

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Par

Sassi Maissa

Sid Amani

Thème

**Elaboration d'un oxyde de plomb par une
oxydation anodique**

Soutenu publiquement le 21 /06 / 2023, devant le jury d'examen composé de :

Nom	Prénom	Grade	
Mr Boumessaidia	Selmane	MCB	Président
Mme Chetouane	Samia	MAA	Examinatrice
Mme Kaizra	Salima	MCA	Encadrante
Mme Smaili	Fatiha	MCA	Co-encadrante

Promotion : 2022-2023

Remerciements

Nous exprimons nos profonde gratitude à **Mr Boumessaidia Selmane** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous remercions vivement **Mme Chetouane Samia** d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons à remercier notre enseignante Co-promotrice **Mme Smaili Fatiha**.
Pour ses efforts et conseils

Nous tenons à remercier en particulier notre promotrice **Mme Kaizra Salima**, pour son encadrement, son orientation, sa confiance, ses conseils et sa patience tout au long de ce parcours. Qu'elle trouve dans ce travail un hommage vivant de sa haute personnalité.

Nos remerciements les plus sincères d'adressent à toute l'équipe de laboratoire d'électrochimie-corrosion de la faculté de chimie, de l'université de l'USTHB.

DEDICACES

Je dédie ce travail

À ma mère Fatima zahra ,

Tu es l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Et Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver t'accorder santé, longue vie et bonheur.

À mon père Loucif ,

Qui m'a aidé a devenir ce que je suis aujourd'hui, que dieu le garde et le protégé

À mon frère Med Islem

À ma sœur Dr. Sassi yousra

À tous mes oncles et mes tantes

À mes amis et mes chères cousines Maroua, Rym , Rania

À mon binôme Amani qui a partagée avec moi les moments difficiles de ce travail

Et sans oublier mes camarades de la promotion CAN 2022 pour tous les agréables

moments qu'on a passé durant notre master

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je

vous dis merci.

Maissa

DEDICACES

À mes chers parents,

Mes premiers et éternels mentors, qui m'ont aimé inconditionnellement et ont fait tout ce qui était en votre pouvoir pour me soutenir dans mes projets et mes rêves.

Je vous dédie ce mémoire de fin d'études pour vous remercier de votre amour, de votre soutien indéfectible et de votre confiance en moi. Votre encouragement et votre bienveillance ont été les piliers qui m'ont permis de persévérer dans mes études jusqu'à ce jour.

À ma promotrice, Mme Kaizra salima,

Je vous dédie également ce travail en témoignage de ma gratitude pour votre soutien, votre expertise et votre dévouement tout au long de ce projet. Votre guide a été essentielle pour la réussite de ce mémoire.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont accompagné et soutenu tout au long de ce parcours, en particulier mes professeurs, mes amis et ma famille. Votre présence et votre soutien ont été inestimables pour moi.

Merci à tous pour votre aide précieuse et votre contribution à ma réussite.

Que cette dédicace soit le reflet de ma reconnaissance et de ma gratitude.

Cordialement,

Amani

Résumé

Ce travail présente une étude sur l'élaboration électrochimique des deux variétés cristallographiques α et β PbO_2 , ensuite testé leurs performances photo catalytique vis – à vis d'un colorant textile bleus de méthylène (BM). Les expériences ont été réalisées en utilisant différentes méthodes électrochimiques à savoir la voltampérométrie cyclique et la chrono-ampérométrie, L'élaboration du α PbO_2 a été réalisée sur une électrode de plomb dans le milieu basique (hydroxyde de sodium 0,1mol/L) . par contre l'oxyde β PbO_2 a été électro déposé dans le milieu acide (acide sulfurique 0.5mol/l) . L'énergie du gap vaut 1.4 eV, 1.44eV respectivement pour l'oxyde α PbO_2 et β PbO_2 , ces valeurs montre que ces oxydes sont des semi-conducteurs et absorbent dans le visible. L'oxyde α PbO_2 a donné une meilleure performance photo-catalytique par rapport à β PbO_2 .

Mots clés : élaboration électrochimique, α PbO_2 , β PbO_2 , Photo-catalyse, Colorant BM

Abstract

This work presents a study on the electrochemical elaboration of the two crystallographic varieties α and β PbO_2 , then tested their photo-catalytic performances vis --vis a textile dye methylene blues (BM). The experiments were carried out using various electrochemical methods, namely cyclic voltammetry and chronoamperometry. The α PbO_2 was prepared on a lead electrode in a basic medium (sodium hydroxide 0.1mol/L), while the β PbO_2 was electrodeposited in an acid medium (sulfuric acid 0.5mol/L). The gap energy is 1.4 eV, 1.44eV respectively for α PbO_2 and β PbO_2 oxide, which are semiconductors and absorb in the visible range. The α PbO_2 oxide gave better photo-catalytic performance compared to β PbO_2 .

Key words : electrochemical synthesis, α - PbO_2 , β - PbO_2 , photocatalysis, dye BM.

المخلص

يقدم هذا العمل دراسة حول التحضير الكهروكيميائي لبلورتي PbO_2 وهما α و β ، تليها تقييم أدائهما كمحفزات ضوئية لتحلل صبغة البلوميثيلين (BM) المستخدم في صباغة المنسوجات. تمت التجارب باستخدام طرق كهروكيميائية مختلفة، بما في ذلك الفولتامبيرومترية الحلقية و الكرونوأمبيرومترية. تم تحضير α PbO_2 على قطب الرصاص في وسط قاعدي (هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مول/لتر)، بينما تم ترسيب β PbO_2 كهروكيميائياً في وسط حمضي (حمض الكبريتيك بتركيز 0.5 مول/لتر). قيمة الفجوة الطاقوية هي 1.4 eV و 1.44 eV لـ α PbO_2 و β PbO_2 على الترتيب، مما يشير إلى طبيعتهما النصف موصلة وامتصاصهما في نطاق الضوء المرئي. أظهرت α PbO_2 أداءً كمحفز أفضل بالمقارنة مع β PbO_2 .

الكلمات المفتاحية: التحضير الكهروكيميائي، α PbO_2 ، β PbO_2 ، التحفيز الضوئي، صبغة BM.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction :.....	3
I.1. Généralité :.....	3
I.1.1. Le plomb :.....	3
I.1.2. Histoire de l'utilisation du plomb :.....	3
I.1.3. Le dioxyde de plomb (PbO ₂) :.....	4
I.1.3.1. La Réactivité électrochimique du dioxyde plomb.....	5
I.4. Les méthodes d'élaboration des oxydes :.....	6
I.5. Techniques d'élaboration des couches d'oxydes :.....	6
I.5.1. Dépôts électrochimiques :.....	6
I.6. la photo-catalyse hétérogène :.....	7
I.6.1. Principe de la photo-catalyse hétérogène :.....	8
I.7. Semi-conducteur :.....	9
I.7.1 Avantages de la Photo- catalyse :.....	11
I.8. Les colorants.....	11
I.8.1. Définition.....	11
I.8.2. Utilisation et application.....	12
I.8.3. Le colorant « bleu de méthylène » :.....	12
I.8.4.1. Caractéristiques physico-chimique du colorant « Bleu de méthylène » ...	13
I.7.4.2. Toxicité de bleu de méthylène :.....	14

Chapitre II :

TECHNIQUES ET CONDITION EXPEREMENTALE

II .Introduction :.....	17
-------------------------	----

II.1. Appareillages, Verreries et Produits utilisés :.....	17
II.1.1 Appareillages :.....	17
II.1.2. Verreries utilisées :.....	18
II.1.3. Les produits utilisés :.....	18
II.2. Préparation des solutions :.....	19
II.3. Equipement de mesures électrochimiques :.....	20
II.3.1. Potentiostat / galvanostat :.....	20
II.3.2. La cellule électrochimique :.....	20
II.3.3. Les électrodes :.....	21
• Electrode de référence	21
• Electrode auxiliaire.....	21
• Electrode de travail (E.T) :.....	21
II.4. Méthodes électrochimiques utilisé :.....	22
II.4.1. Le potentiel à circuit ouvert (OCP) :.....	22
II.4.2. Voltammétrie cyclique :.....	22
II.4.3. Chronoampérométrie :.....	23
II.5. Les analyses physico-chimiques :.....	23
II.5.1. Diffraction de rayons X (DRX) :.....	23
II.5.2. La Spectroscopie UV-visible.....	24
II. 6. Photo-activité :.....	25
II.6.1. Photo-dégradation de colorant :.....	25

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSION

III. Introduction :.....	26
III.1. Mesure du Potentiel d'abondant de Pb (OCP) :.....	26
III.2. Voltammétrie cyclique :.....	27
III.3. Chrono ampérométrie :.....	28
III.4. Caractérisation de couche d'oxydes formés par DRX :.....	30
III .5. Analyse optique	31

III.6. Application 32

CONCLUSION

Conclusion générale 35

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: L'usage de plomb.....	4
Figure I. 2: Diagramme E – pH du plomb.....	6
Figure I. 3: le principe de la photo- catalyse.	8
Figure I. 4: Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.....	9
Figure I. 5: le spectre théorique, en insertion la structure de BM.....	13

Chapitre II

Figure II. 1: Les différents appareillages utilisés.	17
Figure II. 2: Verreries utilisées.	18
Figure II. 3: la préparation de la solution du Bleu de méthylène.....	19
Figure II.4: Equipement électrochimique.	20
Figure II. 5: La cellule électrochimique.....	21
Figure II.6: l'électrode de travail utilisée.....	22
Figure II.7: Voltammogramme cyclique.	23
Figure II.8: Dispositif expérimental utilisé pour les tests photo-catalytiques.	25

Chapitre III

Figure III.1: Potentiel libre de Pb dans différents milieux à T=25°C.	26
Figure III.2: Voltammogramme cyclique de l'électrode Plomb immergée dans H ₂ SO ₄ (0.5M, pH=0.3), NaOH(0.1M, pH=13), v=10mV/s.	27
Figure III.3: Chrono-ampérométrie de Pb dans différents milieux.	28
Figure III.4: Quantité de charge lors de formation des films.	29
Figure III.5: Diffractogramme de rayons X de l'oxyde de plomb PbO ₂	30
Figure III. 6: Mesure de la largeur de la bande interdite, (a)β PbO ₂ , (b)α PbO ₂	31
Figure III. 7: Cinétique de la dégradation photo-catalytique de BM en présence de β PbO ₂	33

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1: Paramètre physico-chimique du dioxyde de plomb.....	5
Tableau I. 2: Principaux groupements chromophores et auxochromes.	12
Tableau I. 3: Caractéristiques physicochimiques de BM.	14

Chapitre II

Tableau II.1: Tableau II.1. Liste des produits chimiques utilisés.	19
---	----

Chapitre III

Tableau III. 1: les valeurs de potentiel libre de plomb dans différents milieux.	26
Tableau III. 2: les valeurs de l'épaisseur de couche d'oxydes formés.....	30

Liste des abréviations

PbO : Le Monoxyde de plomb.

