OF CATALYSIS 350 (2017) P 159.
- [45] P. NUENGMATCHA, S. CHANTHAI, R. MAHACHAI, W.-C. OH, DYES AND PIGMENTS 134 (2016) P 487.
- [46] C.A. EMILIO, M.I. LITTER, M. KUNST, M. BOUCHARD, C. COLBEAU-JUSTIN, LANGMUIR 22 (2006) P 3606.
- [47] W. CHOI, A. TERMIN, M.R. HOFFMANN, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY 98 (1994) P 13669.
- [48] A. FUJISHIMA, K. HONDA, A. FUJISHIMA, NATURE, 238 (1972) P 37.
- [49] S.C. AMETA, R. AMETA, J. VARDIA, Z. ALI, JOURNAL OF INDIA CHEMISTRY SOCIETY, 76 (1999) P 281.
- [50] K. SAHEL, N. PEROL, H. CHERMETTE, C. BORDES, Z. DERRICHE, C. GUILLARD, APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL 77 (2007) P 100.

- [51] H. CHAKER, L. CHÉRIF-AOUALI, S. KHAOULANI, A. BENGUEDDACH, S. FOURMENTIN, JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY 318 (2016) P 142.
- [52] S. KHAOULANI, H. CHAKER, C. CADET, E. BYCHKOV, L. CHERIF, A. BENGUEDDACH, S. FOURMENTIN, COMPTES RENDUS CHIMIE 18 (2015) P 23.
- [53] B. WAWRZYNIAK, A.W. MORAWSKI, APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL 62 (2006) P 150.
- [54] S. KAUR, V. SINGH, JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS 141 (2007) P 230.
- [55] J.-M. HERRMANN, CATALYSIS TODAY 53 (1999) P 115.
- [56] F. LAKHDARI, (2008) : SYNTHÈSES DE POLYMERES PHOTORESISTANTS. MEMOIRE DE MAGISTER. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF, ORAN. P 54.
- [57] A. A. DIAGNE, (2007) : CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDENCE ELECTROCHIMIQUES DES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS ET APPLICATION DE LA POLTHIOPHEN AU STOCKAGE D'ENERGIE. THESE DE DOCTORAT 3EME CYCLE. UNIVERSITE CHEIKH ANTADIOP DE DAKAR. P124.
- [58] E. CHABERT, (2002) : PROPRIETES MECANQUES DE NANOCOMPOSITES A MATRICES POLYMERES ; APPROCHE EXPERIMENTALES ET MODELISATION. THESE DE DOCTORAT. L'INSTITUT NATIONALE DES SCIENCES APPLIQUEES LYON. P214.
- [59] DOCUMENTS DE PLASTICS EUROPE FRANCE, LE DIAMANT A, 92909 PARIS LA DEFENSE CEDEX.
- [60] MAINOC.FREE.FR/PAGES/TECHNIQUE/PLASTI/CATEGORI/CATEGO.HTM
- [61] M. IBRAHIM, : POLTHIOPHEN-OXYDE D ETAIN : UN COMPOSITE POUR LA RECOLTE ET LE STOCKAGE D'ENERGIE. THESE DE DOCTORAT. L'UNIVERSITE LIBANAISE ET L'UNIVERSITE DE CLAUDE BERNARD LYON (2011). P214.
- [62] V.V. WALATKA, M.M. LABES, (1973): PHYS. REV. LETT., P 31.
- [63] WALATKA, M.M. LABES, (1973) : PHYS. REV. LETT, 31, P 1139.
- [64] H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A. G. MACDIARMID, C. K. CHIANG, A. J. HEEGER, (1977): J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN, 16, P.578
- [65] K. KAERIYAMA. HANDBOOK OF ORGANIC CONDUCTIVE MOLECULES AND POLYMERS, VOL. 2, CHAPTER 7 (H. S. NALWA, 1997).
- [66] R. L. ELSENBAUMER, K. Y. JEN, AND R. OBOODI. SYNTH. MET; 15 (1986) P 169.
- [67] A. ASSADI, C. SVENSSON, M. WILLANDER, AND O. INGANÄS. APPL. PHYS. LETT; 53 (1988) P 195.

- [68] H. SIRRINGHAUS, N. TESSLER, AND R. H. FRIEND. INTEGRATED OPTOELECTRONIC DEVICES BASED ON CONJUGATED POLYMERS. SCIENCE; 280 (1998) P 1741.
- [69] H. SIRRINGHAUS, P. J. BROWN, R. H. FRIEND, M. M. NIELSEN, K. BECHGAARD, B. M. W. LANGEVELD-VOSS, A. J. H. SPIERING, R. A. J. JANSSEN, E. W. MEIJER, P. HERWIG, AND D. M. DE LEEUW, NATURE ; 401 (1999) P 685
- [70] R. PAYERNE, STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRONIQUES A DIFFERENTES DESYSTEMES MODELES DE POLYMERES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS, DOCTORAT, UNIVERSITE JOSEPH FOURIER, PHYSIQUE, MATERIAUX ET NANOSTRUCTURES, (2004).
- [71] R. FRIEND, POLYMER DIODES, PHYSICS WORLD (1999), [HTTP://WWW.CDTLTD.CO.UK](http://www.cdtltd.co.uk).
- [72] PARRACARDONA SANDRA PATRICIA; COUPLING OF BIOLOGICAL PROCESSES AS A CONTRIBUTION TO THE DETOXIFICATION OF WATER: CATALYTIC AND ASPECTS; THESE N°2470; DÉPARTEMENT DE GÉNIE RURAL ECOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE (2001).
- [73] S. SRIMALA, A. KHAIRUL, S. SAHARUDIN, CH. LAI ; IOP CONF. MAT, SC.21, 012002 ; 2011.
- [74] I. ATHANASSIOS, L. VLASSIS, S. THOMAS, S-T. DIMITRIOS, F. POLYCARPOS, R. IOANNIS, P. GEORGE, K. DOOHUN, K. JULIA, S. PATRIK; CHEM. MATER; 21(2009) P 662.
- [75] [HTTP://FR.EKOPEDIA.ORG/PHOTOCATALYSE](http://fr.ekopedia.org/photocatalyse).
- [76] MALATO S; PHOTOCATALYSIS WITH SOLAR ENERGY AT A PILOT-PLANT SCALE: AN OVERVIEW; [JOURNAL] // APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL; 37(2002) P 1.
- [77] D. A. H. HANAOR, C. C. SORRELL; REVIEW OF THE ANATASE TO RUTILE PHASE TRANSFORMATION; J. MATER. SCI; 46 (2011) P 855.
- [78] J.-M. HERRMANN, APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL 99 (2010) 461-468.



**CHAPITRE II :
PARTIE
EXPRIMENTALE**

II.1 PRODUITS DE DÉPART UTILISÉS

Tous les produits de départ utilisés dans la synthèse du polythiophène (PTh) sont de source commerciale et utilisés sans purification préalable sauf pour le monomère (thiophène), lequel a été distillé avant utilisation et conservé dans le réfrigérateur. Le **Tableau II.1** résume les différentes caractéristiques de ces produits.

TableauII-1: Produits de départ utilisés dans la synthèse de la PTh.

Produit	Formule chimique	Masse molaire	Pureté	Marque
Thiophène	C ₄ H ₄ S	84.14g/mol	98 %, d=1.062	PANREAC
Chloroforme	CHCl ₃	119.37g/mol	99.0_99.4 %, d=1.84	Merck
Chlorure de fer	FeCl ₃	162.20g/mol	97%	/
Méthanol	CH ₃ OH	32g/mol	/	Labosi
Bromure de potassium	KBr	422.41g/mol	99.5%	Labosi
Diméthylsulfoxyde	DMSO	72.11g /mol	/	Biochem

II.2 SYNTHÈSE DU POLYTHIOPHÈNE(PTH)

II.2.1 Préparation du Polythiophène seul

Dans un récipient double paroi de 100ml on dissout 6,5 g de FeCl₃ anhydre dans 50ml de chloroforme afin d'obtenir une solution saturée. La suspension de FeCl₃ est agitée afin d'obtenir un milieu oxydant homogène. Ensuite 2,5 g de monomère « thiophène » sont dissous dans 50 ml de chloroforme. Dans un récipient, Le monomère est ensuite ajouté lentement (goutte à goutte) au milieu oxydant. Ainsi, durant tout le temps de l'ajout, l'oxydant est en excès par rapport au monomère. On laisse la réaction se poursuivre pendant 6 heures dans un bain de glace (0°C) sous agitation. La coloration de la solution devient noire. Après cela, on laisse le mélange réactionnel à température ambiante sous agitation encore pendant 18 heures. La réaction est stoppée par l'ajout de 200 ml de méthanol. Celui-ci neutralise l'oxydant en excès et dédope partiellement le polymère. La poudre est ensuite filtrée et lavé plusieurs fois au

méthanol. Le lavage est estimé suffisant lorsque le filtrat est limpide. Le polymère est séché pendant 24 heures à 100°C. Il se présente sous la forme d'une fine poudre de couleur marron.

II.2.2 Préparation du composite polythiophène/x% TiO₂

On procéda de la même façon que dans la préparation du polythiophène pur en ajoutant dans la solution du monomère les quantités appropriées de TiO₂, **Tableau II.2**. Avant d'ajouter la solution du monomère au milieu oxydant, on laisse l'ensemble sous agitation pendant 30 min afin de permettre au monomère thiophène de s'adsorber sur la surface des nanoparticules de TiO₂, **Figure II.1** et **Figure II.3**.

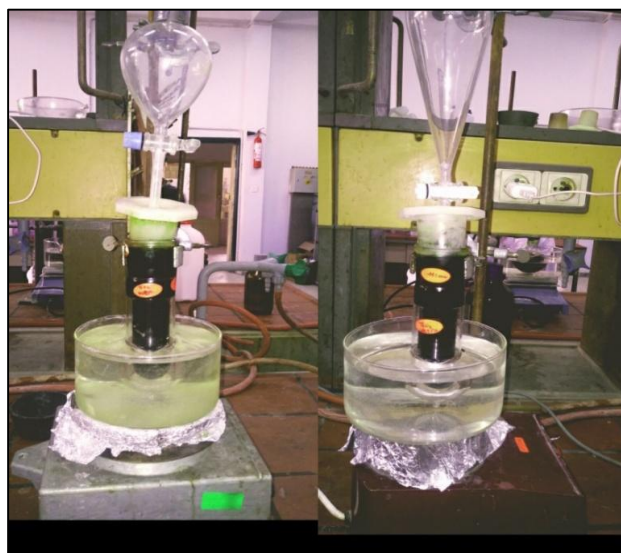


Figure II-1: Montage utilisé dans la polymérisation du thiophène et la préparation des composites PTh/x% TiO₂

II.2.3 Lavage et séchage

Le produit obtenu est filtré sous vide puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne incolore. Ensuite le précipité récupéré est transféré dans un bécher où il a subi un lavage avec du méthanol dans le but d'éliminer les oligomères formés lors de la réaction. Après refiltration, le polymère obtenu est séché à l'étuve à une température de 80°C pendant une nuit (afin d'éliminer les traces du solvant). Le produit final, sous forme d'une poudre de couleur marron, est conservé dans des flacons pour caractérisation. La **Figure II-2** montre la forme du Polythiophène obtenu.

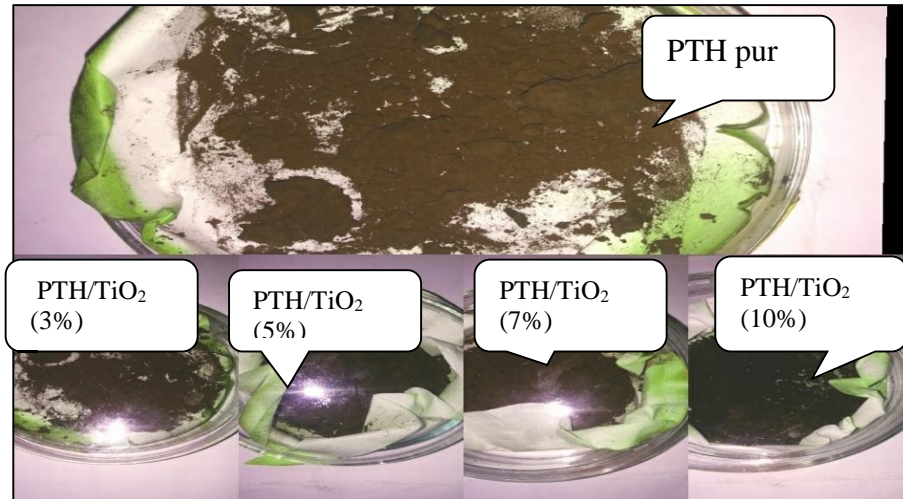


Figure II-2: formes du polythiophène et des composites obtenus.

