

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B.**

FACULTE DE CHIMIE



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et théorique

Par : M^{elle} KETIR Wahiba

Sujet

**Etude d'un Procédé de Dépollution de l'eau par Photo-réduction des
Nitrates et des Métaux**

Soutenu publiquement le 08/09/2007, devant le jury composé de :

M ^r B. MAOUCHE	Professeur, USTHB.	Président
M ^r A. BOUGUELIA	Professeur, USTHB.	Directeur de thèse
M ^r M. AMARA	Maître de conférences, USTHB.	Examineur
M ^{me} R. NEDJAR	Maître de conférences, USTHB.	Examinatrice
M ^{me} F. SADI	Maître de conférences, USTHB.	Examinatrice

1. INTRODUCTION GENERALE	1
2. EXPOSE DU PROBLEME	4
2.1. Origine d'azote	4
2.2. Sources de pollution de l'eau par les composés azotés	4
2.3. Les nitrates	5
2.3.1. Source d'émission des nitrates	5
2.3.2. Conséquences de cette pollution	5
2.3.3. Procédés d'élimination des nitrates	6
2.4. Les métaux dans les rejets industriels	7
2.4.1. Généralités sur les métaux	7
2.4.2. Toxicité des métaux lourds	8
2.4.3. Techniques de traitement des eaux polluées	9
3. ETUDE THEORIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS	11
3.1. Théorie des bandes	11
3.2. Type de matériaux	12
3.3. Energie de Fermi	13
3.4. Mécanisme de conduction	13
3.5. Semi-conducteur intrinsèque	13
3.6. Semi-conducteur extrinsèque	13
3.7. Jonction semi-conducteur/électrolyte	14
3.8. Structure énergétique d'une particule du semi-conducteur	16
3.9. Méthode optique de mesure du Gap	17
3.10. Mobilité	18
3.11. Notion de photo-électrochimie	18
3.12. La photo-catalyse	18
4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIAU	21
4.1 Synthèse du matériau CuCrO_2	21

4.2 Techniques de caractérisation du matériau	22
4.2.1. Diffraction X de CuCrO ₂	22
4.2.2. Analyse Infra Rouge IR	24
4.2.3. Conductivité électrique	25
4.2.4. Réflectance diffuse	27
4.2.5. Pouvoir thermoélectrique	28
4.2.6. Analyse thermogravimétrie	30
4.2.7. Caractérisation photo électrochimique	31
4.3 Diagramme énergétique	36
5. ETUDE DE LA PHOTOREDUCTION DES NITRATES	39
5.1. Montage expérimental	39
5.2. Mode opératoire de la photo-réduction des nitrates	39
5.3. Résultats, discussion et interprétation	40
5.4. Evolution de pH au cours de la photo réduction des nitrates	44
5.5. Détermination du rendement quantique	45
6. ETUDE DE LA PHOTO-REDUCTION DES METAUX	46
6.1. Diagramme énergétique de CuCrO ₂ /Sol M ²⁺	46
6.2. Détermination des quantités M ²⁺ adsorbées	46
6.3. Etude expérimentale de la photo-réduction des métaux	48
7. CONCLUSION	52
8. TECHNIQUES DE DOSAGE	54
8.1 Dosage des nitrates par torche à plasma	54
8.2 Dosage indirect des nitrates à travers le cuivre (DINC)	55
8.3 Validation de la méthode (DINC)	61

À mes très chers parents

À mes frères et mes sœurs

À mon beau frère

À ma nièce Dounia

À tous ceux qui me sont chers.

Résumé :

Ce travail est relatif à la synthèse et la caractérisation d'un semi-conducteur (CuCrO_2) ainsi que son application dans la photo-réduction des nitrates et des métaux en solution aqueuse.

Dans une première étape nous avons procédé à la préparation du photo-catalyseur de type delafossite (CuCrO_2) synthétisé par réaction chimique en solution. Ensuite, nous avons caractérisé ce matériau par différentes techniques :

- La phase pure CuCrO_2 est confirmée par diffraction X et par analyse thermogravimétrique.
- Le spectre de réflectance diffuse de CuCrO_2 a permis d'évaluer la largeur de la bande interdite ($E_g \sim 1,30 \text{ eV}$) et de déterminer le type de transition direct et/ou indirect.
- La conductivité électrique (σ) du semi-conducteur est déterminée par la mesure de la résistance (R) d'un échantillon sous forme de pastille de surface (S) et d'épaisseur (e).
- Le pouvoir thermoélectrique (α) mesuré en fonction de la température a permis de calculer la densité effective des porteurs de charge (N_A).
- Le potentiel de la bande plate (V_{fb}), est déterminé à partir des courbes Intensité-Potentiel ($I-V$) dans l'obscurité et sous illumination.
- A partir du diagramme de Mott-Schottky nous avons calculé l'épaisseur de la couche de la charge spatiale ($W \sim 5 \text{ nm}$).