PbO₂ : Le dioxyde de plomb.

UV : ultra violé.

BM : bleu de methylenen.

OCP : Le potentiel à circuit ouvert.

VC : Voltammétrie cyclique.

Vb : La vitesse de balayage.

E_i : initial du balayage en potentiel.

E_f : le potentiel d'inversion du balayage.

DRX: Diffraction de rayons X.

E_g : l'énergie de gap.

h⁺ : Trous positifs.

e⁻ : Electron.

PC : La dégradation photo-catalytique.

ECS : Electrode au calomel saturé.

ENH: Electrode standard d'hydrogéné.

mV : Millivolt.

L : Litre.

min : minute.

mL : millilitre.

W : watt.

V : volt.

ppm : partie par millions.

Introduction
Générale

Introduction générale

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile ; pour leurs stabilités chimiques et la facilité de leurs synthèses et leurs variétés de couleurs. Cependant, leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leurs toxicités, ce qui impose leurs traitements. Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. La photo-catalyse est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. La photo-catalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable.

Une attention considérable a été consacrée à l'électrochimie des d'oxydes sous forme de couches minces. Leur utilisation en tant que nouveau matériau concerne en particulier les applications environnementales et photo-catalytiques. Le dioxyde de plomb est très utilisé dans l'industrie en raison de ses excellentes propriétés telles que sa durée de vie, sa bonne conductivité, son coût bas et sa forte stabilité qui est relativement élevée.

Le but de ce travail, en premier lieu, est l'élaboration électrochimique des deux variétés cristallographiques α et β PbO_2 par voie électrochimique, en deuxième lieu de tester leurs performances photo-catalytiques vis-à-vis la dégradation d'un colorant bleu de méthylène (BM).

Ce travail se compose de trois parties distinctes :

- ❖ **Le Premier chapitre** composée d'une partie de recherche bibliographique, présentera des généralités sur le plomb et les principales caractéristiques et du dioxyde de plomb, ainsi que les domaines d'applications de dioxyde de plomb et la photo-catalyse, le colorant bleu de méthylène

- ❖ **Le deuxième chapitre** est dédié à la description des conditions expérimentales optimales pour réaliser ce mémoire.
- ❖ **Le troisième chapitre** portera sur l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus.

*SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE*

I. Introduction :

On propose dans ce chapitre, un rappel des principales caractéristiques de plomb, de dioxyde de plomb, le processus de sa fabrication, le principe de la photo-catalyse, et les différentes applications du dioxyde de plomb.

I.1. Généralité :**I.1.1. Le plomb :**

Le plomb est un métal gris bleu mou, qui a eu beaucoup d'applications. Il a été largement utilisé dans l'industrie, à savoir les produits en métaux, les câbles, les tuyaux et les peintures et les pesticides [1]. Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV.

I.1.2. Histoire de l'utilisation du plomb :

Le plomb est considéré comme un matériau d'écriture dans l'Antiquité. En Égypte, des composés de plomb d'il y a environ 3000 ans étaient déjà utilisés dans l'émaillage de la poterie. Les composés de plomb sont également utilisés dans le développement de produits cosmétiques, tels que la galène (PbS) et la céruse (PbCO₃). La métallurgie du plomb a commencé approximativement 3000 ans [2]. Les Romains utilisaient le métal pour les conduites d'eau, les poids standard, les presse-papiers et les pièces de monnaie. L'oxyde de plomb est souvent utilisé comme pigment. La généralisation de l'utilisation du plomb est due à l'abondance des gisements de plomb, mais aussi à sa facilité d'affinage.

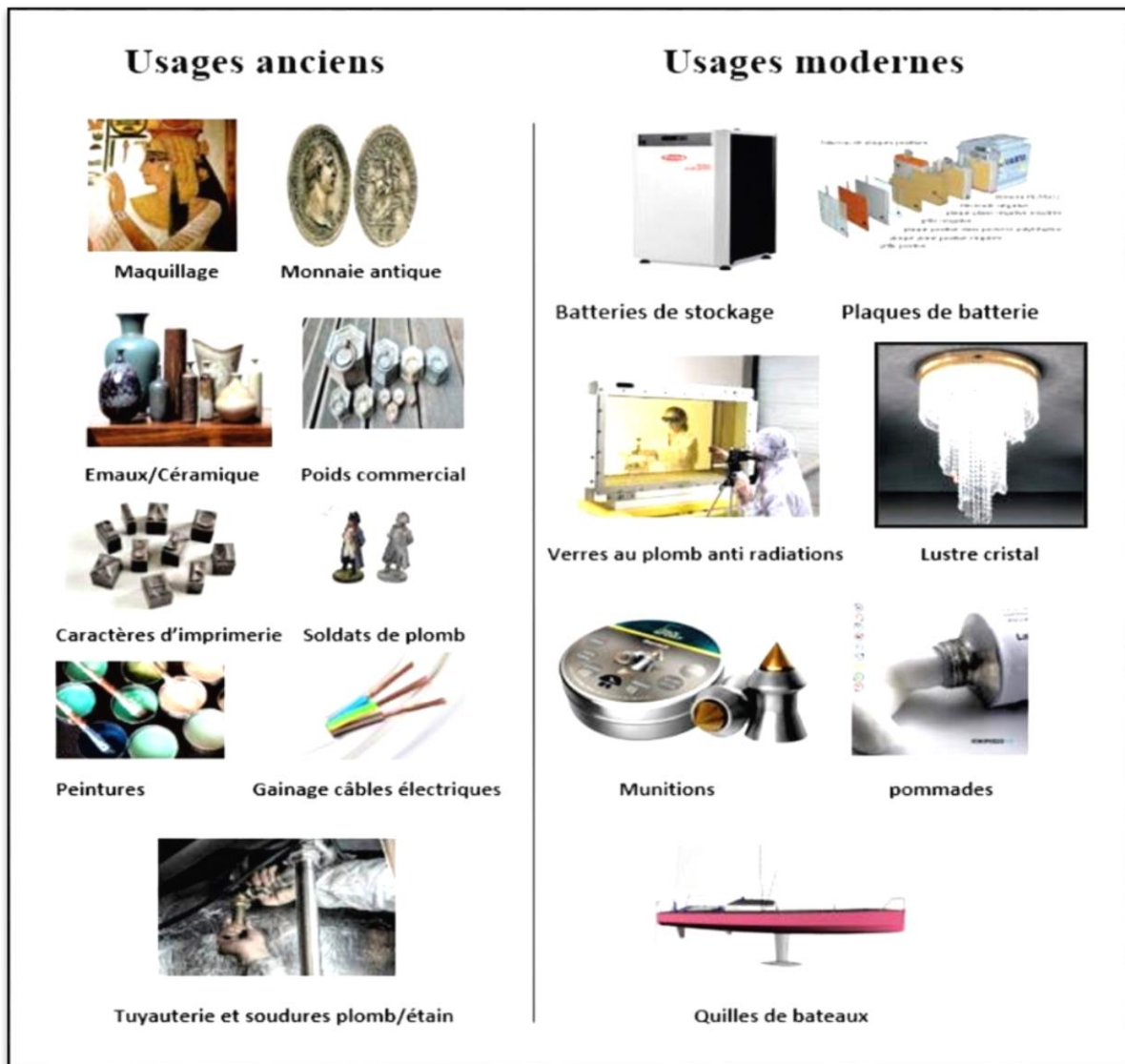


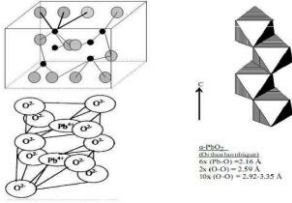
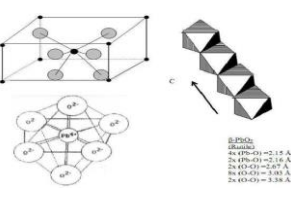
Figure I.1: L'usage de plomb.

I.1.3. Le dioxyde de plomb (PbO_2) :

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est de + IV, il se trouve sous deux formes allotropiques, la première est orthorhombique ($\alpha\text{-PbO}_2$), la deuxième est quadratique ($\beta\text{-PbO}_2$), il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique [3]. Les différentes propriétés du dioxyde de plomb sont affichées sur

le tableau I.1

Tableau I. 1: Paramètre physico-chimique du dioxyde de plomb.

Propriété	α PbO ₂	β PbO ₂
poinds moléculaire (g/mol)	239.19	239.19
Forme cristalline	Orthorhombique 	Quadratique 
Les paramètres de maille (nm)	a = 0.4977 b = 0.5948 c = 0.5444	a = 0.491-0.497 c = 0.337- 0.340
Masse volumique g/cm³	9.80	≈ 9.80

I.1.3.1. La Réactivité électrochimique du dioxyde plomb

Le diagramme E – pH montre que la variété α -PbO₂ est stable en milieu basique tandis que la variété β -PbO₂ est stable en milieu acide, un mélange de α et β -PbO₂ peut être obtenu dans les zones de pH intermédiaire.