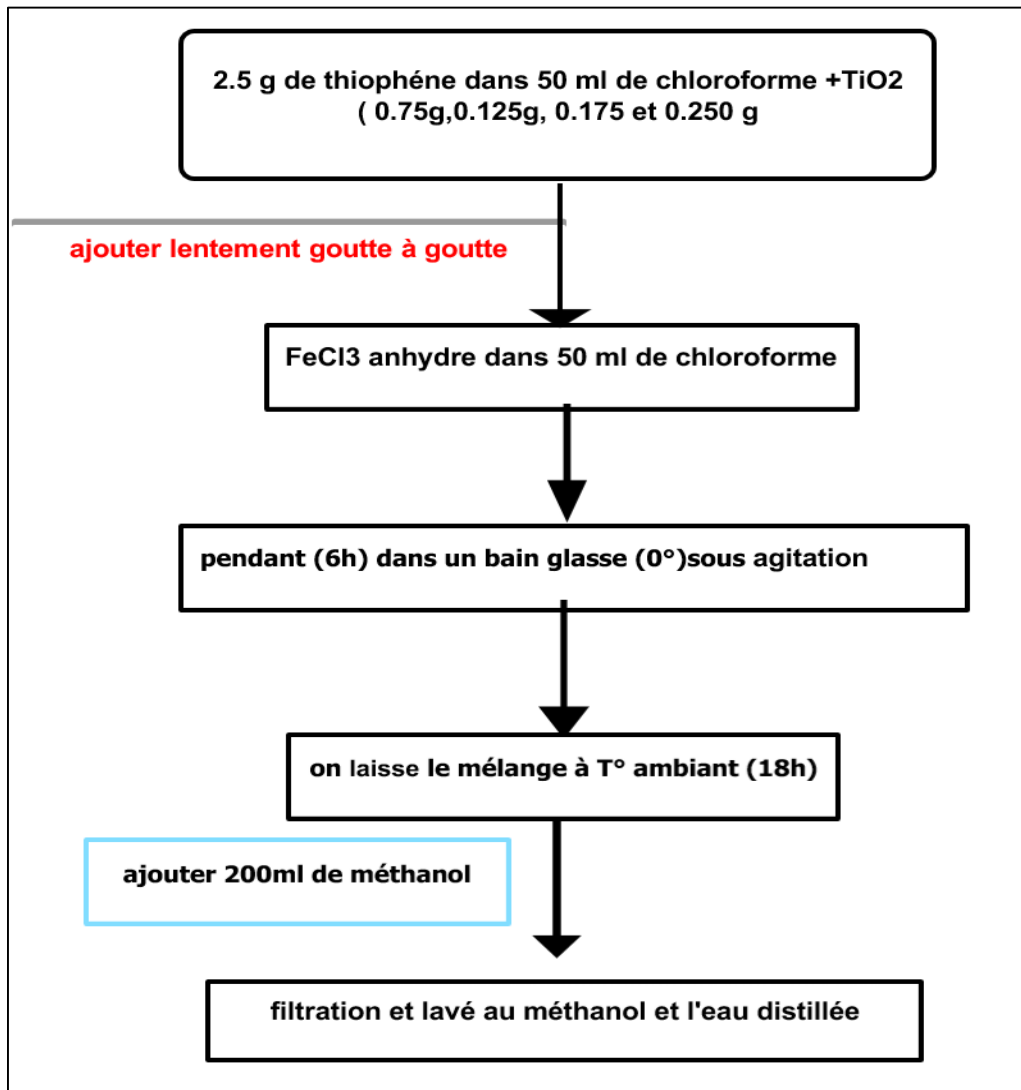


Figure II-3 : Illustration schématique de la procédure de synthèse de la PTh /TiO₂.

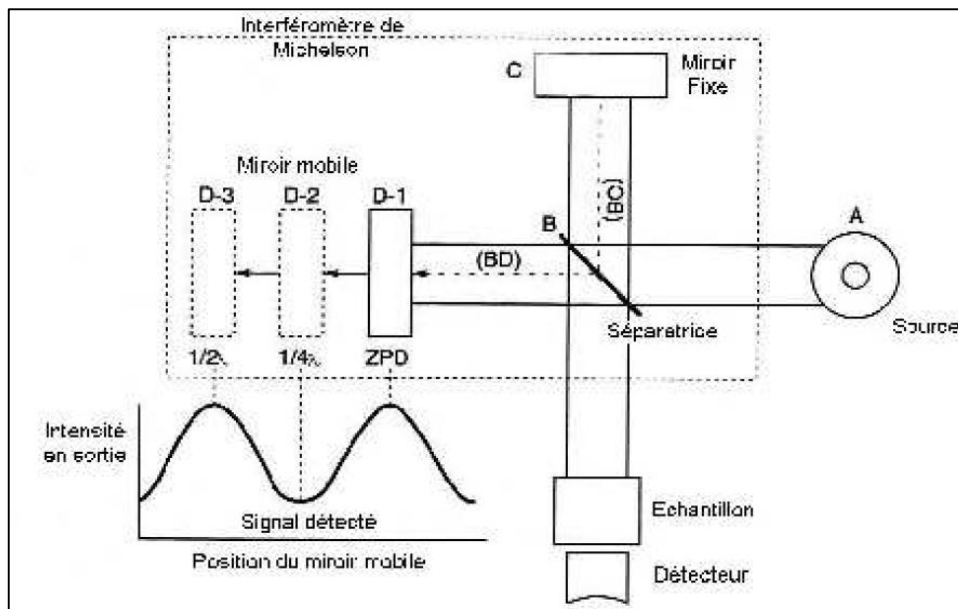
II.3 CARACTERISATION DE LA PTh

II.3.1 Etude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

II.3.1.1 Principe de la méthode

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface, les impuretés, les porteurs de charges libres et la qualité des interfaces. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais : Fourier Transforme Infra éd Spectroscopie) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La **Figure II-3** donne le principe de l'IRTF.

Le rayon infrarouge produit par la source est dirigé vers l'interféromètre. A l'intérieur de ce dernier, le faisceau est immédiatement dévié en deux moitiés par la séparatrice. Une partie de la lumière est délivrée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile, ce dernier a un mouvement de va et vient. Les deux rayonnements qui ont été réfléchis par les deux miroirs se recombinaient au niveau de la séparatrice pour continuer et pénétrer l'échantillon vers un détecteur, qui le transforme en signal électrique.



FigureII-4 : principe de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

II.3.1.2 Préparation de pastille du Polythiophène

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface les impuretés, les porteurs de charges libres et la qualité des interfaces. La poudre du Polythiophène est finement broyée avec du KBr en poudre (séché préalablement à l'étuve) dans les proportions 1/100 dans un mortier en céramique. Le mélange obtenu est compacté sous forme de pastilles (KBr + échantillon) avec une pression de 80 kN. La pastille obtenue se présente sous forme d'un disque de 13 mm de diamètre. Ce dernier est placé sur un porte-échantillon avant d'être examiné par la cellule IR.

Le spectre IR obtenu est enregistré en fonction du nombre d'onde entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre type FTIR-8400S (SHIMADZU).



FigureII-5 : donne une photo du spectrophotomètre à IRTF disponible au niveau du Laboratoire de Génie Physique – Université Ibn khaldoun Tiaret.

II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des nanomatériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

Avec :

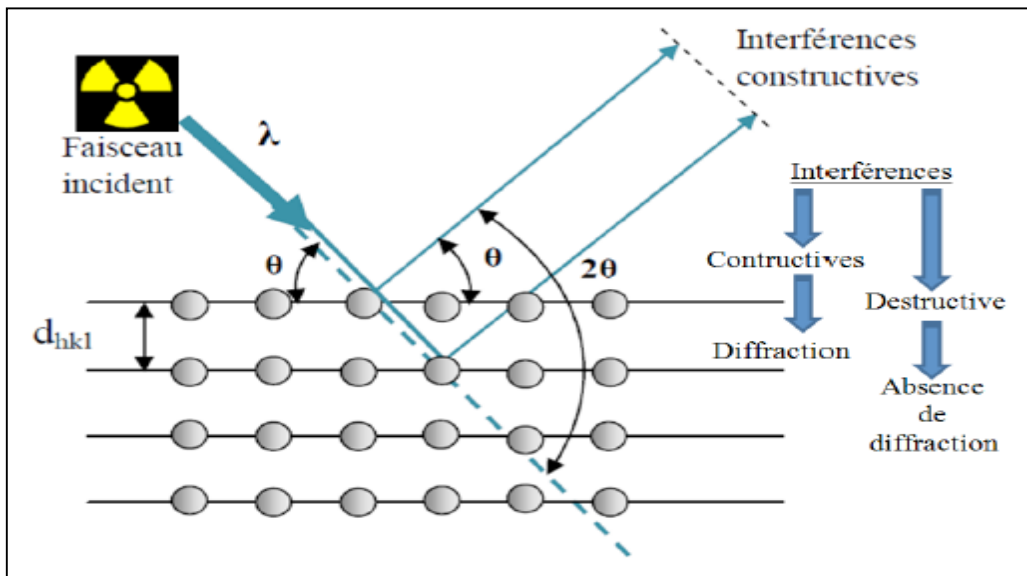
$d(hkl)$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

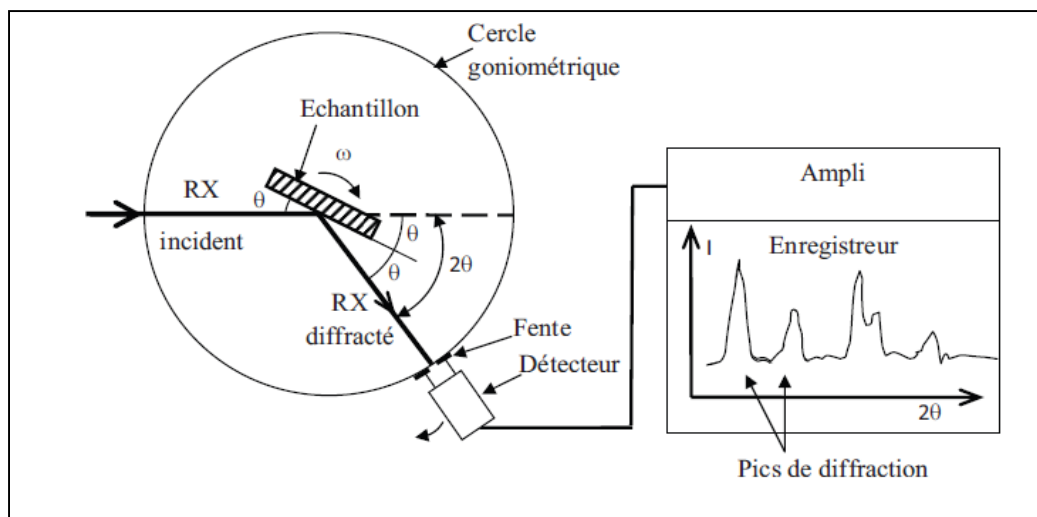
λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire **Figure II-6**.



FigureII-6 : Schéma de diffraction de Bragg.

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés. Le dispositif expérimental est représenté à la **Figure II-7**. [1].



FigureII-7: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

II.3.3 Etude par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible fait intervenir dans sa gamme les transitions entre état d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique, il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption. La **Figure II-8** donne le principe de fonctionnement d'un appareil UV-Visible.

Un spectre UV-visible est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons par la molécule qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte vers l'orbitale de plus haute énergie grâce au gap énergétique absorbé.

Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées où h est la constante de Planck ($h = 6,631 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$). L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT :

$$I = I_0 \cdot e^{-l \cdot C} \text{ (II. 2)}$$

Où

I : Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur à I_0)

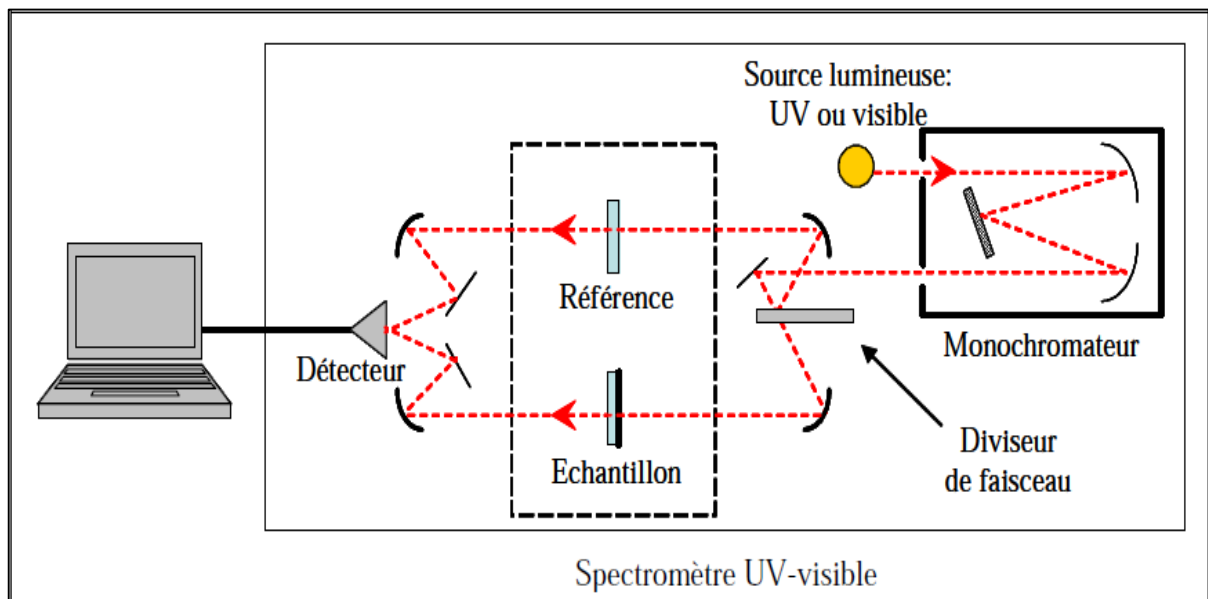
I_0 : Intensité de la lumière incidente

ϵ : Coefficient molaire d'absorption

l : La longueur du trajet optique

C : Concentration molaire de la solution en mol/dm³

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1650PC **Figure II-9** pour mesurer l'absorbance de Méthyle l'Orange (MeO) à la longueur d'onde maximale de 465 nm.



FigureII-8 : principe de la spectroscopie UV-visible.



FigureII-9: Spectrophotomètre UV-1650PC.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [2-3] La transformation de la lumière blanche en Lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur ne sera intense. [4- 5] D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes autochromes.

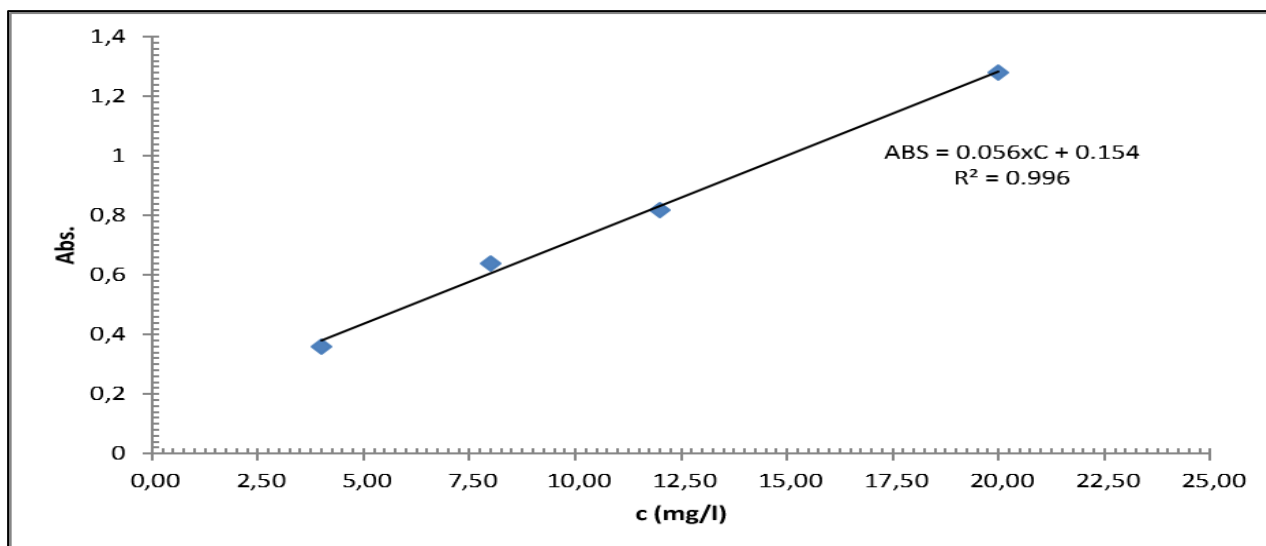
Les expériences de l'adsorption ont été réalisées avec le colorant méthyle d'Orange,) utilisant le PTh vierge et des nano composites de PTh/TiO₂.

Une courbe d'étalonnage de MeO a été tracée à partir de quatre solutions à différentes concentrations. Les résultats de l'étalonnage sont donnés dans le **Tableau II-2**.

TableauII-2: Résultats de l'étalonnage de méthyle d'Orange.

Concentration (mg/l)	4.00	8.00	12.0	20.0
Absorbance	0.34	0.64	0.82	1.28

La **Figure II-10** donne la courbe de l'étalonnage de MeO en mesurant l'absorbance en fonction de la concentration.



FigureII-10: Courbe d'étalonnage de MeO ($\lambda_{\max} = 465\text{nm}$).

II.4 ETUDE DE L'ADSORPTION

Des isothermes d'adsorption de MeO sur **TiO₂ seul** et **PTh seul** sur le composite **PTh /x% TiO₂** (le meilleur en photodégradation) en solution aqueuse ont été réalisées dans un réacteur en verre à double paroi. Des échantillons de 25 mg du matériau catalyseur sont mélangés avec 50 ml des solutions de MeO à différentes concentrations initiales (C_0), préparés à partir d'une solution mère de MeO (100 ppm). Ces mélanges sont laissés agiter dans le noir jusqu'à équilibre pendant 60 min. à une température de 25°C et une vitesse d'agitation de 500 rpm. Après élimination du matériau par centrifugation, l'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde max $\lambda_{\max} = 465\text{ nm}$.

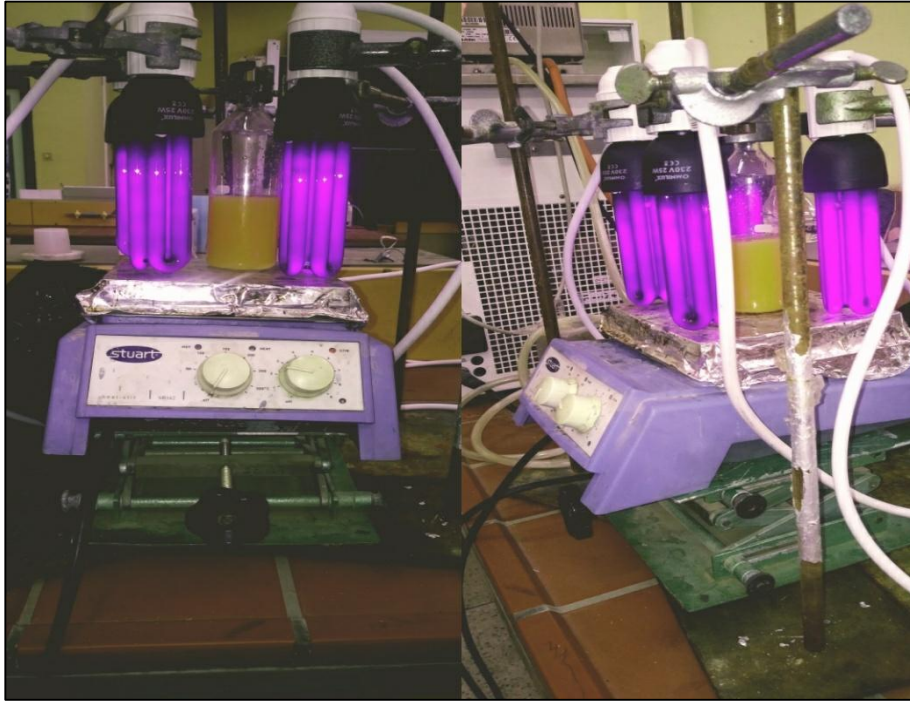
II.4.1 EVALUATION PHOTOCATALYTIQUE DE MEOSUR LES COMPOSITE PTh/xTiO₂ (avec $0 \leq x \leq 10$)

L'étude de la dégradation photocatalytique de MeO a été réalisée dans un réacteur à température entre 25-38°C durant toute l'expérience. La **Figure II-11** donne le montage expérimental de la photodégradation. Le catalyseur PTh/x % TiO₂ (avec $0 \leq x \leq 10$) est dispersé sous agitation constante avec 100ml d'une solution aqueuse de l'orange de méthyle (10ppm) dans l'air.

Le réacteur est irradié par 4 lampes UV de puissance 25W chacune situées à côté du réacteur dans une position fixe. L'irradiation dure 140 min, un volume de 5ml de la solution est

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

pris à intervalle de temps régulier et est filtré et analysé par spectroscopie UV-Vis ($\lambda_{\text{max}} = 465$ nm).une courbe d'étalonnage de MeO est réalisé au préalable.



FigureII-11:Montage expérimental utilisé pour la photodégradation de MeO.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Y. POLYAKOV, N. B. SMIRNOV, E. A. KOZHUKOVA, V. I. VDODIN, K. IP, Y. W. HEO, D. P. NORTON, AND S. J. PEARTON, APPL. PHYS. LETTER. 83 (2003) 1575.
- [2] K. BIENKOWSKI: POLYTHIOPHENANILINE DERIVATIVES DOPED WITH LEWIS ACIDS- SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES. THESIS OF DOCTORAT. CEA. GRENOBLE, (2006)
- [3] Z. ZHANG, ADV FUNCT MATER .16.P.(2006) P 1100.
- [4] D. LI ET R. KANER: HOW NUCLEATION AFFECTS THE AGGREGATION OF NANOPARTICLES. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, (2007) 17.2279
- [5] B. KUILA ET M. STAMM: FABRICATION OF ORIENTED POLYANILINE NANOSTRUCTURES USING BLOCK COPOLYMER NANOTEMPLATES AND THEIR OPTICAL, ELECTROCHEMICAL AND ELECTRIC PROPERTIES. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, (2010) 20.6086



**CHAPITRE III :
RESULTATS ET
DISCUSSION**

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

III.1 SYNTHÈSE DE LA POLYTHIOPHÈNE

Dans le troisième chapitre, on s'intéresse à la caractérisation du Polythiophène ; et la caractérisation des nanocomposites PTh /TiO₂ avec différents taux de charge.