Tous ces paramètres ont permis de tracer le diagramme énergétique de CuCrO_2 au contact d'un électrolyte ($\text{KOH } 0,5 \text{ M}$) ce qui permet de prédire les réactions susceptibles de se produire.

La seconde étape porte sur l'étude de la photo réduction des nitrates effectuée dans le réacteur par illumination de 250 mg du catalyseur (CuCrO_2) en suspension dans 500 ml d'une solution contenant 30 ou 300 mg L^{-1} de nitrate. Le dosage des nitrates par une méthode originale, à de temps réguliers a montré que la réduction quasi complète des nitrates se fait au bout de $\sim 5\text{h}$. L'interprétation de la photo-réduction des nitrates s'est faite grâce au diagramme énergétique de $\text{CuCrO}_2/\text{Solution}$.

Enfin dans une dernière étape nous avons montré que les ions métalliques M^{2+} ($\text{M} = \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Cu}$ et Zn) en solution aqueuse peuvent se déposer par photo-catalyse hétérogène en présence de CuCrO_2 en suspension et illuminé par une irradiation lumineuse visible. Cet essai s'est avéré très prometteur puisque des métaux tel que Hg , Cd et Zn se sont déposés au bout de 5 heures. La photo-déposition de tous les métaux lourds toxiques en présence de semi-conducteurs adéquats fera l'objet d'une étude avenir.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de stockage et de valorisation des énergies renouvelables de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B dirigé par Monsieur le Professeur A. BOUGUELIA.

Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour son orientation, son assistance, son soutien et ses conseils tout au long de ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur B. MAOUCHE, Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur M. AMARA, Maître de conférences à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Que Mesdames R. NADJAR et F. SADI Maîtres de conférences à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B, trouvent ici mes sincères remerciements, pour avoir acceptées de juger ce travail.

Je remercie profondément Mr M. TRARI, Professeur à l'U.S.T.H.B pour l'aide qui m'a apporté, son assistance, son soutien et ses conseils tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à mes amies particulièrement à Khedaoudj, Wahiba, Amel, Nabila, Djamila, Amina,...et à tous mes collègues.

Enfin, j'exprime ma gratitude à mes très chers parents, mes frères, mes sœurs, mon beau frère pour la patience et le soutien qu'ils m'ont apporté au cours de ce travail.

W. KETIR

1. INTRODUCTION GENERALE

La photo-catalyse représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant minéraliser la matière organique et réduire les métaux lourds. Le principe repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite. Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron qui migre de la bande de valence vers la bande de conduction et crée ainsi un déficit électronique ou " trou " dans la bande de valence, conférant au solide des propriétés oxydo-réductrices vis-à-vis des polluants adsorbés. Les paires électron/trou sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photo-catalytique par les trous ou une réduction par les électrons photo-excités. Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à une minéralisation du polluant, par conséquent à une disparition totale de la toxicité.

La photo-catalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable. Depuis 25 ans, la recherche sur le traitement des eaux est devenue une préoccupation majeure, d'autant plus que les contrôles de pollution sont plus rigoureux et la législation est de plus en plus stricte sur la qualité de l'eau potable. Les rejets d'effluents industriels, l'usage intensif des pesticides dans l'agriculture, ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges municipales) engendrent de nos jours une contamination sans précédent, des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Les traitements classiques appliqués sont basés sur l'utilisation des résines échangeuses d'ions, alumine activée, charbon actif et osmose inverse. L'expérience montre que tous ces procédés sont soit insuffisants devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire. En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et mêmes toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement.

Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques tels que les pesticides d'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives.

Le procédé photo-électrochimique s'avère très intéressant pour la réduction des nitrates et des ions métalliques. Ce procédé est basé sur l'utilisation des semi-conducteurs comme photo-catalyseurs.