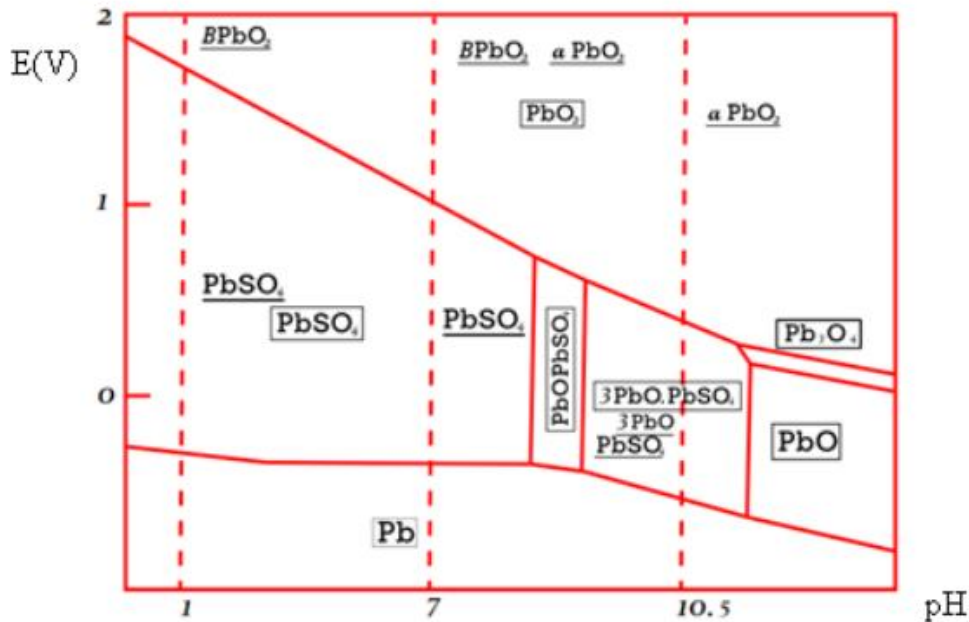


Figure I. 2: Diagramme E – pH du plomb.

I.4. Les méthodes d'élaboration des oxydes :

Il existe plusieurs méthodes de préparation des oxydes, à savoir la précipitation, Sol-gel et électrochimique qui est largement utilisée pour la préparation d'oxydes métalliques. La méthode électrochimique est considérée comme une méthode simple, peu coûteuse et efficace pour produire des oxydes de haute pureté.[4]. Et la méthode physique qu'implique généralement la formation de l'oxyde par des processus physiques tels que la vaporisation, la condensation, la précipitation, la sublimation ou la pulvérisation[5].

I.5. Techniques d'élaboration des couches d'oxydes :

Les oxydes sont élaborés par précipitation de cations de sels métalliques et par électrodéposition.

I.5.1. Dépôts électrochimiques :

Une couche d'oxyde sur un substrat d'étain, ou de cuivre, peut être obtenue électrochimiquement, en mode potentiostatique, ou en mode intensiostatique. La nature

et la croissance de la couche dépendent des conditions opératoires :

- La concentration et le pH de la solution.
- La technique utilisée.
- La température.

Les différentes techniques électrochimiques qui permettent l'obtention d'un film d'oxyde sont :

- L'oxydation anodique d'ions métalliques solubilisés ; qui s'effectue en présence des ions métalliques solubles dans le milieu, ces ions métalliques doivent posséder des états d'oxydations différentes. L'oxyde que l'on désire former doit être insoluble. Dans ces conditions on peut oxyder les ions métalliques vers un plus haut degré d'oxydation et déposer une couche d'oxyde correspondant.
- L'oxydation directe d'une électrode métallique ; le métal constituant l'électrode est alors oxydé, l'oxyde se forme à la surface. Cette méthode de synthèse est très utilisée dans le domaine de la recherche et appelée conversion anodique.
- L'électrodéposition cathodique par variation locale du pH ; cette technique consiste en la réduction d'une espèce chimique conduisant à la variation locale du pH. Cette variation locale du pH induit alors le dépôt d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques.

I.6. la photo-catalyse hétérogène :

La photo-catalyse est un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photo-catalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. Dans notre cas, les photo-catalyseurs en phase solide sont utilisés en solution aqueuse.

I.6.1. Principe de la photo-catalyse hétérogène :

Le principe de la photo-catalyse hétérogène est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux d'énergie supérieur ou égale à sa bande interdite. Il induit un transfert d'électron de la bande de valence à la bande de conduction créant un trou (h^+). Ces paires (e^-/h^+) phot-générées sont responsables des réactions d'oxydoréductions formant les différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques [6].

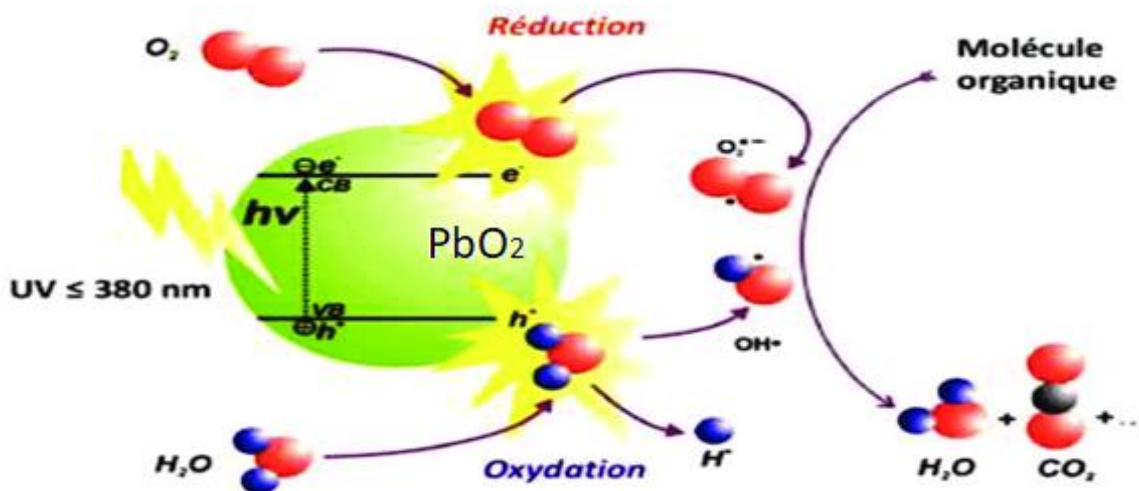
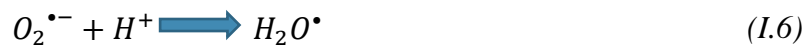


Figure I. 3: le principe de la photo- catalyse.

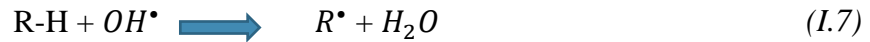
Le mécanisme proposé dans la littérature montrent que les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxyde (OH^-) issus de l'ionisation de l'eau, pour former le radical hydroxyle OH^{\bullet}



Quant aux électrons, ils réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux super-oxydes $O_2^{\bullet -}$, la protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde H_2O^{\bullet}



Les polluants présents peuvent alors réagir avec ces espèces oxygénées réactives, en particulier les radicaux hydroxyles selon l'équation suivante :



I.7. Semi-conducteur :

Un semi-conducteur est un cristal dont le phénomène d'interférence entre les ondes des électrons (longueur d'onde liée au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation de deux bandes (valence et conduction) séparées par une troisième qui s'appelle gap ou bande interdite

(figure I.4) [7] . La différence entre un semi-conducteur et un isolant est en général liée à la valeur de l' E_g en l'absence du dopage intrinsèque ; $E_g > 4 \text{ eV}$ le solide est un isolant. $E_g < 4 \text{ eV}$ le solide est un semi-conducteur[8].

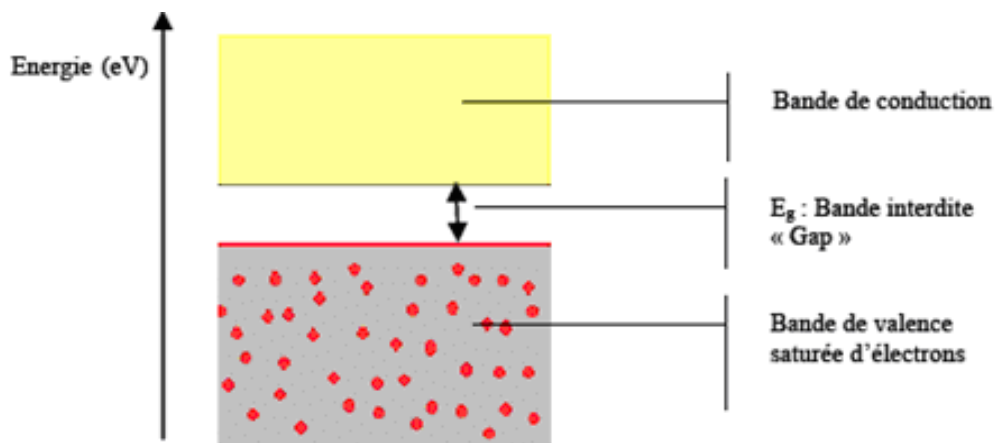


Figure I. 4: Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

La bande de valence est remplie d'électrons (saturée) tandis que la bande de conduction reste totalement vide. L'application d'une certaine forme d'énergie (thermique, magnétique, et/ou lumineuse) supérieure ou égale à la largeur de gap fait passer un

électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce dernier devient donc un électron de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou (trou). Il y a donc formation d'une paire électron/trou. Si l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence on parle de recombinaison directe électron/trou. La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux utilisée pour la création des électrons conducteurs passant par la bande interdite E_g est déterminée à la loi de Planck

$$E_g = h c / \lambda \quad (I.8)$$

Ou :

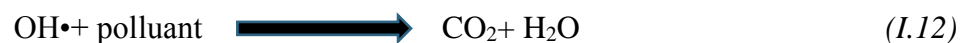
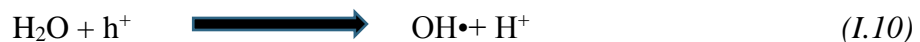
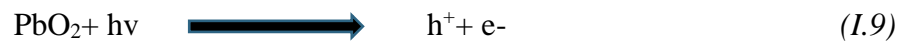
λ : la longueur d'onde. 44

c : la vitesse de la lumière.

h : la constante de Planck.

Il apparaît donc que la longueur d'onde du rayonnement incident λ , doit être supérieure ou égale à $\frac{hc}{E_g}$ ($\geq \frac{hc}{E_g}$) pour former une paire électron/trou [9].

Le procédé d'activation photo-catalytique du PbO_2 par la lumière peut être défini par les équations suivantes :



Après la première étape (étape I.9), les charges (paire électron-trou) vont soit migrer à la surface du solide (I.10, I.11, I.12), soit se recombiner et donc désactiver la réaction photo-catalytique. On voit donc que les paires électron-trou menant à la

formation d'espèces radicalaires réactives OH. Sont entre autres capables d'oxyder des polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité [10], voire en solution [11]. Les mécanismes possibles d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous.
- Réduction par les e libres de la bande de conduction.
- Oxydation par des espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par les équations (I.13)

I.7.1 Avantages de la Photo- catalyse :

La Photo- catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective ;
- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces ;
- Elle fonctionne à température et pression ambiante ;
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques ;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [12].