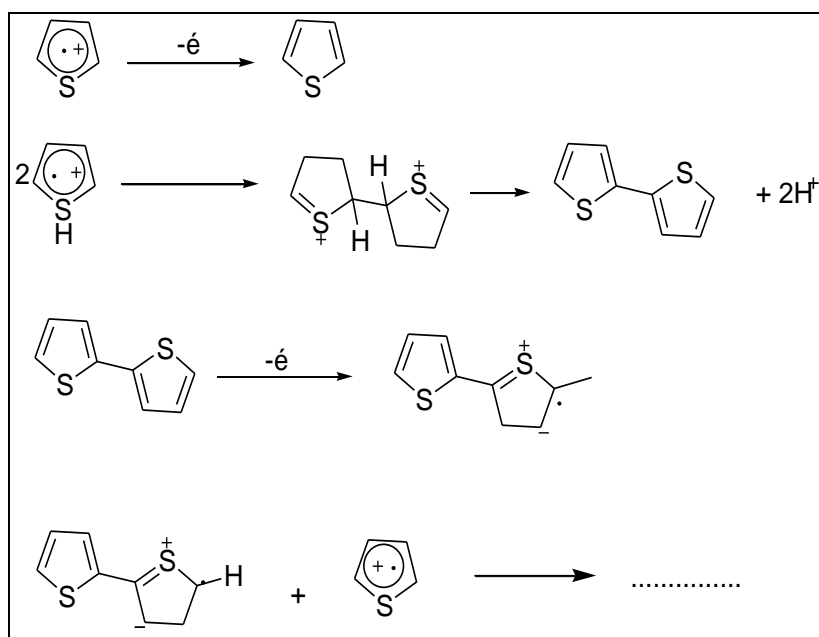
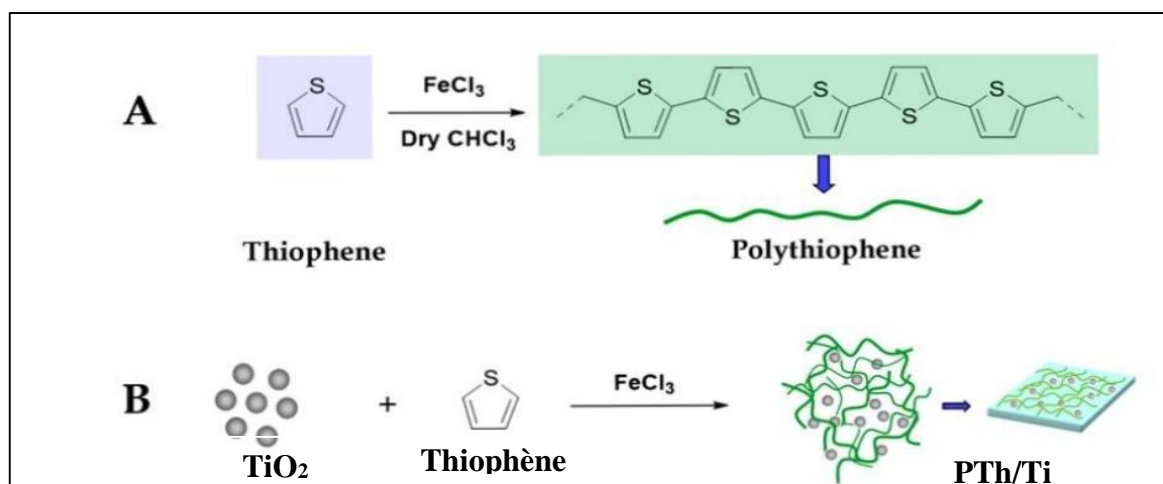


Figure III-1: Mécanisme de polymérisation du thiophène.

III.1.1 Polythiophène :

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à développer la synthèse des nanocomposites à base de TiO₂ et le Polythiophène. Le bilan réactionnel de synthèse est illustré sur la **Figure III-2(a-b)**. [1]

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION



III.2 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IR-TF)
Figure III-2: Représentation schématique des procédés pour (a) la polymérisation du thiophène et (b) la formation de composites PTh / TiO₂. [1].

FOURRIER (IR-TF)

La **Figure III-3** montre les spectres IR de PTh pur, PTh/TiO₂ (3 %), PTh/TiO₂ (5 %), PTh/TiO₂ (7 %) et PTh/TiO₂ (10 %). Tous les spectres des nanocomposite des pics caractéristiques au PTh et le TiO₂. Le **Tableau III-1** résume les bandes caractéristiques, et leurs modes de vibrations

A partir de ces spectres IR, il est possible de distinguer les bandes caractéristiques suivantes :

- les bandes situées à environ 2800 et 3000 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation des C-H aromatique.
- les bandes vers 694,3 cm⁻¹ correspondant à déformation C-S-C, et 783 cm⁻¹ sont généralement attribuées à la vibration de déformation hors plan des C-H, tandis que les autres pics dans cette région sont attribués à l'étirement de l'anneau, et vibration de déformation dans le plan C-H.

Les bandes de vibration d'élongation situées à 1651 et 1488,9 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des C=C du cycle.

- de la **Figure III-3**, à partir de données expérimentales le spectre FT-IR des particules de TiO₂ présente une bande d'absorption caractéristique de Ti-O-Ti environnant 470,6 cm⁻¹ [3].

(Généralement entre 400 ET 1000 cm⁻¹). ces bandes provenant à la fois de TiO₂ et PTh qui ont été observés dans les spectres de différentes formulations PTh/ TiO₂.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

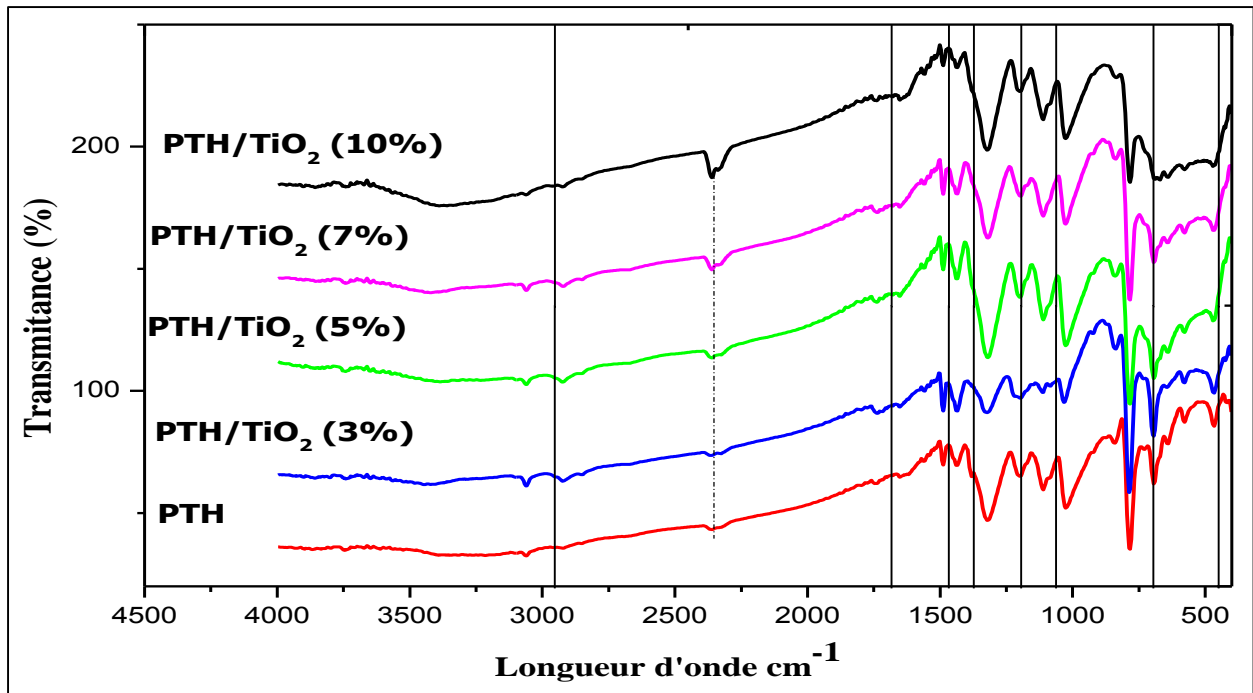


Figure III-3: donne le spectre IR de PTh seul et PTh/TiO₂ (3 %) et PTh/TiO₂ (5 %) et PTh/TiO₂ (7 %) et PTh/TiO₂ (10 %).

Tableau III-1: Pics d'absorption caractéristiques obtenus à partir du spectre FTIR de la PTh et TiO₂ et les composites PTh/TiO₂.

Fréquence (cm-1)	Attribution
2854.5 f	vC-H aromatique
1651.0m	vC=C (asym)
1488.9 f	vC=C (sym)
1324 f	vC-C
1199.6 f	δC-H β
1026.1 f	δC-H β
694.3 f	Déformation C-S-C
470.6	Ti-O-Ti

Intensités : TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, ep : épaulement. Notations des vibrations :

v : vibrations de valence,

δ : vibrations de déformation dans le plan,

γ : vibrations de déformation hors du plan.

La faible intensité de ces pics montre que le polymère possède de fortes masses moléculaires.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

III.3 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La **Figure III.4** donne les spectres DRX des échantillons composites PTh/x%TiO₂ comparés à celui de TiO₂ pur. Le **Tableau III.2** donne les angles de diffractions et leurs plans de réflexion hkl des pics caractéristiques de TiO₂ pur, lesquels confirment la présence des phases anatase et rutile.

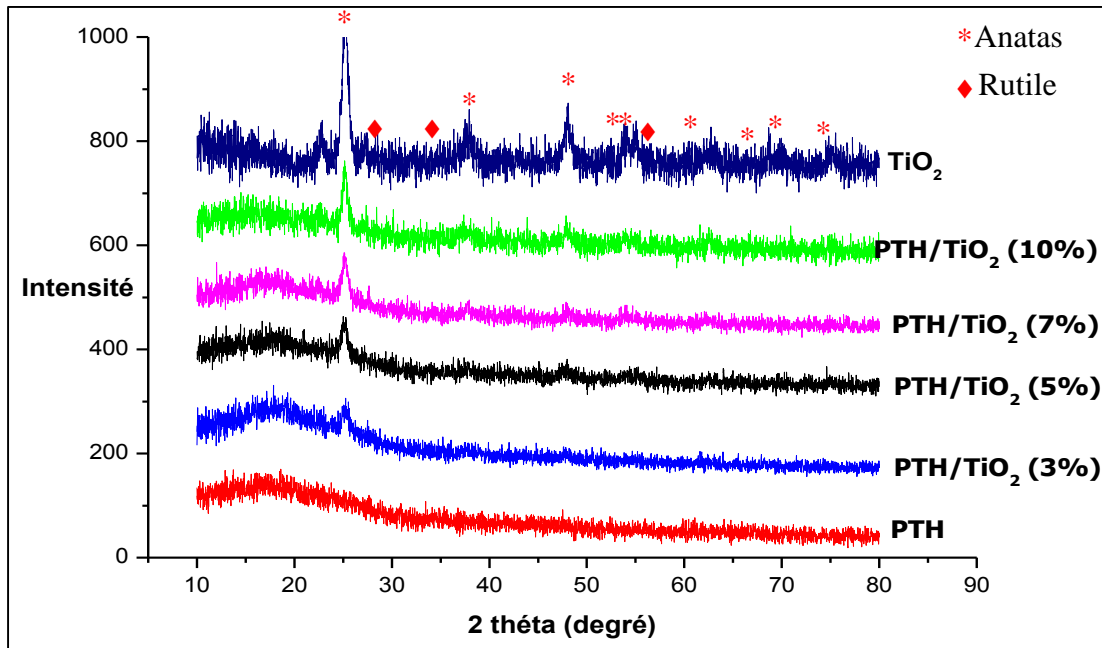


Figure III-4: Spectres DRX de TiO₂ pur et des composites PTh/x%TiO₂ avec x = 0, 3, 5, 7 et 10

Tableau III-2: Les angles de diffraction 2θ et les plans hkl correspondants de la phase TiO₂ [2].

2θ (°)	hkl	Phase
--------	-----	-------

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

25.0°	101	A
27.4°	110	R
36.1°	101	R
37.8°	004	A
48.0°	200	A
53.9°	105	A
55.1°	211	A
56.7°	220	R
62.7°	204	A
68.8°	116	A
70.3°	220	A
75.0°	215	A

A : Anatase ; R : Rutile

Les résultats des DRX montrent que, dans le cas du PTh pur, aucun pic net n'est observé sur le spectre. Ce qui indique que le polymère en question est de nature amorphe. Dans le cas des composites PTh/x%TiO₂, les spectres DRX montrent tous l'apparition du pic le plus intense de la phase TiO₂ pur. Ce pic augmente en intensité en fonction de l'ajout de TiO₂ dans le composite. L'analyse du spectre DRX du composite PTh/3%TiO₂ présente que 5 pics de TiO₂ de faibles intensités, tandis que ceux des composites PTh/5%TiO₂, PTh/7%TiO₂ et PTh/10%TiO₂ présentent la totalité des pics de TiO₂, lesquels étaient absents dans le PTh pur. Ceci montre que la présence du TiO₂ dans le composite contribue à une modification de la structure du PTh totalement amorphe à une structure cristalline bien développée.