L'eau existe dans la nature en très grandes quantités, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. On estime qu'elle couvre 70% de la surface du globe [1]. Actuellement, la pollution des eaux représente l'un des aspects les plus inquiétants de la pollution de l'environnement et a un effet négatif dans tous les domaines (biologie, agriculture, santé...). Cette pollution est due essentiellement aux rejets industriels, aux eaux usées d'origine urbaine et à l'emploi excessif d'engrais et de pesticides dans l'agriculture. Parmi les substances polluantes observées dans le milieu récepteur, on rencontre les nitrates et les ions métalliques dont certains (métaux lourds) sont très toxiques (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ...) [2].

Pour remédier à ces problèmes, plusieurs méthodes d'épuration sont employées [3]: utilisation des résines échangeuses d'ions, alumine activée, charbon actif, osmose inverse.... Le but de ce travail consiste à développer un procédé photo-électrochimique permettant d'éliminer les nitrates contenus dans l'eau potable et à réduire certains ions métalliques toxiques présents dans les rejets industriels. Cette technique utilisant l'irradiation solaire directe présente une meilleure efficacité par rapport aux autres traitements d'un point de vue économique et écologique [4]. En effet l'énergie solaire est un gisement inépuisable, non polluant et gratuit.

La réduction des nitrates et des ions métalliques se fait en présence d'un photo-catalyseur qui est en fait un oxyde semi-conducteur de type delafossite (CuCrO_2) synthétisé par réaction chimique en solution. Cette méthode de synthèse est préférable à la réaction solide-solide car elle aboutit à une surface spécifique plus grande [5]. Ce procédé est basé sur le principe suivant : lorsqu'on éclaire un semi-conducteur (SC) par une radiation lumineuse d'énergie $h\nu > E_g$, (h : constante de Planck et E_g : largeur de la

bande interdite), quelques électrons (e^-) photo-excité passent de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (figure 1). Il en résulte dans la (BV) la formation de trous notés (t^+). Les électrons photo-excités réagissent avec les espèces chimiques à réduire (M^{2+} et NO_3^-). Cette réduction n'est possible que si le potentiel du couple redox de l'espèce chimique à réduire est localisé dans la bande interdite.

En absence d'un réducteur adéquat (X^-) non toxique, les trous (t^+) sont susceptibles de corroder le semi-conducteur (SC) ; c'est pourquoi la solution aqueuse à traiter doit contenir une espèce réductrice qui joue le rôle d'un capteur de trous et protège ainsi le (SC).

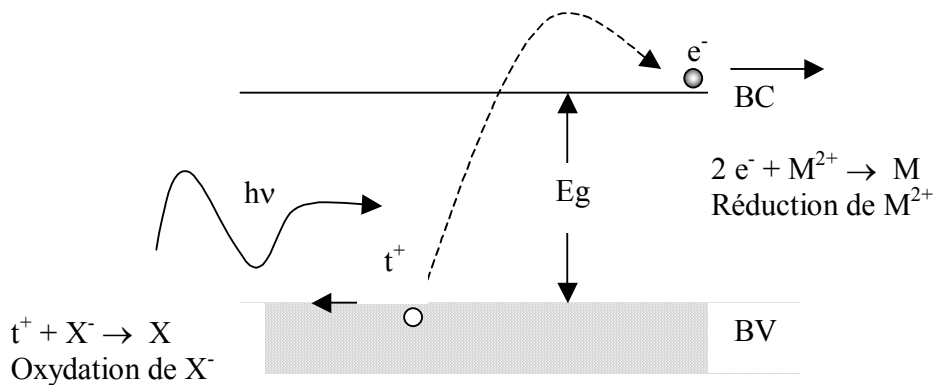


Fig. 1. Principe de l'oxydoréduction au sein d'un semi-conducteur.

La détermination des propriétés photo-électrochimiques, tel que le potentiel de la bande plate « *flat band* » (V_{fb}), la largeur de la bande interdite « *gap* » (E_g) ainsi que l'énergie d'activation (E_a), nous a permis d'établir le diagramme énergétique et de positionner les potentiels des couples redox sur ce diagramme.

2. EXPOSE DU PROBLEME

2.1. Origine d'azote

L'azote (N_2), constituant la partie majeure de l'atmosphère (78%) joue un rôle essentiel dans la biosphère. Les différentes formes minérales (ammoniac, nitrites, nitrates...) et organiques (acides aminés, protéines...) font l'objet d'échanges réversibles incessants. Les différentes étapes du cycle de l'azote: fixation atmosphérique, assimilation, ammonification, nitrification, dénitrification... sont régies par des phénomènes biologiques impliquant des bactéries, plantes ou champignons. Pour l'azote dissous dans l'eau, il faut savoir que la sursaturation en azote est susceptible de se développer dans les cascades naturelles ou les chutes d'eau de barrages; ainsi, il a été relevé des sursaturations de 140% à 50 km en aval de barrages importants. Cette sursaturation en azote indépendamment du fait qu'elle gêne la saturation en oxygène peut entraîner, lorsqu'elle dépasse 110% une mortalité importante des poissons dans les cours d'eau et dans les bassins de pisciculture.