I.8. Les colorants

I.8.1. Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme, un produit contenant le colorant organique pur, avec différents additifs, qui facilitent son utilisation [13]. Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes [14]. Elles sont regroupées dans le tableau I.3 [15] ;

Tableau I. 2: Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO₂ OU =NO-OH)	Alcoyl (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodide (I ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)

I.8.2. Utilisation et application

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans diverses branches de l'industrie textile, industries des pâtes et papiers, industries de tannage du cuir, industries alimentaires, recherche agricole, colorants capillaires, etc. Des colorants synthétiques ont été utilisés pour contrôler l'efficacité des eaux usées, et la détermination de la surface de la boue activée [16].

I.8.3. Le colorant « bleu de méthylène » :

- Le bleu de méthylène (BM) :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il existe comme une poudre verte foncée. Il est couramment utilisé comme un modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, pharmaceutique et l'industrie des colorants :

- ❖ un antiseptique, un antirhumatismal ;
- ❖ coloration du coton, bois, soie et papier ;

- ❖ un limiteur optique combiné a un polymère, pour la protection des yeux contre les lasersintenses ;
- ❖ un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes ;
- ❖ traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [17];

I.8.4.1. Caractéristiques physico-chimique du colorant « Bleu de méthylène » (BM)

Le spectre théorique du BM ainsi est représenté sur la figure I.5

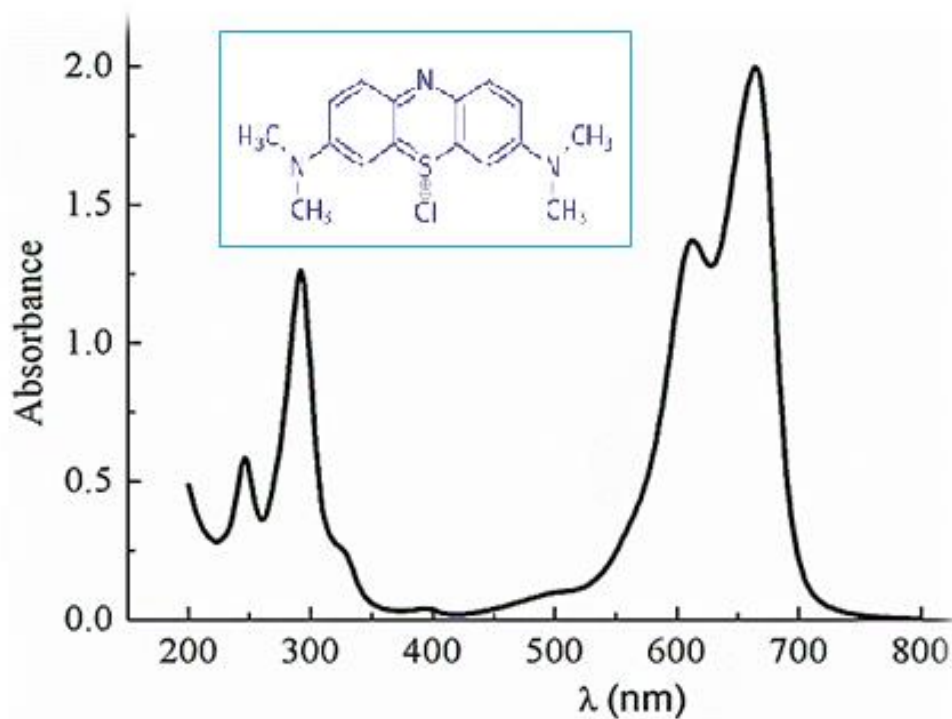
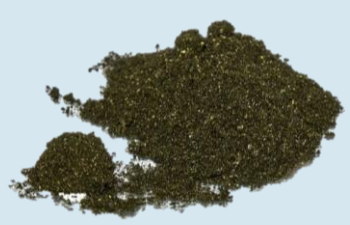


Figure I. 5: le spectre théorique, en insertion la structure de BM.

Tableau I. 3: Caractéristiques physicochimiques de BM.

Nomenclature		Bleu de méthylène
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium	
Apparence	Cristaux bleu	
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3Cl$	
Masse molaire	319,85 g/mol	
Solubilité	50 g·L ⁻¹ dans l'eau	
T° fusion	180°C décomposition	
λ_{max} (nm)	662 – 665 nm	

I.7.4.2. Toxicité de bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [18], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [19]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [20] et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [21] ;

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile[21] et augmentation de la fréquence cardiaque [22] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [23], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [21].

*Technique et Conditions
expérimentales*

II .Introduction :

De l'élaboration à la caractérisation plusieurs techniques ont été utilisées, à savoir les techniques électrochimiques et les techniques physico-chimiques. Dans ce chapitre on va décrire tous ces techniques ainsi tous les conditions expérimentes utilisées.

II.1. Appareillages, Verreries et Produits utilisés :

II.1.1 Appareillags :

- Les appareillages utilisés sont :

- pH-mètre (HANNA).
- Agitateur magnétique.
- Balance Analytique (Kern type ABS 220).
- Bain thermostaté agitateur (Mettler).

			
Balance	bain thermostaté	pH - mètre	Agitateur magnétique plaque chauffante

Figure II. 1: Les différents appareillages utilisés.

II.1.2. Verreries utilisées :

Fioles jaugée, Erlenmeyers, Bêchers, Spatules, Entonnoir, Pipettes, Tubes à essai, Pro-pipette, Pissette, Support tubes à essai et un barreau magnétique.



1. Fiole jaugée



2. Erlenmeyer



3. Eprouvette



4. Bêcher



5. Pipette



6. Tube à essai

Figure II. 2: Verreries utilisées.**II.1.3. Les produits utilisés :**

Dans notre travail nous avons utilisé plusieurs produits chimiques répertoriés dans le tableau II-1

Tableau II.1. Liste des produits chimiques utilisés.

Produits	Formule	Masse molaire (g/mol)	Marque	Pureté
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997	SPECILAB	99%
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,079	/	/
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClN ₃ S	319,85	/	/

II.2. Préparation des solutions :

- La solution de l'acide sulfurique H₂SO₄ (0.5 M) :
- La solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1M)
- La solution mère du Bleu de méthylène de concentration 10 ppm a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du Bleu de méthylène au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible.



Figure II. 3: la préparation de la solution du Bleu de méthylène.

II.3. Equipement de mesures électrochimiques :

II.3.1. Potentiostat / galvanostat :

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat /galvanostat, qui est constitué d'un analyseur de fréquence (Solartron 1260) piloté par le logiciel Z-VIEW et d'une interface électrochimique (Solartron 1287) piloté par le logiciel Corrview.



Figure II.4: Equipement électrochimique.

II.3.2. La cellule électrochimique :

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule cylindrique en verre pyrex d'une contenance de 150 ml (Figure II.5). Elle est munie d'un double paroi, permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostat. La cellule est surmontée d'un couvercle à 5 orifices qui permet d'adapter les électrodes.

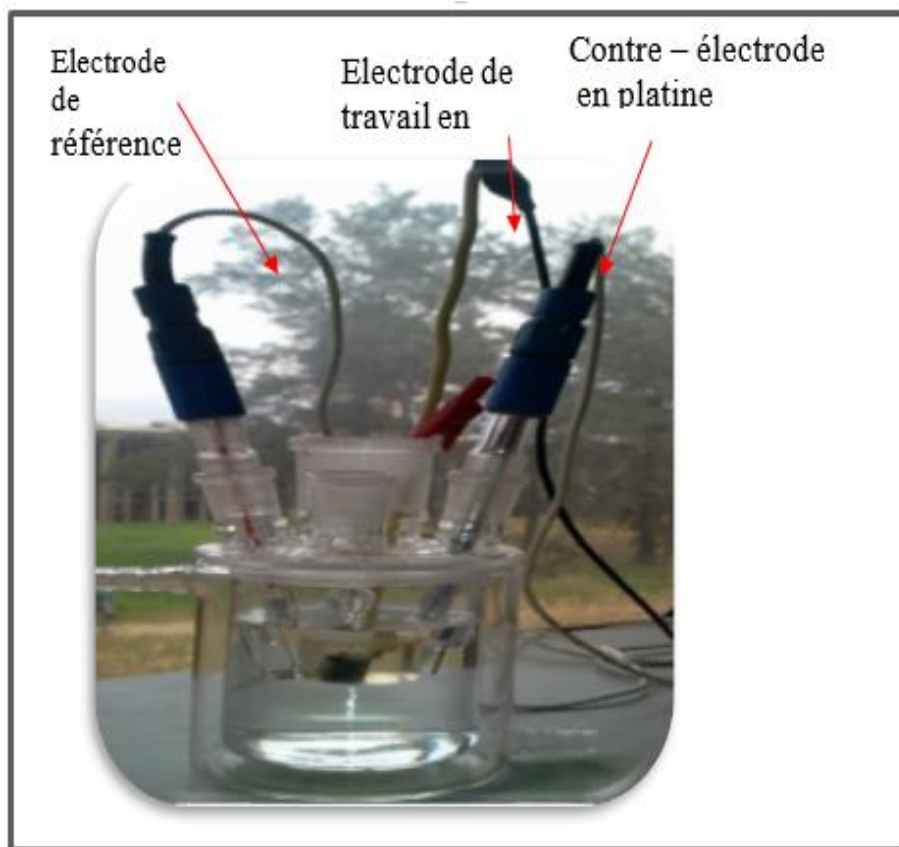


Figure II. 5: La cellule électrochimique.

II.3.3. Les électrodes :

Le montage électrochimique utilisé est un montage classique à trois électrodes.

- **Electrode de référence** : Est une électrode au calomel saturée en KCl, (EECS = 0.244V/ENH).
- **Electrode auxiliaire** : est une plaque de platine.
- **Electrode de travail (E.T)** : L'électrode de travail est élaborée à partir d'un métal de plomb. L'électrode de Pb est usinée sous forme de carré, d'une surface de 1 cm² (figure II.6) soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai un prétraitement, qui consiste à un polissage de sa surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (#600, #800 et #1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée. Le polissage de l'électrode est obtenu à l'aide d'une polisseuse [PRESI type MECAPOL.2) sous écoulement d'eau et avec une vitesse fixe. La

surface est ensuite nettoyée avec de l'eau distillée. La qualité de cette préparation est importante vu l'importance de l'état de la surface dans les mesures électrochimiques, de plus, elle permet de minimiser l'hétérogénéité de surface.