III.4 EVALUATION PHOTOCATALYTIQUE

III.4.1 Spectre d'absorption UV-Visible de méthyle d'Orange

La détermination de la longueur d'onde max. pour le colorant étudié (MeO) est une étape primordiale. Dans ce but, une solution de MeO dans l'eau a été préparée et un balayage en longueurs d'onde a été effectué entre 400 et 700 nm pour montrer les bandes d'absorption de MeO. La **Figure III.5** donnent la structure de la molécule et son spectre d'absorption UV-Visible.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

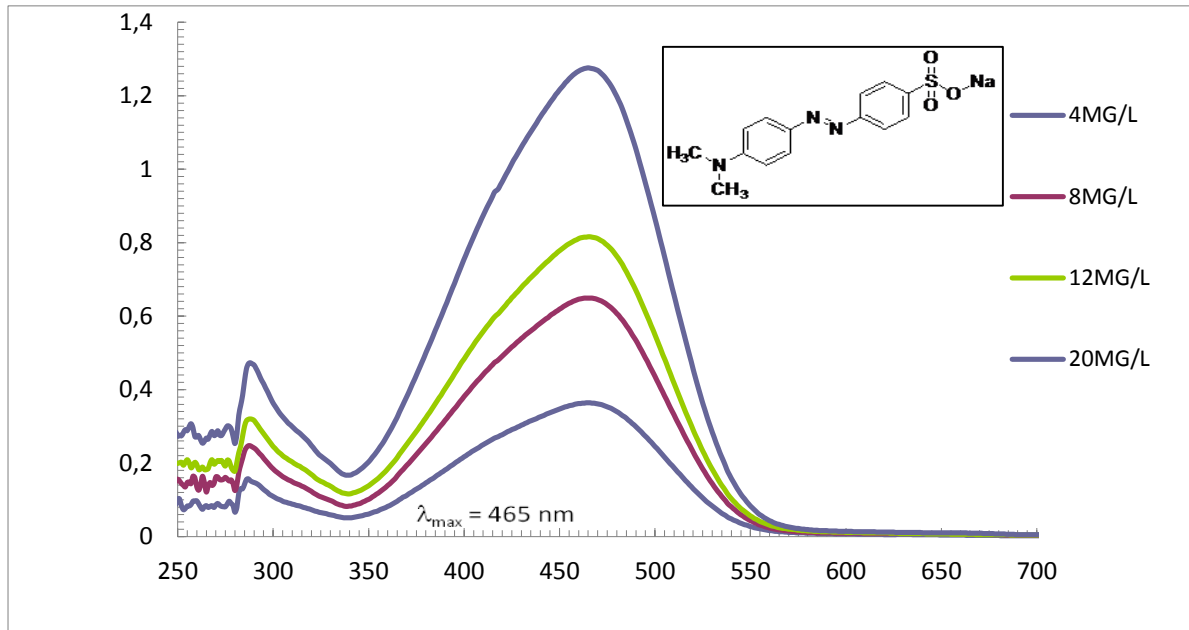


Figure III-5 : spectre d'absorption de MeO présente une bande d'absorption à une longueur d'onde max. $\lambda_{\text{max}}=465 \text{ nm}$

III-5

L'activité phototatalytique

III-5.1 Evaluation photocatalytique réalisée sous irradiation UV

La Figure III-6 donne la concentration relative du (MeO), C/C_0 , en fonction du temps sous irradiation UV. Il ressort de cette Figure que la photodécomposition de MeO consiste en une adsorption du polluant sur les sites actifs des catalyseurs, suivie d'une dégradation photochimique. Au cours des tests, l'adsorption à l'équilibre est atteinte en premier pour tous les catalyseurs après 60 min d'agitation continue dans l'obscurité. Au cours de ce processus, la concentration en MeO atteint une valeur constante. Lorsque la lumière ultraviolette éclaire le réacteur, on observe une diminution continue de la concentration relative de MeO et le taux de décoloration maximal de MeO est de 15% au bout de 105 min pour le Polythiophène pur (PTh). Les taux de décoloration de MeO pour les autres photocatalyseurs ne changent pas beaucoup sous irradiation UV. En effet, au fur et à mesure d'augmenter le taux de TiO_2 dans le composite le taux de décoloration de MeO augmente. Un taux de décoloration maximal de MeO de 52% est obtenu pour le composite PTh/10% TiO_2 au bout de 105 min d'irradiation. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par [3], où un taux de décoloration maximal de MeO de 56.6% est obtenu. Le **Tableau III.3** donne les taux de décoloration des autres composites. Cela peut être expliqué par le fait que la quantité du PTh fixé sur la surface de TiO_2 par la réaction de polymérisation fait écran à la plupart des sites actifs en surface du TiO_2 et que, par conséquent, la molécule MeO ne pouvait pas atteindre les sites actifs du TiO_2 pour s'adsorber et se dégrader

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

rapidement. Ces sites actifs sur la surface de TiO₂ augmentent avec le taux de TiO₂ dans les composites mais ils restent insuffisant pour la dégradation totale des molécules du polluant MeO existant dans la solution [3].

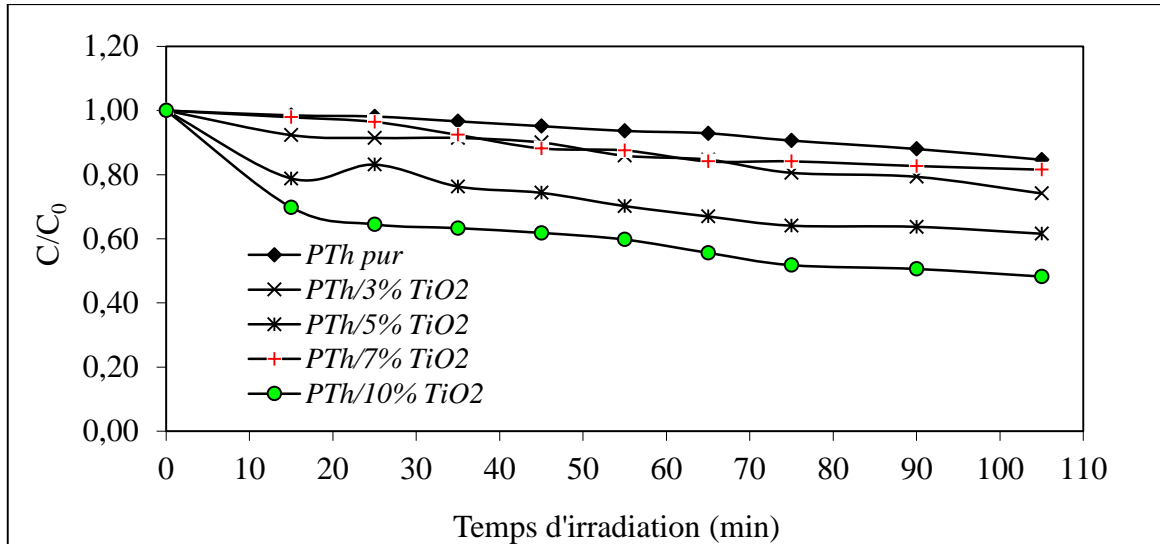


Figure III-6: dégradation photocatalytique de MeO en présence des composites PTh/x%TiO₂ à PH naturel ([OM]=10 mg/l).

Tableau III-3: Taux de décoloration maximal de MeO sur les composites PTh/x%TiO₂ après 105 min d'irradiation sous UV.

<i>Matériaux Composites</i>	<i>Taux de décoloration Maximal (%)</i>
PTh pur	15
PTh/TiO ₂ (3%)	26
PTh/TiO ₂ (5%)	38
PTh/TiO ₂ (7%)	18
PTh/TiO ₂ (10%)	52

Pour confirmer cette interprétation concernant les matériaux composites, nous avons étudié, dans une deuxième partie, la dégradation photocatalytique de MeO sur des mélanges directs du PTh et du TiO₂ à différents pourcentages où un contact direct entre les matériaux catalyseurs et les molécules du polluant en solution est réalisé. Le taux de TiO₂ dans le mélange varié entre 10 et 40 % en poids pour une concentration totale de (PTh + TiO₂) constante et égale à 500 mg/l. La **Figure III-7** donne les résultats de la photodégradation de MeO en présence des matériaux mélanges directs du PTh et du TiO₂ sous irradiation UV.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

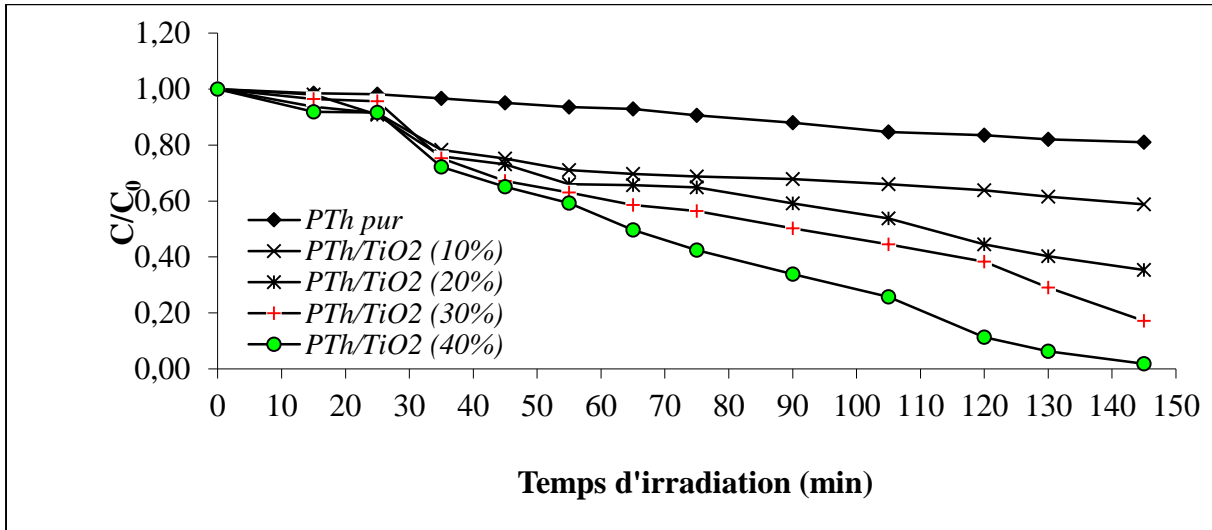


Figure III-7: Dégradation photocatalytique de MeO en présence des matériaux mélanges directs du PTh et du TiO₂ à pH naturel ([OM] = 10 mg/l).

Il ressort de cette Figure que lorsque la jonction est obtenue par mélange direct du PTh et de TiO₂, l'efficacité de la dégradation est fortement dépendante du taux en TiO₂ dans le mélange. En effet, le taux de décoloration maximal de MeO augmente considérablement avec l'augmentation de la quantité en TiO₂. Un taux de décoloration maximal de MeO de 98% est obtenu pour le mélange PTh/TiO₂ (40%) au bout de 145 min d'irradiation sous UV. Le **Tableau III-4** donne les taux de décoloration maximal de MeO des autres mélanges. Enfin, la performance du PTh est très affectée et d'une manière positive par la présence de TiO₂.

Tableau III-4: Taux de décoloration maximal de MeO des mélanges directs de PTh/x% TiO₂ après 145 min d'irradiation sous UV.

<i>Mélanges directs</i>	<i>Taux de décoloration Maximal (%)</i>
PTh pur	19
PTh/TiO ₂ (10%)	41
PTh/TiO ₂ (20%)	65
PTh/TiO ₂ (30%)	83
PTh/TiO ₂ (40%)	98

La relation linéaire entre $\log \frac{C_0}{C}$ et le temps d'irradiation (t), présentée dans la **Figure III-8** montre que ce processus suit une cinétique d'ordre un dans la gamme de concentrations étudiées. A faible concentration initiale en polluant, la constante de vitesse apparente K_{app} , peut être déterminée à partir de l'équation simplifiée suivante :

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} \cdot t \quad (\text{III. 1})$$

Et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) par l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (\text{III. 2})$$

Les valeurs des constantes de vitesses apparentes (K_{app}), des temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et des coefficients de corrélation (R^2) sont listées dans le **Tableau III-5**, lesquels révèlent un effet significatif et favorable de l'ajout de TiO_2 sur la dégradation photocatalytique de MeO en présence de PTh.