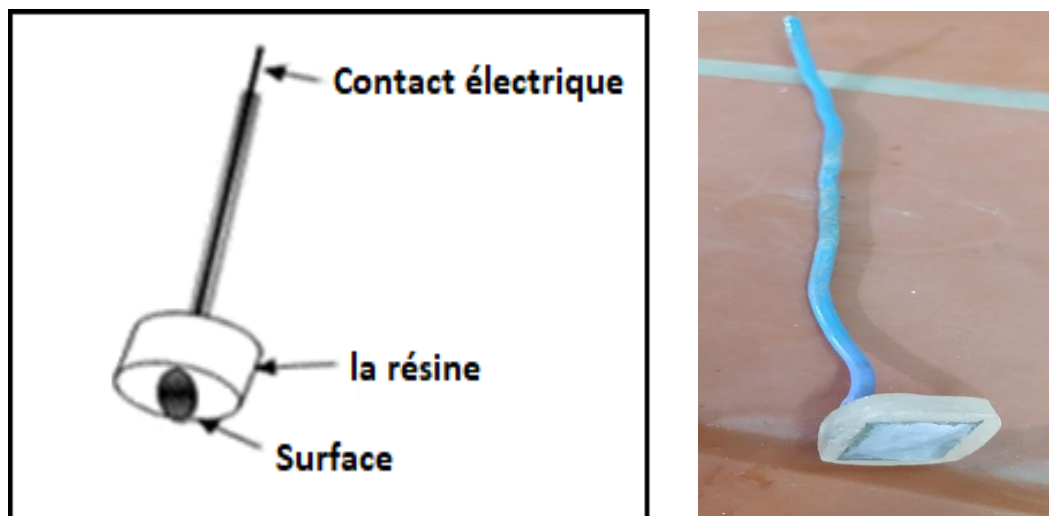


Figure II.6: l'électrode de travail utilisée.

II.4. Méthodes électrochimiques utilisé :

II.4.1. Le potentiel à circuit ouvert (OCP) :

Le potentiel à circuit ouvert (OCP) est défini comme étant le potentiel de l'électrode mesuré en l'absence de courant électrique. Il représente l'équilibre entre les réactions d'oxydation et de réduction à l'interface électrode/électrolyte. Le potentiel OCP est influencé par divers paramètres tels que la nature de l'électrolyte, la température, la concentration d'ions, etc. Il est utilisé pour évaluer l'état de surface d'une électrode ou d'un matériau en contact avec un électrolyte.

II.4.2. Voltammétrie cyclique :

C'est une méthode qui permet d'identifier les processus redox qui se déroulent à l'interface métal-solution [24]. Elle consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement dans le temps et à enregistrer la réponse en courant. Le tracé est appelé

voltammogramme. (Figure II.7). Par convention, on enregistre des courants négatifs dans la partie cathodique et des courants positifs dans la partie anodique. Généralement un voltammogramme est caractérisé par les paramètres suivants [25]:

- La vitesse de balayage v_b (mV/s), le potentiel E_i initial du balayage en potentiel,
- E_f est le potentiel d'inversion du balayage.

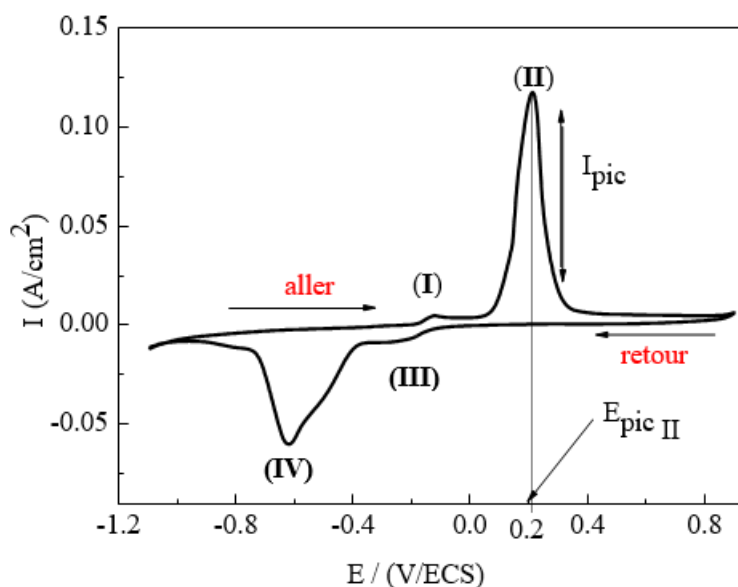


Figure II.7: Voltammogramme cyclique[24].

II.4.3. Chronoampérométrie :

C'est une méthode qui consiste à enregistrer l'évolution du courant du système étudié en fonction du temps. Pour ce faire, on impose un potentiel choisi. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus de formation d'une nouvelle couche (couche mince), et notamment dans le cadre des dépôts métalliques ou polymère et surtout elle nous permet la détermination de l'épaisseur de la couche formée [26].

II.5. Les analyses physico-chimiques :

II.5.1. Diffraction de rayons X (DRX) :

C'est une technique qui permet l'identification des phases présentes dans les

différents composés. Les spectres sont obtenus sur un diffractomètre de marque « X'pert PROMPD Alpha1 ». La source des rayons X est monochromatique ($\lambda_{K\alpha}=1.5418\text{\AA}$). L'échantillon à analyser est mobile (il tourne à une vitesse v) et la détection des faisceaux diffractés se fait à l'aide d'un compteur mobile. L'axe du faisceau tourne à une vitesse 2θ . On mesure ainsi l'intensité du rayonnement diffracté et le calcul des distances réticulaires se fait à partir de la formule de Bragg :

$$\lambda = 2 \times d \times \sin\theta \quad (\text{Eq II.1})$$

II.5.2. La Spectroscopie UV-visible

C'est une méthode optique d'analyse est utilisée pour la détermination des concentrations résiduelles [27] pour l'échantillon liquide et la détermination de l'énergie de gap (E_g) pour l'échantillon solide, à l'aide de la variation d'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée [28]. Une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution (solide), l'autre partie est transmise. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert [29] qui relie l'absorbance à la concentration de la solution [27].

- Loi de Lambert-Beer

Pour une longueur d'onde donnée

$$A = \varepsilon.l.C \quad (\text{II.2})$$

Où

A : l'absorbance (sans unité).

ε : coefficient d'extinction du chromophore (L/mol.cm).

l : longueur de l'échantillon en (cm).

C : concentration molaire de la solution (mol/L) .

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre OPTIZEN.

II. 6. Photo-activité :

II.6.1. Photo-dégradation de colorant :

La dégradation photo-catalytique (PC) a été réalisée dans un réacteur de 100 ml illuminé par une lampe en Tungstène (200W). Les activités photo-catalytiques de l'électrode PbO_2 élaborés par voie électrochimique a été évaluées en suivant la décoloration de la solution aqueuse du colorant. Les oxydes sont immergés dans une solution colorée de BM à des concentrations égales à 10 ppm. Des spectres d'absorbance sont relevés après différents temps d'irradiation régulière. La concentration du colorant, est mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible [Shimadzu 1800].

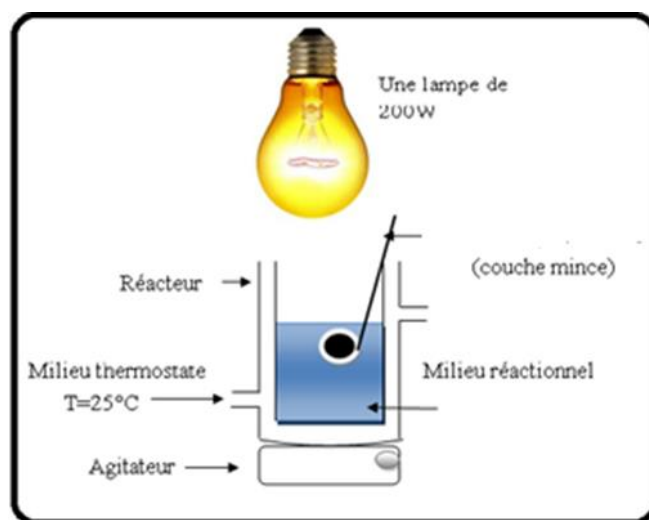


Figure II.8: Dispositif expérimental utilisé pour les tests photo-catalytiques.

Résultats et Discussion

III. Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de PbO_2 par voie électrochimique dans un premier lieu, et dans le second lieu l'application à la photo-catalyse.

III.1. Mesure du Potentiel d'abandon de Pb (OCP) :

Le suivi du potentiel d'abandon de plomb pendant 30 min d'immersion dans différents milieux soit acide (H_2SO_4 (0.5M)) soit basique (NaOH (0.1M)) à température constante à 25°C est représenté sur la figure III.1.

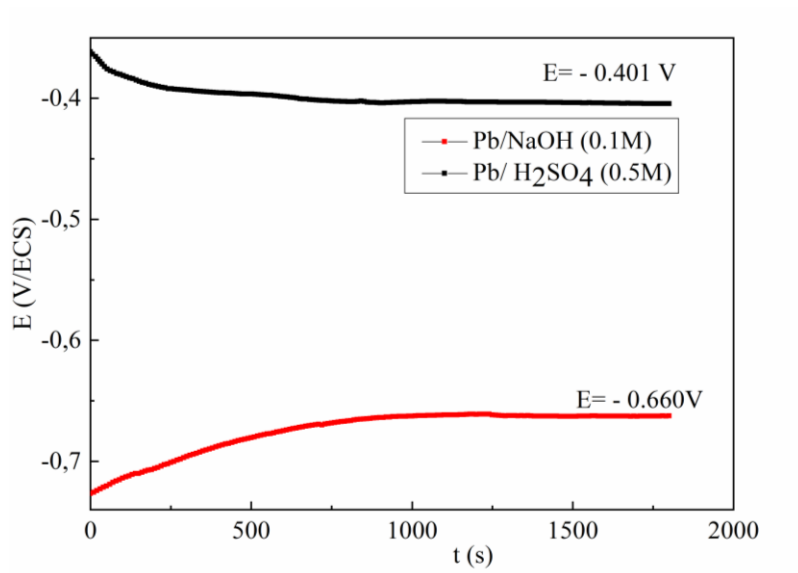


Figure III.1: Potentiel libre de Pb dans différents milieux à $T=25^\circ\text{C}$.

On remarque que dans le milieu acide (H_2SO_4 (0.5 M)), le potentiel diminue progressivement en fonction de temps d'immersion 500 s, cette diminution signifie l'attaque du métal, puis on remarque l'apparition d'un palier, qui signifie que le potentiel se stabilise, à une valeur de -0.4V. Par contre il augmente dans le milieu basique (NaOH (0.1M)). Qui signifie une passivation du métal. Puis on remarque l'apparition d'un palier, qui signifie que le potentiel se stabilise, à une valeur de -0.66V.

Tableau III. 1: les valeurs de potentiel libre de plomb dans différents milieux.

Milieu	pH	E (V/ECS)
H_2SO_4 (0.5M)	0.3	-0.401
NaOH (0.1M)	13	-0.660

III.2. Voltammétrie cyclique :

Les voltammogrammes réalisés sur l'électrode de Plomb immergée dans une solution de H_2SO_4 (0.5M) et de NaOH (0.1M), sont représentés dans la figure III.

Noté : Le potentiel standard de couple (Pb/ H_2SO_4) : $E^\circ = 0,13$ V à $25^\circ C$ pour une concentration de H_2SO_4 de 1 M.

Et de couple (Pb/NaOH) est d'environ $E^\circ = -0,60$ V par rapport à l'électrode à hydrogène standard ($E^\circ = 0$ V). et a température de $25^\circ C$.

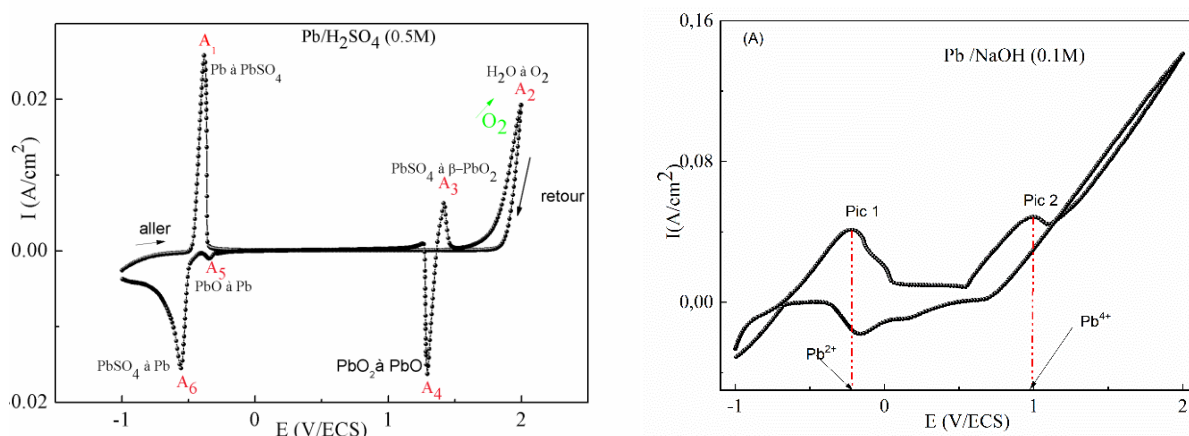


Figure III.2: Voltammogramme cyclique de l'électrode Plomb immergée dans H_2SO_4 (0.5M, pH=0.3), NaOH (0.1M, pH=13), $v=10$ mV/s.

- **Milieu acide**

Lors de balayage allé, le voltammogramme montre l'apparition d'un seul pic (A_1), qui correspond à l'oxydation de Pb en Pb^{2+} (formation de $PbSO_4$). Lors du balayage retour, cinq pics apparaissent qui correspondent à la transition de $PbSO_4$ à PbO_2 (A_3) à lieu simultanément avec le dégagement d'oxygène O_2 (A_2). PbO_2 à $PbSO_4$ (A_4), PbO à Pb (A_5). Le pic de réduction de $PbSO_4$ à Pb apparaît dans le domaine de balayage cathodique (A_6). [30]

- **Milieu basique**

On observe lors du balayage anodique, deux pics de courant d'oxydation, le premier pic attribué au couple Pb^{2+}/Pb , est observée à un potentiel égale à -0.8 V, le second

pic attribué au couple Pb^{4+}/Pb^{2+} (1V).

III.3. Chrono ampérométrie :

La chronoampérométrie permet la formation des couches minces de composition voulue dans des conditions expérimentales optimisées. Le dépôt d'oxyde de plomb (PbO_2) sur le plomb est obtenu par chronoampérométrie à un potentiel constant égal à 1.3 V/ECS dans le milieu acide (H_2SO_4 (0.5M)), et à un potentiel de 1V/ ECS en milieu basique (NaOH (0.1M)) figure III.3

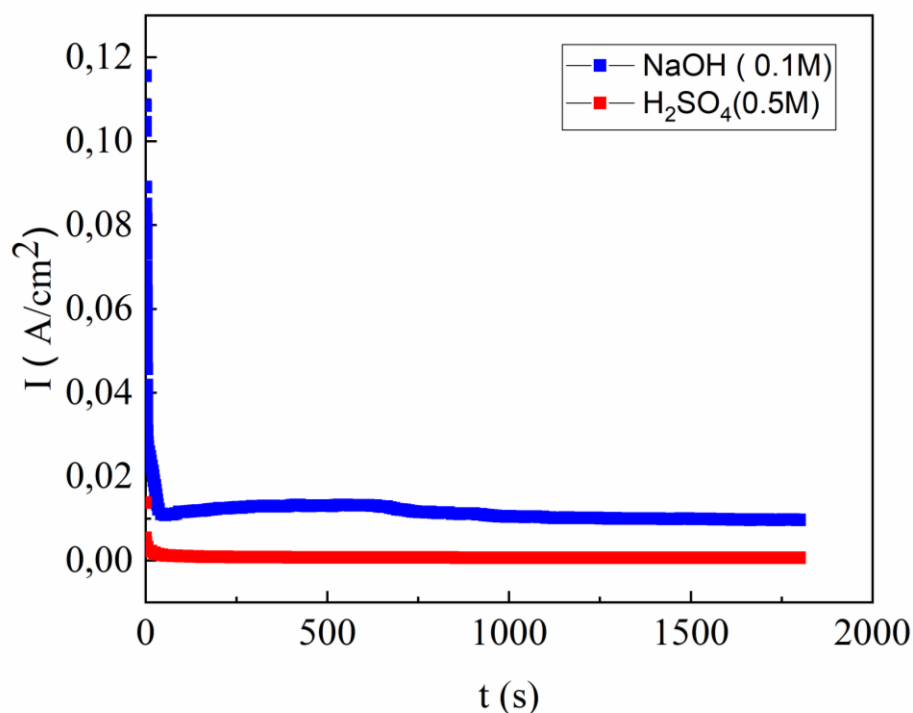


Figure III.3: Chrono-ampérométrie de Pb dans différents milieux.

La densité de courant diminue rapidement pour atteindre une valeur minimale plus ou moins constante jusqu'à la fin du dépôt. Cette diminution montre qu'une espèce est adsorbée à la surface de l'électrode et bloque le courant de formation d'une couche marron foncé en milieu acide par contre une couche noire en milieu basique[31].

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée, peut être calculée à partir de la loi de Faraday :

$$\delta = \frac{QM}{zF\rho S} \quad (\text{Eq.III.1})$$

Q : est la quantité de charge, M : la masse molaire de l'oxyde (239,20 g/mol), n(z) : le nombre d'électron échangé dans la réaction (n=4/mol de PbO₂), ρ est la densité (9.38 g/mol) , s: est la surface de l'électrode (1cm²)

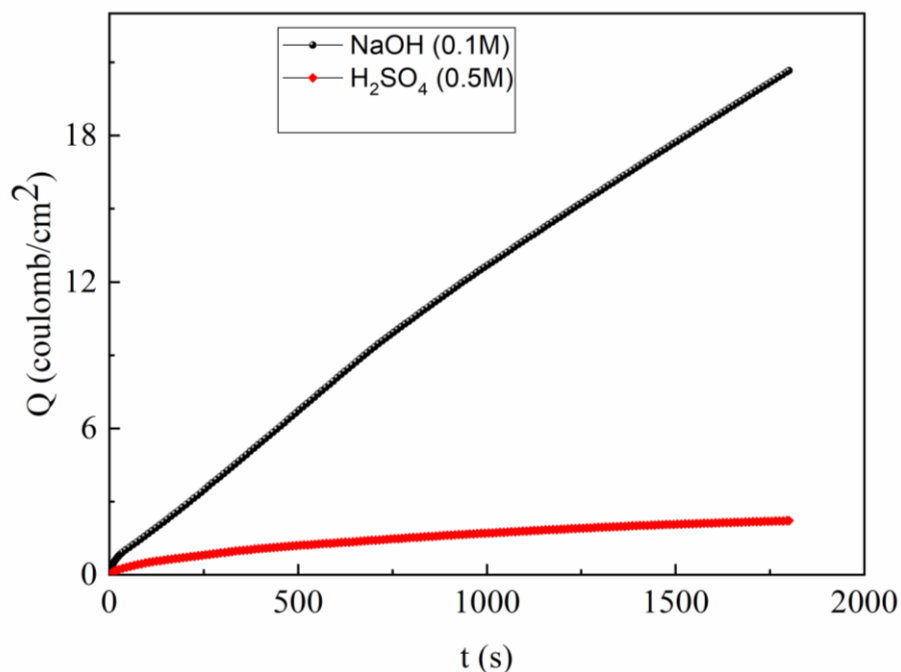


Figure III.4: Quantité de charge lors de formation des films.

La figure III.4 présente l'évolution de la charge traversant le plomb respectivement dans le milieu acide et basique en fonction de la durée de dépôt. L'évolution est parabolique

$$Q^n = k t \quad (\text{Eq III.2})$$

Selon Mott et Cabrera [32] les deux évolutions montrent que la croissance de dépôt est limitée par un processus de diffusion, ce qui confirme que le mécanisme de l'oxydation de l'électrode de plomb dans le milieu acide n'est pas différent de celui dans le milieu basique.

Tableau III. 2: les valeurs de l'épaisseur de couche d'oxydes formés.