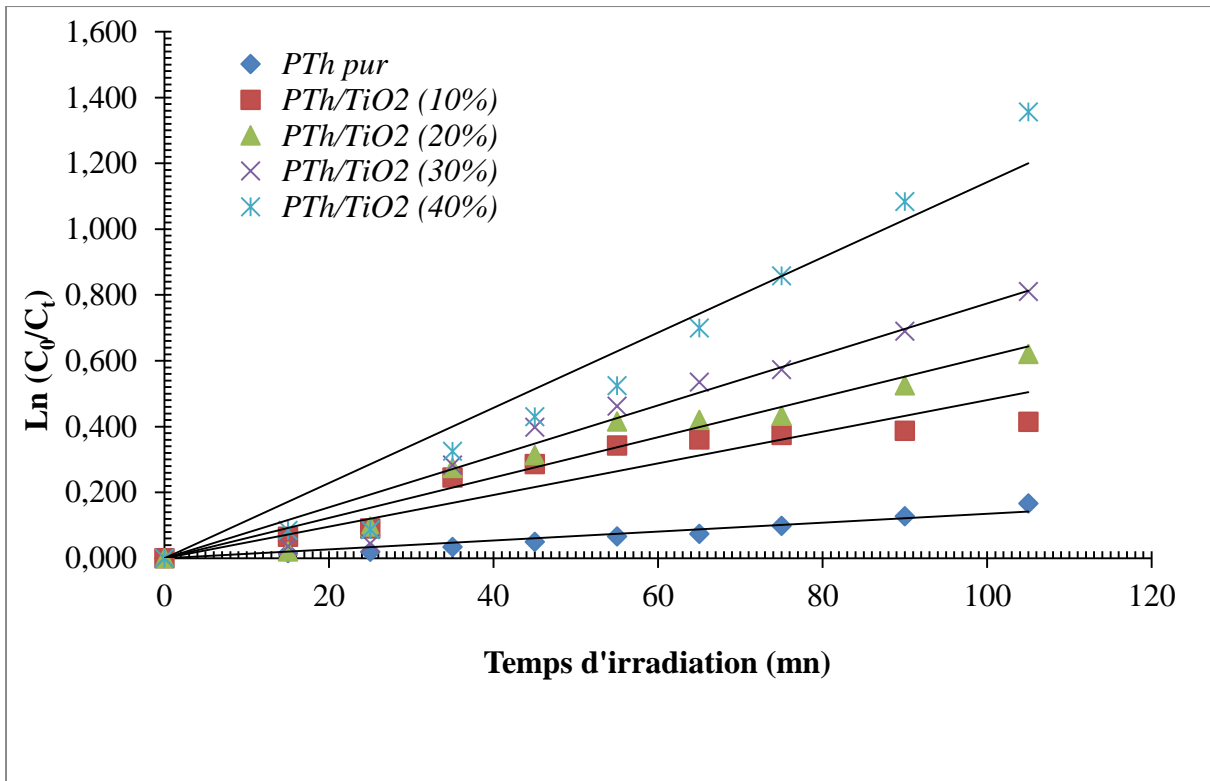


Figure III-8: La relation linéaire $\text{Ln}(C_0/C_t) = f(t)$ de la photodégradation du MeO sur PTh en présence de TiO_2 à pH naturel.

Tableau III-5: Les valeurs des constantes de vitesses (K_{app}), des temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et des coefficients de corrélation (R^2) pour la dégradation photocatalytique du MeO sur PTh en présence de TiO_2 .

Catalyseurs	$K_{app}(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
PTh pur	$1,4 \times 10^{-3}$	495	0,94
PTh/ TiO_2 (10%)	$4,8 \times 10^{-3}$	144	0,86
PTh/ TiO_2 (20%)	$6,1 \times 10^{-3}$	114	0,95
PTh/ TiO_2 (30%)	$7,7 \times 10^{-3}$	90	0,96
PTh/TiO_2 (40%)	$1,14 \times 10^{-2}$	60	0,96

A l'analyse du Tableau ci-dessus, il ressort ce qui suit :

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

- Les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) des droites **Figure III-8**, comprises entre 0,85 et 0,96, indiquent et confirment que la dégradation photocatalytique de MeO peut être décrite par un modèle cinétique d'ordre 1.
- Les constantes des vitesses apparentes augmentent avec l'augmentation du contenu en TiO_2 dans le mélange.
- Les valeurs de la constante de vitesse apparente (k_{app}) et du temps de demi-vie ($t_{1/2}$) du mélange **PTh/ TiO_2 (40%)** montrent une bonne activité photocatalytique, et elles sont égales respectivement à **$1,14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et 60 min.**

III-5.2 Etude de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption sur le catalyseur est d'une importance primordiale concernant la dégradation photocatalytique des molécules organiques. Pour obtenir une explication de l'effet de TiO_2 sur la dégradation de MeO en présence de PTh, des isothermes d'adsorption sur TiO_2 pur, sur PTh pur et sur le mélange PTh/ TiO_2 (40%) ont été étudiées.

III-5.2.1 Isothermes d'adsorption

Le modèle d'isotherme de Langmuir a été utilisé pour décrire l'adsorption de MeO sur les matériaux catalyseurs, donné par l'équation (III. 3) :

$$Q = \frac{Q_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (\text{III. 3})$$

Où Q est la quantité adsorbée de MeO (mg/g), C_e , est la concentration à l'équilibre de MeO (mg/L), k est la constante d'équilibre de Langmuir (L/mg) et Q_m la capacité maximum d'adsorption de MeO sur la surface du catalyseur (mg/g). Après linéarisation de l'équation III-4, Q_m et k peuvent être déterminés à partir du graphe C_e/Q en fonction de C_e (équation III. 5):

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_m k} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{III. 4})$$

Les quantités adsorbées Q sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m \cdot 1000} \quad (\text{III. 5})$$

Où

Q : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

C_0 : concentration initiale du substrat (mg/L).

C_e : concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

La **Figure III-9** donne les résultats de l'étude de l'adsorption de MeO sur TiO_2 pur, sur PTh pur et sur le mélange PTh/ TiO_2 (40%).

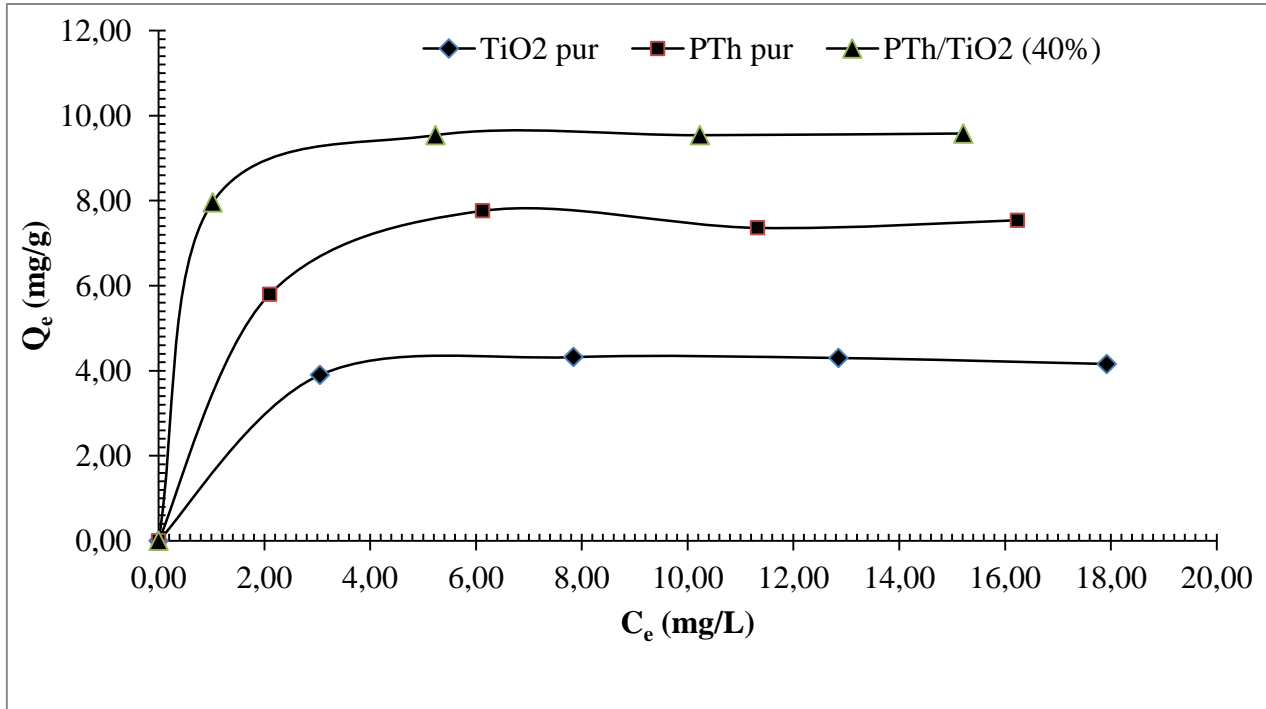


Figure III-9: Isotherme d'adsorption de méthyle d'Orange sur TiO_2 pur, sur PTh pur et sur PTh/ TiO_2 (40%).

Les courbes de la **Figure III-9** indiquent qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en équilibre de l'Orange de Méthyle, la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une limite où la surface du catalyseur devient saturée.

Les transformations linéaires des isothermes d'adsorption sont données sur la **Figure III-10**. Les paramètres du modèle de Langmuir pour méthyle d'Orange, adsorbé sur les différents matériaux sont rapportés dans le **Tableau III-6**.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

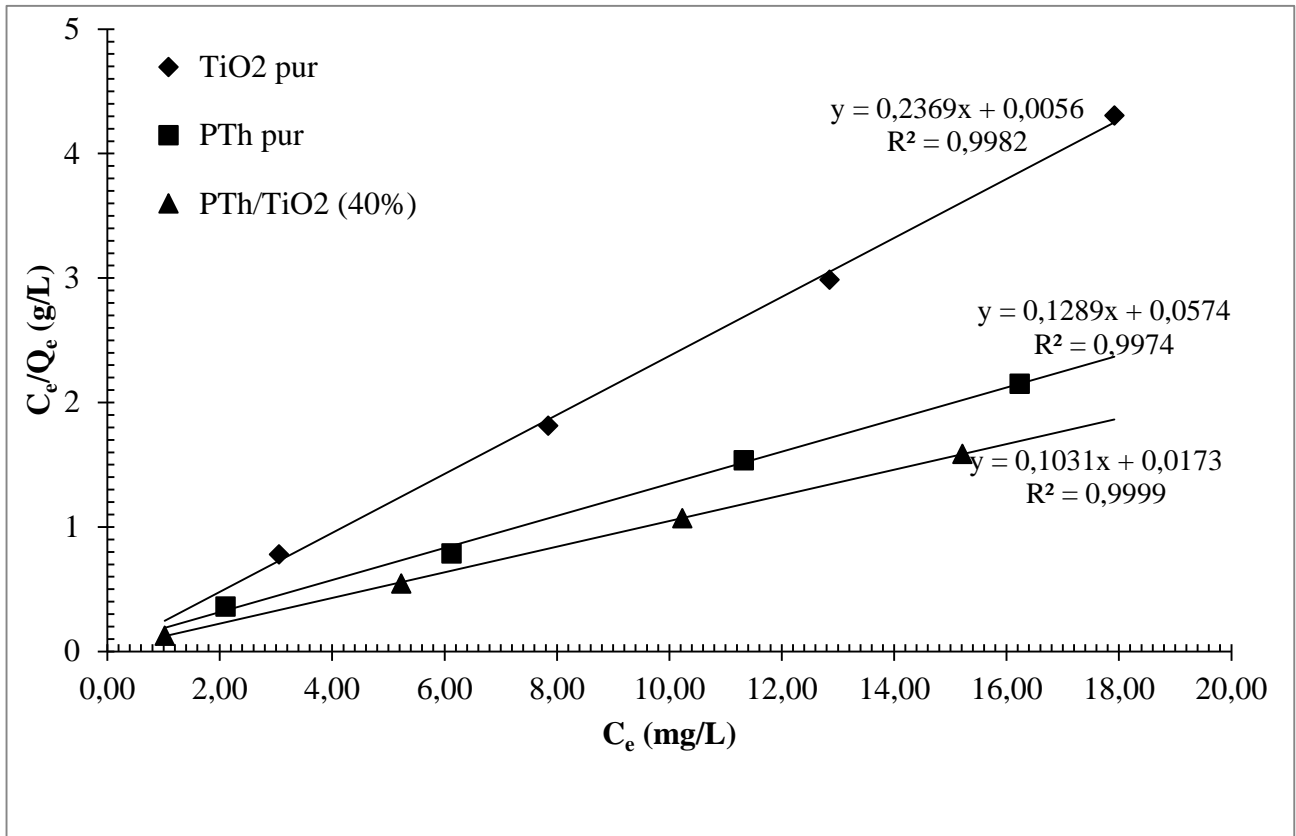


Figure III-10 : Transformation linéaire de Langmuir de l'adsorption de Méthyle d'Orange.