	Q (mC/cm ²)	δ (μm)
PbO ₂ (NaOH)	20.652	0,136
PbO ₂ (H ₂ SO ₄)	1.324	0,008

III.4. Caractérisation de couche d'oxydes formés par DRX :

L'analyse par diffraction de rayons X, permet d'identifier les produits formés à la surface du substrat. La figure III.5 présente les diffractogrammes de rayons X réalisés sur l'oxyde de plomb (PbO₂) obtenus respectivement dans le milieu acide et le milieu basique.

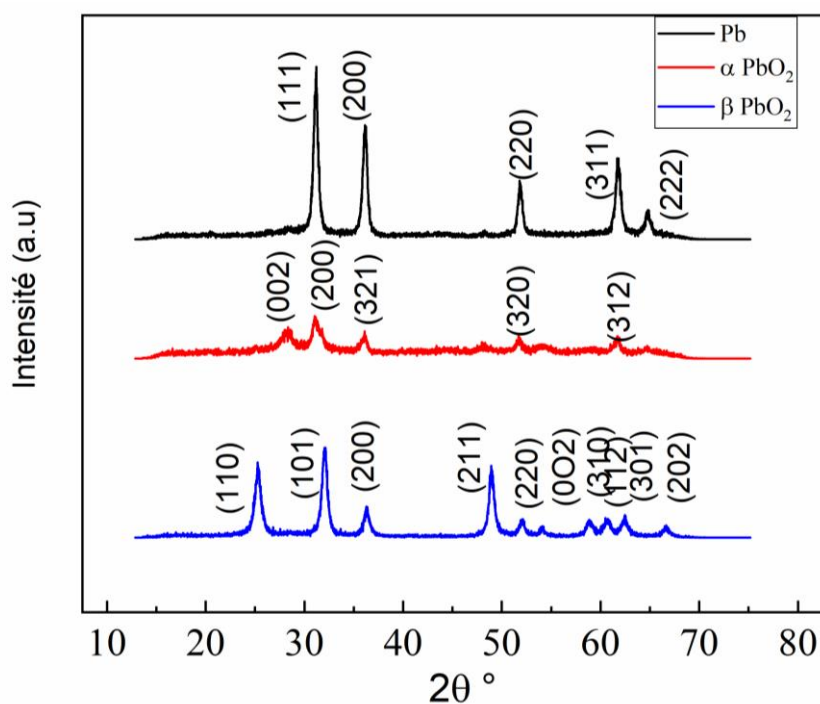


Figure III.5: Diffractogramme de rayons X de l'oxyde de plomb PbO₂.

Le diffractogramme obtenue montre des pics relatifs au film de dioxyde de plomb. Les pics observés sont les pics de diffraction essentiels du β - PbO₂ (Pb/ H₂SO₄) et α -PbO₂ (Pb/ NaOH). β - PbO₂ est indexé dans une symétrie tétragonale, il se cristallise dans le groupe spatiale P4₂/mm . Les valeurs de $2\theta^\circ$ sont en bon accord avec la fiche JCPDS 00-025-0447 [33]. Les paramètres de maille sont : (a= 4.9564 Å°, b= 4.95564 Å°, c= 3.3723Å°, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ C$). Par contre le α -PbO₂ est indexé dans une symétrie orthorhombique cristallisant dans le groupe spatial Pbcn Les paramètres de maille sont : (a= 4.535Å°, b = 5.499Å°, b =4.90 Å°).

III.5. Analyse optique

Le spectre de la réflectance diffuse de PbO₂ en fonction de la longueur d'onde est représenté dans la figure III.6. La valeur de la largeur de la bande interdite est déterminée en extrapolant la partie linéaire sur l'axe des abscisses, les valeur du gap enregistrées sont égales à 1,44eV et 1.40 eV respectivement pour β PbO₂ et α PbO₂, cette valeur nous a permis de déduire que le dioxyde de plomb est un semi-conducteur, cette bande interdite est considérée idéale pour la conversion de l'énergie solaire.

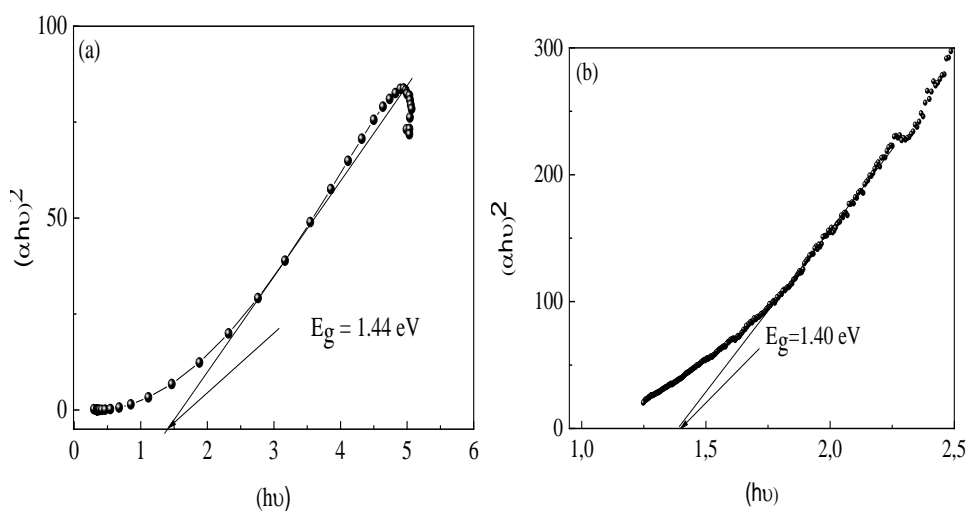


Figure III. 6: Mesure de la largeur de la bande interdite, (a) β PbO₂ , (b) α PbO₂.

III.6. Application

La performance photo-catalytique d'un film photo-actif β PbO_2 est évaluée en suivant la décoloration de la solution contenant une concentration connue de Bleu de méthylène (BM). Le choix s'est porté sur ce colorant parce qu'il est largement utilisé dans l'industrie du textile, très soluble dans l'eau et non biodégradable[34]. La cinétique de dégradation de BM est suivie par un spectrophotomètre UV-Visible. Le spectre représente un maximum, qui apparaît à 650 nm. C'est le pic d'absorbance du composé responsable de la coloration de la solution.[35] Afin de vérifier la stabilité chimique BM, un test de photolyse a été réalisé : Une solution de concentration de 10 ppm est éclairée seule pendant deux heures. Les spectres sont très rapprochés voire confondus traduisent une très faible dégradation de bleu de méthylène par photolyse. Par ailleurs aucune décoloration n'est observée, par conséquent, le BM est stable et résiste à la lumière.

Que ce soit pour les spectres obtenus en présence de l'oxyde α ou en présence de l'oxyde β , les spectres enregistrés sont très rapprochés. En revanche aucune décoloration n'est observée durant les deux heures de test, on peut donc conclure que le BM est très faiblement dégradée après 120min d'immersion à l'obscurité et par conséquent, la dégradation ne peut avoir lieu, et comme rapporté par la littérature cette minéralisation est produite par irradiation des systèmes. L'apport photonique génère des radicaux tels que (OH° , $O_2^{\circ-}$, $H_2O_2^\circ$).

La figure III.7 illustre la variation de l'absorption de BM (10 ppm) à différents temps d'irradiation en présence de l'oxyde β PbO_2 . Une photo-dégradation de 41.52% de BM est obtenue après seulement 60 min d'irradiation. La dégradation atteint une valeur de 65% après 120 min d'irradiation. Par contre le suivi de l'absorbance à 650 nm pour l'oxyde α PbO_2 à différents d'irradiation a montré une photo dégradation de 34.64% de BM est obtenue après seulement 60 min d'irradiation. La dégradation atteint une valeur de 58 % après 120 min d'irradiation.

La figure III.8 illustre la cinétique de dégradation photo-catalytique de BM (10ppm) en présence des deux oxydes sous irradiation artificielle (C_0) étant la

concentration initiale de BM et C étant la concentration au temps t.

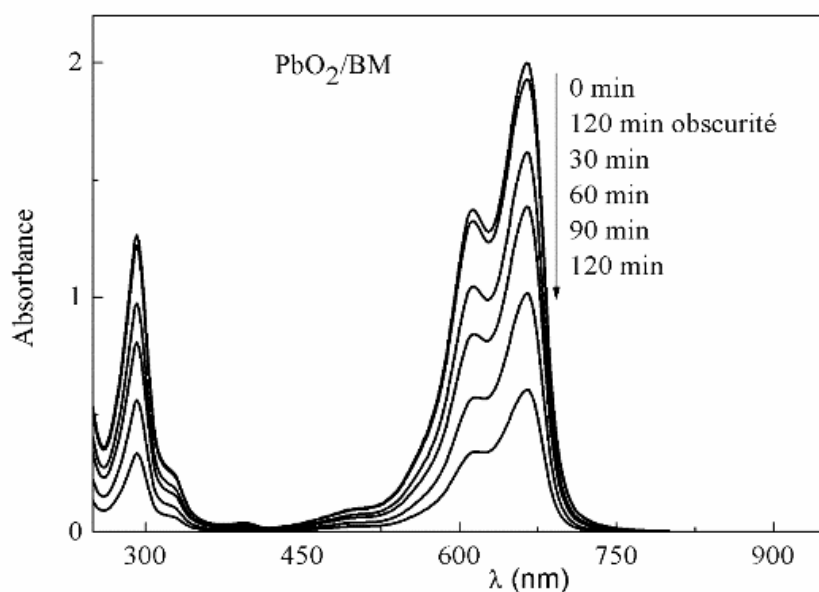


Figure III. 7: Cinétique de la dégradation photo-catalytique de BM en présence de β PbO₂.

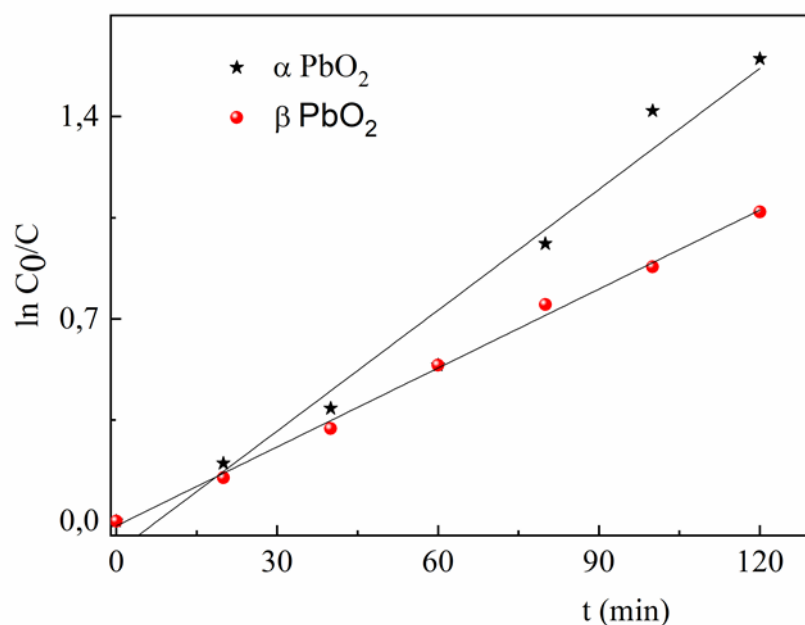


Figure III. 8 : cinétique de dégradation

Les constantes de vitesse déduites des tracés de la variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps sont égales : $7.55 \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$, $8.79 \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$ en présence

respectivement du catalyseur α PbO_2 et β PbO_2 . Ces constantes résultent d'une modélisation des courbes de dégradation par une cinétique de pseudo premier ordre[36]. Ces résultats montrent que le photo-catalyseur le plus efficace à la dégradation photo-catalytique de la BM correspond au l'oxyde β PbO_2 .

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a porté sur l'élaboration d'un dioxyde de plomb par voie Electrochimique. Les résultats ont démontré les remarquables propriétés photocatalytiques de cet oxyde, permettant la dégradation efficace du colorant bleu de méthylène en présence d'eau.

- ❖ Deux variétés d'oxydes plomb ont été obtenus : on appliquant un potentiel de 1,3v sur le plomb dans le milieu acide et on appliquant un potentiel de 1V sur le plomb dans le milieu basique.
- ❖ L'analyse par diffraction des rayons X a confirmé que la formation des couches d'oxydes α -PbO₂ dans le milieu basique et β -PbO₂ dans le milieu acide.
- ❖ La propriété semi-conductrice de dioxyde de plomb a été démontrée par l'analyse optique de la réflectance diffuse.
- ❖ Les films d'oxydes obtenus ont montré une dégradation efficace du bleu de méthylène sous irradiation artificielle, avec une meilleure performance photocatalytique β -PbO₂ par rapport à l'oxyde α -PbO₂.

*Références
Bibliographiques*

Références Bibliographiques

- [1] D. Pavlov, M. Dimitrov, T. Rogachev, et L. Bogdanova, « Influence of paste composition and curing program used for the production of positive plates with PbSnCa grids on the performance of lead acid batteries », *Journal of Power Sources*, 2003.
- [2] J.-P. Lucas, « Contamination des logements par le plomb: prévalences des logements à risque et identification des déterminants de la contamination ».
- [3] R. Yahmadi et K. Brik, « Failure Mode Effects and Criticality Analysis of the manufacturing process of lead-acid battery », *International Journal of Scientific Research*, n° 3, 2015.
- [4] K. Mondal et A. Sharma, « Recent advances in electrospun metal-oxide nanofiber based interfaces for electrochemical biosensing », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 97, p. 94595-94616, 2016, doi: 10.1039/C6RA21477K.
- [5] J. P. Coulomb et O. E. Vilches, « Adsorption physique de molécules simples sur une surface homogène de symétrie carrée. I. Préparation et caractérisation du substrat d'oxyde de magnésium », *J. Phys. France*, vol. 45, n° 8, p. 1381-1389, août 1984, doi: 10.1051/jphys:019840045080138100.
- [6] C. Achaïbou, « Multiscale electrochemical approach to the study of O₂ reductive activation by a bioinspired Fe complex. », phdthesis, Université de Paris VII Denis Diderot, 2019. Consulté le: 17 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/tel-03199356>
- [7] M. S. Bégin-Colin *et al.*, « Modification contrôlée des propriétés cristallochimiques et physico-chimiques de matériaux nanostructurés à base de TiO₂ pour la maîtrise des propriétés photocatalytiques ».
- [8] S. Kaizra, « élaboration par voie chimique et électrochimique des oxydes métalliques destinés à la protection des métaux, application à l'environnement », thèse de doctorat, USTHB, Alger, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://mail-attachment.googleusercontent.com/attachment/u/0/?ui>
- [9] Nassim Touka, « ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE MATRICES AMORPHES DOPEES PAR LE SEMI-CONDUCTEUR GaAs », thèses, UNIVERSITE MENTOURI, CONSTANTINE, 2007. [En ligne]. Disponible sur: <http://archives.umc.edu.dz/bitstream/handle/123456789/9704/TOU4832.pdf?sequence=1>
- [10] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catalysis Today*, vol. 53, n° 1, p. 115-129, oct. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.

- [11] S. Kim et W. Choi, « Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_4-n^+$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 Suspension: The Role of OH Radicals | Environmental Science & Technology », 2002. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es015560s> (consulté le 17 février 2023).
- [12] S. Helali, « Photocatalysis for decontamination and disinfection of water using different types of suspended catalysts irradiated by artificial (UV-A/UV-B) or natural sunlight », phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Consulté le: 17 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00876027>
- [13] P. F. Gordon et P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [14] H. Sadki, « Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution) », 2014.
- [15] H. Ben Mansour et L. Tlemceni, « Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires ? », *Phytothérapie*, vol. 7, p. 202-210, août 2009, doi: 10.1007/s10298-009-0394-7.
- [16] M. Saidi, « Synthèse et caractérisation de MOFs dérivés d'acides dicarboxyliques, applications à l'élimination de polluants organiques. », Thesis, 21-11-2022, 2022. Consulté le: 17 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/19653>
- [17] B. Bellik *et al.*, « A propos d'un cas de méthémoglobinémie grave suite à une intoxication volontaire par une teinture de chaussures », *Ann Toxicol Anal*, vol. 13, n° 2, Art. n° 2, 2001, doi: 10.1051/ata/2001007.
- [18] J.-J. Lefrère, Collectif, et P. Rouger, *Transfusion sanguine, une approche sécuritaire*. John Libbey Eurotext, 2000.
- [19] A. Trinh-Duc *et al.*, « Actualisation 2007 de la IIIe Conférence de consensus en médecine d'urgence (Créteil, avril 1993) : le traitement médicamenteux de la douleur de l'adulte dans le cadre de l'urgence », *Douleurs : Evaluation - Diagnostic - Traitement*, vol. 9, n° 5, p. 248-278, oct. 2008, doi: 10.1016/j.douler.2008.06.010.
- [20] K. Gobi, M. D. Mashitah, et V. M. Vadivelu, « Adsorptive removal of Methylene Blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies », *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, n° 3, p. 1246-1252, juill. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.036.
- [21] Mohd. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, et A. Ahmad, « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, n° 1, p. 70-80, mai 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
- [22] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, et Md. Rukanuzzaman, « Adsorptive

removal of methylene blue by tea waste », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, n° 1, p. 53-60, mai 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.131.

- [23] L. W. Low, T. T. Teng, Mohd. Rafatullah, N. Morad, et B. Azahari, « Adsorption Studies of Methylene Blue and Malachite Green From Aqueous Solutions by Pretreated Lignocellulosic Materials », *Separation Science and Technology*, vol. 48, n° 11, p. 1688-1698, juin 2013, doi: 10.1080/01496395.2012.756912.
- [24] L. A. Röhder, T. Brandt, L. Sigg, et R. Behra, « Influence of agglomeration of cerium oxide nanoparticles and speciation of cerium(III) on short term effects to the green algae *Chlamydomonas reinhardtii* », *Aquatic Toxicology*, vol. 152, p. 121-130, juill. 2014, doi: 10.1016/j.aquatox.2014.03.027.
- [25] A. J. Bard, « Electrogenerated chemiluminescent determination of oxalate », *ACS Publications*, 1 août 1983. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00260a030> (consulté le 20 mars 2023).
- [26] M. A. Djamel, « Influence de la composition des plaquettes en plomb (Pb) et du milieu sur le processus de charge et de décharge des batteries plomb-acide », 2017.
- [27] T. Cherfi, « Détermination du facteur de concentration de contraintes et du facteur d'intensité de contraintes avec la méthode photoélastique et la méthode des éléments finis », Thesis, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2013. Consulté le: 14 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ummt0.dz/dspace/handle/ummt0/5887>
- [28] A. Benaissa, « Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle », Working Paper, juin 2012. Consulté le: 14 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/1232>
- [29] J. Mesplède et J. Randon, *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Editions Bréal, 2004.
- [30] B. Titraoui, F. Z. Boudissa, et M. Enca/ DRIF, « Modélisation et simulation d'une batterie à usage solaire photovoltaïque », Thesis, university of M'sila, 2021. Consulté le: 5 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://localhost:8080/xmlui/handle/123456789/27301>
- [31] S. R. N'Dri, M. Coulibaly, N. A. Yao, K. A. Diby, et D. Bamba, « COMPARAISON DES PROCESSUS À L'INTERFACE DES CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES PÂTE DE CARBONE ET PÂTE DE COMPOSITE SILICIUM-CARBONE EN MILIEU ALCALIN », 2020.
- [32] V. P. Zhdanov et B. Kasemo, « Cabrera–Mott kinetics of oxidation of nm-sized metal particles », *Chemical Physics Letters*, vol. 452, n° 4, p. 285-288, févr. 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.01.006.

- [33] M. Morris, « Standard x-ray diffraction powder patterns: section 21- data for 92 substances ».
- [34] F. Gomri, « Etude des interfaces solide-liquide : application à l'adsorption des micropolluants », Thesis, 2018. Consulté le: 13 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/1515>
- [35] A. Chouf, maya K. Boukerrou, et N. M me Taloub, « Effet Du ph surla synthese des nanoparticule d'oxyde de cuivre preparees par precipitation chimique et leur propriette photocatalitique », 2022, Consulté le: 13 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://localhost:8080/xmlui/handle/123456789/750>
- [36] H. Mechakra et T. Sehili, « Degradation d'un polluant organique (herbicide) photocatalysee par des materiaux inorganiques vierges et dopes par la lumiere artificielle et solaire en solution aqueuse », Thesis, Université Frères Mentouri - Constantine 1, 2016. Consulté le: 13 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/8083>