Tableau III-6: paramètres d'adsorption de Langmuir de MeO sur les différents matériaux.

Matériaux Paramètres	TiO ₂ pur	PTh pur	PTh/ TiO ₂ (40%)
Q_m (mg/g)	4,237	7,813	9,709
K_L (L/mg)	47,203	2,286	6,059
R^2	0,998	0,997	0,999

Les résultats de l'étude de l'adsorption montrent que la capacité maximale d'adsorption (Q_m) de MeO sur le matériau mixte PTh/TiO₂ augmente avec l'ajout du TiO₂. La valeur de Q_m du mélange 60% PTh/40% TiO₂ est supérieure à celle du TiO₂ pur (2,3 fois) et à celle de PTh pur (1,3 fois). Ceci peut s'expliquer par l'effet du pH du milieu. Il est bien connu maintenant que l'adsorption des colorants sur les matériaux semi-conducteurs dépend fortement du pH du milieu et des propriétés de surface du matériau [3]. En effet, l'étude réalisée par Y. Zhu et al.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

[4] montre que le mélange du PTh avec le TiO_2 rend la surface du matériau chargé positivement. Ainsi, du fait de l'attraction coulombienne, le MeO, qui est un colorant anionique, est fortement adsorbé sur la surface du matériau mixte PTh/ TiO_2 , comme montré sur la **Figure III-11**. Par conséquent, une capacité d'adsorption importante de MeO sur le matériau mixte PTh/ TiO_2 (40%). Ce phénomène d'adsorption peut avoir un effet direct sur la dégradation photocatalytique de MeO sur le matériau mixte PTh/ TiO_2 .

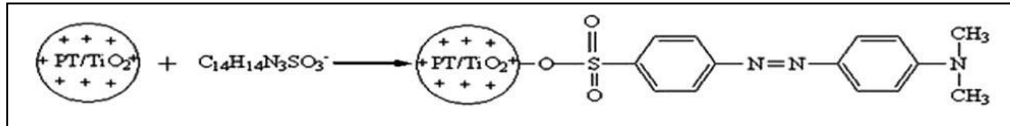


Figure III-11 : Représentation Schématique de l'adsorption de MeO sur la surface du composite PT/ TiO_2 [5]

III-5.2.2 Mécanisme photocatalytique sous irradiation UV

L'effet de PTh sur le mécanisme photocatalytique peut être expliqué comme suit :

L'amélioration considérable de la performance photocatalytique revient à la jonction établie entre le PTh et le TiO_2 . En effet, ces deux matériaux se combinent étroitement l'un par rapport à l'autre et forment une interface. Dans le mélange PTh/ TiO_2 , le TiO_2 , sous la lumière UV, absorbe des photons et photogénère des paires électron-trou ($e^- - h^+$). Les chaînes de PTh absorbent également des photons, et des électrons sont excités de l'orbitale π vers l'orbitale π^* . Ainsi, les électrons des états excités produits par le PTh sont injectés dans la BC de TiO_2 . Quant aux trous cumulés sur la BV de TiO_2 migrent vers l'orbitale π de PTh en raison du champ électrique induit entre les deux matériaux, où ils sont stabilisés par conjugaison sur la chaîne de PTh [6]. Ainsi, le processus de recombinaison des paires de charges électron-trou est inhibé. Par conséquent, une amélioration significative de la dégradation photocatalytique du polluant sur le mélange PTh/ TiO_2 est observée. Par cette interprétation, le rôle joué par la PTh peut être illustré par l'injection d'électrons dans la BC de TiO_2 sous la lumière UV et la possibilité de la formation de très actifs radicaux tels que $\text{O}_2^{\cdot-}$, OH° et HOO° , qui sont responsables de la dégradation des colorants organiques à cause de leurs puissantes forces d'oxydation [7]. La **Figure III-12** illustre le schéma de séparation et de transfert des charges photogénérées sur le mélange PTh/ TiO_2 sous la lumière UV.

CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

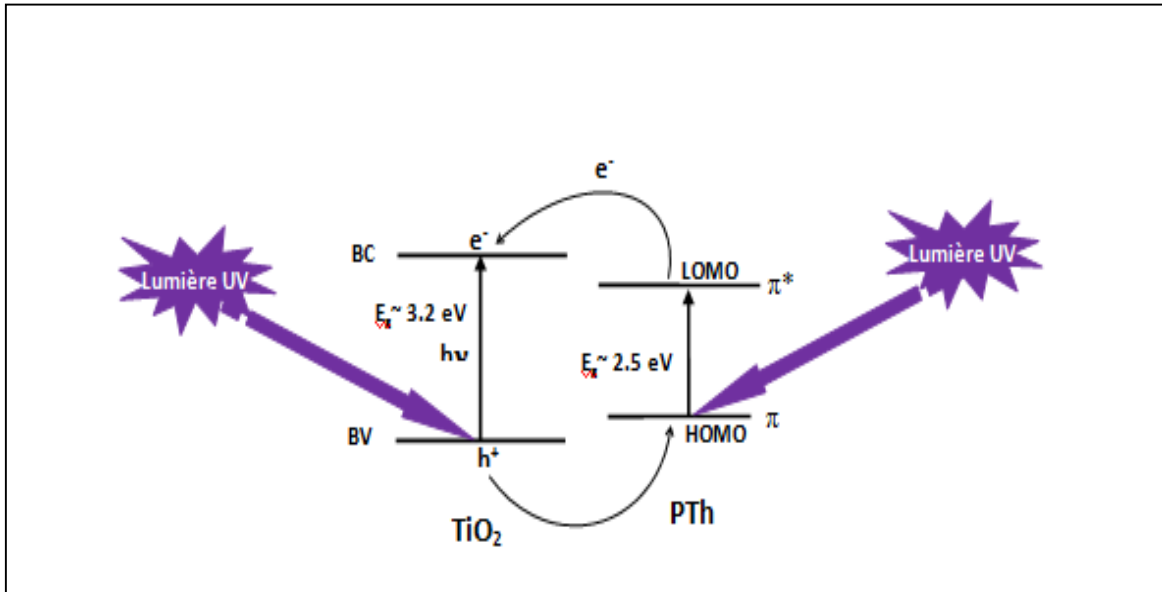
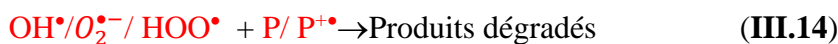
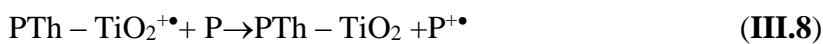
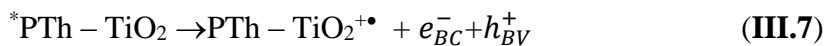
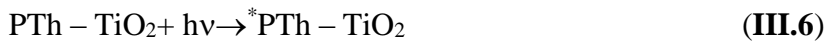


Figure III-13: Illustration schématique du mécanisme de séparation et de transfert des charges photogénérées sur le mélange PTh/TiO₂ sous UV.

Selon des études antérieures sur la dégradation photocatalytique des polluants organiques (les colorants) utilisant du TiO₂ modifié par des polymères [8], une série de réactions possibles, utilisant les mélanges PTh/TiO₂ pour dégrader le MeO, est proposée :



(P : Polluant).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] VOLUME 8, ISSUE 4, (2018) P 3457.
- [2] (F.TENG, G. ZHANG, Y. WANG, C. GAO, L. CHEN, P. ZHANG, Z. ZHANG, E. XIE, APPLIED SURFACE SCIENCE 320 (2014) P 703.
- [3] Y. ZHU ET AL. / REACTIVE&FUNCTIONALPOLYMERS 68 (2008) P 1492.
- [4] S. BASSAID, D. ROBERT, M. CHAIB, APPLCATAL B 86 (2009) P 93.
- [5] Y. ZHU, S. XU, D. YI, REACTIVE&FUNCTIONALPOLYMERS 70 (2010) P 282.
- [6] M. O. ANSARI, M. M. KHAN, S. A. ANSARI, M. H. CHO, JOURNAL OF SAUDI CHEMICAL SOCIETY (2015) 19, P 494.
- [7] X. ZHANG, D.D. SUN, G. LI, Y. WANG, J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG A 199 (2008) P 311.
- [8] M. KHATAMIAN, M. FAZAYELI, B. DIVBAND, MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING 26(2014) P 540.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail et dans une première partie, nous avons synthétisé et caractérisé la PTh par la technique de polymérisation chimique oxydative.

Le spectre IR obtenu indiquent clairement la présence des pics caractéristiques de la PTh. La présence des **Déformation C-S-C**, mises en évidence par le pic situé vers 694.3cm^{-1} et C=C situé à 1651cm^{-1} et 1488.9cm^{-1} , confirme l'obtention de la forme de polythiophène.

Les Résultats de DRX de PTh pur, révèlent qu'aucun pic net n'est observé sur le spectre. Ce qui indique que le polymère en question est de nature amorphe. Les spectres DRX des matériaux composites PTh/x%TiO₂ (avec x=3, 5, 7 et 10) indiquent tous l'apparition du pic le plus intense de la phase TiO₂ pur. Ce pic augmente en intensité en fonction de l'ajout de TiO₂ dans le composite.

Dans la deuxième partie, nous avons montré qu'il est possible d'améliorer la performance du PTh en combinaison direct avec le photocatalyseur TiO₂ pour l'élimination du polluant organique, le MeO, en solution aqueuse.

Les résultats de l'évaluation photocatalytique montrent une diminution continue de la concentration relative de MeO avec l'augmentation de taux de TiO₂ dans le composite, un taux de décoloration maximal de MeO de 56.6% est obtenu, pour le composite PTh/10% TiO₂. Cela peut être expliqué par le fait que la quantité du PTh fixé sur la surface de TiO₂ par la réaction de polymérisation, lors de la préparation des composites, fait écran à la plupart des sites actifs en surface du TiO₂ et que, par conséquent, la molécule MeO ne pouvait pas atteindre les sites actifs du TiO₂ pour s'adsorber et se dégrader rapidement. Ces sites actifs sur la surface de TiO₂ augmentent avec le taux de TiO₂ dans les composites mais ils restent insuffisant pour la dégradation totale des molécules du polluant MeO existant dans la solution.

Pour confirmer cette interprétation concernant les matériaux composites, nous avons étudié, dans une autre partie, la dégradation photocatalytique de MeO sur des mélanges directs du PTh et du TiO₂ à différents pourcentages entre 10 et 40%. Dans ce cas, un taux de décoloration maximal de MeO de 98% est obtenu pour le mélange PTh/TiO₂ (40%).

Les résultats de l'étude de l'adsorption de MeO sur les matériaux catalyseurs montrent une amélioration de la capacité d'adsorption Q_m sur le mélange PTh/TiO₂ (40%) en solution aqueuse par rapport à celle du TiO₂ pur (2,3 fois) et à celle de PTh pur (1,3 fois) fois plus grande).

L'amélioration significative de l'activité photocatalytique, induite par l'ajout de TiO_2 , peut être faite de deux manières :

- En favorisant l'adsorption de MeO (un colorant anionique) sur la surface du catalyseur en rendant la surface du matériau mixte PTh/ TiO_2 chargée positivement.
- En augmentant la concentration en espèces réactives dans la solution, tels que les radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\circ-}$), hydroxyles (OH°) et hydroperoxydes (HOO°).

ANNEXS

LES DIFFERENTES MANIPULATIONS DE L'ÉVALUATION PHOTOCATALYTIQUE :

Manipulation 1 : TiO₂ seul

- Masse de TiO₂ : 50mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 60 min
- Température : 20-38°C

Manipulation 2 : PTh seul

- Masse de PTh : 50 mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO : 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 60min
- Température : 20-38°C

T(min)	0.0	15.0	25.0	35.0	45.0	55.0	65.0	75.0	90.0	105.0
Abs	0.421	0.417	0.416	04.12	0.408	0.404	0.402	0.396	0.390	0.380

Manipulation 3 : PTh/3 % TiO₂

- Masse de PTh/3 % TiO₂ : 50mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 60 min
- Température : 20-38°C

T(min)	0.0	15.0	25.0	35.0	45.0	55.0	65.0	75.0	90.0	105.0
Abs	0,468	0.444	0.441	0.441	0.437	0.424	0.420	0.407	0.403	0.387

ANNEXS

Manipulation 4 : PTh/5 % TiO₂

- Masse de PTh/5 % TiO₂
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 60 min
- Température : 20-38°C

T(min)	0.0	15.0	25.0	35.0	45.0	55.0	65.0	75.0	90.0	105.0
Abs	0.466	0.4	0.413	0.392	0.386	0.373	0.363	0.354	0.353	0.346

Manipulation 5 : PTh/7 % TiO₂

- Masse de PTh/7 % TiO₂ : 50mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Température : 20-38°C

T(min)	0 . 0	1 5 . 0	2 5 . 0	3 5 . 0	4 5 . 0	5 5 . 0	6 5 . 0	7 5 . 0	9 0 . 0	105.0
A b s	0.5	0.493	0.488	0.474	0.459	0.457	0.445	0.445	0.44	0.436

Manipulation 6 : PTh/10 % TiO₂

- Masse de PTh/10 % TiO₂ : 50mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 60 min
- Température :20- 38°C

ANNEXS

T (min)	0 . 0	15.0	25.0	35.0	45.0	55.0	65.0	75.0	90.0	105.0
A b s	0.343	0.286	0.276	0.274	0.271	0.267	0.259	0.252	0.25	0.245

Les manipulations des mélanges directs

Manipulation 1 : PTh +10 % TiO₂

- masse de PTh : 45 mg
- masse de TiO₂ : 5mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 60 min
- Température : 20- 38°C

t(min.)	Abs
0,0	0,267
15,0	0,278
25,0	0,270
35,0	0,240
45,0	0,247
55,0	0,251
65,0	0,239
75,0	0,242
90,0	0,238
105,0	0,236
120,0	0,233
130,0	0,230
145,0	0,227

Manipulation 2 : PTh +20 %TiO₂

- masse de PTh : 40 mg
- masse deTiO₂: 10 mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l

ANNEXS

- Temps d'adsorption dans le noir : 60 min
- Température : 20- 38°C

T(min.)	Abs
0,0	0,504
15,0	0,497
25,0	0,472
35,0	0,420
45,0	0,410
55,0	0,385
65,0	0,384
75,0	0,381
90,0	0,361
105,0	0,342
120,0	0,310
130,0	0,295
145,0	0,278

Manipulation 3 : PTh +30 % TiO₂

- Masse de PTh : 35 mg
- Masse de TiO₂ : 15 mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 60 min
- Température : 20- 38°C

T(min.)	Abs
0,0	0,608
15,0	0,592
25,0	0,588
35,0	0,496
45,0	0,459
55,0	0,44
65,0	0,42
75,0	0,41
90,0	0,382
105,0	0,356
120,0	0,328

ANNEXS

130,0	0,286
145,0	0,232

Manipulation 4 : PTh + 40 % TiO₂

- Masse de PTh : 30 mg
- Masse de TiO₂ : 20 mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C₀ de MeO: 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 60 min
- Température : 20-38°C

T(min.)	Abs
0,0	0,647
15,0	0,607
25,0	0,606
35,0	0,51
45,0	0,475
55,0	0,446
65,0	0,399
75,0	0,363
90,0	0,32
105,0	0,281
120,0	0,21
130,0	0,185
145,0	0,163

ANNEXS

LES DIFFERENTES MANIPULATIONS D'ADSORPTION :

- **TiO₂ seul**

<ul style="list-style-type: none">• Manipulation 1 :• Masse de TiO₂: 25mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C₀ de MeO: 5mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C• Manipulation 2 :• Masse de TiO₂: 25mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C₀ de MeO: 10 mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C	<ul style="list-style-type: none">• Manipulation 3 :• Masse de TiO₂: 25mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C₀ de MeO: 15mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C• Manipulation 4 :• Masse de TiO₂: 25mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C₀ de MeO: 20mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 45 min• Température : 25°C
---	---

- **Les mélange PTh +40 % TiO₂**

<ul style="list-style-type: none">• Manipulation 1 :• Masse de PTh : 15 mg• Masse de TiO₂ : 10mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C₀ de MeO: 5mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C• Manipulation 2 :• Masse de PTh : 15 mg• Masse de TiO₂: 10mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C₀ de MeO: 10mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C	<ul style="list-style-type: none">• Manipulation 1 :• Masse de PTh : 15 mg• Masse de TiO₂: 10mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C₀ de MeO: 15mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C• Manipulation 1 :• Masse de PTh : 15 mg• Masse de TiO₂: 10mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C₀ de MeO: 20mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C
---	---

ANNEXS

- **PTTh seul**

<ul style="list-style-type: none">• Manipulation 1 :• Masse de PTh : 25 mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C_0 de MeO: 5mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C• Manipulation 1 :• Masse de PTh : 25 mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C_0 de MeO: 5mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C	<ul style="list-style-type: none">• Manipulation 1 :• Masse de PTh : 25 mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C_0 de MeO: 5mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C• Manipulation 1 :• Masse de PTh : 25 mg• Volume de la solution : 50ml• Vitesse d'agitation : 500rpm• C_0 de MeO: 5mg/l• Temps d'adsorption dans le noir : 60 min• Température : 25°C
---	---

ملخص

لقد تمت دراسة التحلل للمحلول المائي (MeO) بواسطة تقنية التحفيز الضوئي في الجزء الأول في وجود مركب (PTh/x%TiO₂) مع (x=3, 5, 7, 10), وفي الجزء الثاني في وجود خليط مباشر بين 10 و 40% في نسب مختلفة (نسبة الـ TiO₂ تتغير ما بين 10% إلى 40% من الكتلة) تحت الأشعة فوق البنفسجية. النتائج التي تم الحصول عليها تظهر تحلل أفضل للمحلول المائي (MeO) ذو التركيز 10ppm بواسطة الخليط المباشر الذي نسبته 40% بمعدل 98%. في حين تم الحصول على معدل 52% فقط للمركب (PTh/TiO₂ 10%) بعد 105 دقيقة. ظاهرة الامتزاز على المحفز عامل هام للتحلل بتقنيته التحفيز الضوئي للجزيئات العضوية. للحصول على تفسير لتأثير (TiO₂) على تحلل المحلول المائي (MeO) في وجود (PTh) مجموعة من ايزوترمالامتزاز على (PTh) النقي و (TiO₂) النقي والخليط المباشر (PTh/TiO₂ 40%) التي درست. وتبين نتائج الدراسة ان الحد الاقصى للامتزاز (Q_m) للخليط المباشر (PTh/TiO₂ 40%) اكبر من TiO₂ النقي ب 2.3 مره و 1.3 مرة من PTh النقي. عند خلط TiO₂/PTh يجعل سطح المواد مشحونة بشكل ايجابي وهذا بسبب جاذبيه كولومب , MeO هو ملون ايوني يتم امتصاصه بقوة على سطح المواد المختلطة PTh/TiO₂ قدرة ادمصاص كبيره من المحلول (MeO) على المواد وجود (PTh) يزيد من تركيز الجذور فوق الاكسيد (O₂^{•-}) والهيدروبيروكسيد (HO₂[•]) والتي بدورها هي وسيط رئيسي في آلية التحلل الضوئي في أكسدة قوية. **الكلمات المفتاحية:** التحفيز الضوئي غير المتجانس, TiO₂, البوليثيوفين, الأشعة فوق البنفسجية, الامتزاز, ملون.

RÉSUMÉ

La dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de (MeO) a été étudiée, dans une première partie, en présence d'un composite PTh/x%TiO₂ (avec x=3, 5, 7 et 10), et dans une deuxième partie, en présence d'un mélange direct entre le PTh et le TiO₂ à différents pourcentages (le taux de TiO₂ dans le mélange varié entre 10 et 40 % en poids) sous irradiation UV. Les résultats obtenus montrent une meilleure dégradation photocatalytique du MeO sur le mélange direct PTh/40%TiO₂, où un taux de 98% est obtenu pour une solution de MeO de concentration de 10 ppm. Tandis qu'un taux de 52% seulement est obtenu pour le composite PTh/10%TiO₂ au bout de 105 min. Le phénomène d'adsorption sur le catalyseur est un paramètre important concernant la dégradation photocatalytique des molécules organiques. Pour obtenir une explication de l'effet de TiO₂ sur la dégradation de MeO en présence de PTh, des isothermes d'adsorption sur TiO₂ pur, sur PTh pur et sur le mélange direct PTh/TiO₂ (40%) ont été étudiées. Les résultats de l'étude montrent que la capacité maximale d'adsorption (Q_m) du mélange PTh/40%TiO₂ est supérieure à celle du TiO₂ pur (2,3 fois) et à celle de PTh pur (1,3 fois). En effet, le mélange du PTh avec le TiO₂ rend la surface du matériau chargé positivement. Ainsi, du fait de l'attraction coulombienne, le MeO, qui est un colorant anionique, est fortement adsorbé sur la surface du matériau mixte PTh/TiO₂. Par conséquent, une capacité d'adsorption importante de MeO sur le matériau. La présence de PTha pour effet d'augmenter la concentration en radicaux superoxydes (O₂^{•-}) et hydroperoxydes (HO₂[•]), qui sont des intermédiaires clés dans le mécanisme de la photodégradation en raison de leur puissante force d'oxydation.

Mots clés : Photocatalyse hétérogène, TiO₂, Polythiophène, irradiation UV, Adsorption, Colorant.

ABSTRACT

The photocatalytic degradation of an aqueous solution of methyl orange (MeO) has been investigated, in a first part, in the presence of a composite PTh/x%TiO₂ (with x = 3, 5, 7 and 10), and in a second part, in the presence of a direct mixture between the PTh and the TiO₂ at different percentages (the TiO₂ content in the mixture varied between 10 and 40% in weight) under UV illumination. The results obtained show a better photocatalytic degradation of MeO on the PTh/40%TiO₂ direct mixture, where a conversion of 98% is obtained in solution for MeO concentration of 10 ppm. While a conversion of only 52% is obtained for the composite PTh/10%TiO₂ in less than 105 min. The adsorption phenomenon on the catalyst is an important parameter concerning the photocatalytic degradation of the organic molecules. To obtain an explanation of the effect of TiO₂ on the degradation of MeO in the presence of PTh, adsorption isotherms on pure TiO₂, on pure PTh and on the direct PTh/TiO₂ (40%) mixture were studied. The results of the study show that the maximum adsorption capacity (Q_m) of the PTh/TiO₂ (40%) mixture is greater than that of pure TiO₂ (2.3 times) and that of pure PTh (1.3 times). Indeed, mixing the PTh with TiO₂ makes the surface of the material positively charged. Thus, because of the Coulomb attraction, MeO, which is an anionic dye, is strongly adsorbed on the surface of the mixed PTh/TiO₂ material. Therefore, a significant adsorption capacity of MeO on the material. The presence of PTh has the effect of increasing the concentration of superoxide (O₂^{•-}) and hydroperoxides (HO₂[•]) radicals, which are key intermediates in the mechanism of photodegradation because of their powerful force of oxidation.

Keywords : Heterogeneous photocatalysis, TiO₂, polythiophene, UV irradiation, Adsorption, Dye