2.2. Sources de pollution de l'eau par les composés azotés

Dans les lacs, la fixation de l'azote atmosphérique se fait grâce à certaines algues et bactéries. Les eaux de pluie sont aussi susceptibles de transporter différentes substances azotées (ammoniaque, oxyde d'azote, etc.). Les consommateurs d'azote pour des usages agricoles sont aussi considérables ainsi la forme ammoniacale est assez fortement absorbée sur le complexe échangeur d'ions qui est le sol sauf en sols calcaires, par contre les nitrates sont très mobiles et sont donc facilement lessivés. Le problème se complique du fait de la nitrification permanente de l'azote ammoniacal (l'ammoniaque se transforme assez rapidement en nitrites et nitrates par oxydation en présence de bactéries).

En ce qui concerne les rejets urbains d'origine humaine, l'azote provient principalement des urines, les selles ne représentant qu'environ le dixième de la quantité totale [6]. L'évacuation urinaire journalière est constituée par 15 à 30 g d'urée, 0,40 à

0,80 g d'acide urique, 0,14 à 0,50 g d'azote ammoniacal, 0,15 à 0,30 g de créatine, 1,70 à 2,10 g de créatinine. Pratiquement, pour un adulte ayant un régime mixte, la quantité d'azote total éliminée par 24 heures varie de 10 à 20 g dont 80% sont représentés par de l'azote uréique. Très rapidement, la majeure partie de ces composés s'hydrolyse en donnant de l'ammoniaque. Alors la concentration en azote des eaux usées urbaines peut varier entre 30 et 100 mg/L dont 60 % d'azote ammoniacal et 40 % d'azote organique.

L'azote d'origine industrielle provient non seulement d'industries chimiques (papier, textile, acier...) mais aussi d'installations agro-alimentaires (brasseries, abattoirs, sucreries...) [6].

2.3. Les nitrates

Toutes les formes d'azote (azote organique, ammoniacal, nitrites, etc.) sont susceptibles d'être à l'origine des nitrates par un processus d'oxydation biologique. Les teneurs en nitrates des eaux des réseaux de distribution sont peu élevées; par contre, en zone rurale, certains puits à usage familial peuvent avoir des concentrations importantes.

2.3.1. Source d'émission des nitrates

Depuis quelques années, il a été observé une élévation de la teneur en nitrates des eaux souterraines et superficielles; celle-ci est souvent liée au développement des élevages et à une fertilisation excessive des zones agricoles par les engrais, (fientes et fumiers divers, boues des stations d'épuration). La migration des nitrates est nettement plus rapide sur les surfaces cultivables laissées nues pendant l'hiver.

Les rejets industriels peuvent aussi concourir à l'enrichissement en nitrates des eaux superficielles dans certaines nappes. L'accroissement de la pollution atmosphérique contribue à une augmentation de l'apport des composés azotés au sol qui est actuellement de l'ordre de 17 kg d'azote par hectare et par an [7]. Dans 90 % des cas, les eaux contaminées sont des eaux souterraines et proviennent généralement de nappes de faible puissance, situées dans des zones de cultures maraîchères; la pollution peut aussi se développer dans des nappes situées dans des régions de cultures intensives. [8]

2.3.2. Conséquences de cette pollution

Bien que les nitrates n'aient pas d'effets toxiques à faibles doses (< 50 mg/L), l'eau chargée en nitrates employée pour la préparation des biberons de lait en poudre est susceptible de faire apparaître chez les nourrissons une cyanose liée à la formation de méthémoglobine ¹ [9]. Cette maladie est due, aux nitrites formés par réduction des nitrates sous l'influence d'une action bactérienne. Cette réduction ne se produit pas chez l'enfant et chez l'adulte car elle est contrôlée par l'acidité du suc gastrique. Par contre, dans l'estomac du nourrisson, le liquide gastrique est insuffisamment acide (le *pH* s'élève facilement au-delà de 5).

Dans la pratique, il a été observé que 96 % des cas de méthémoglobine se sont produits lors de l'utilisation d'eau contenant plus de 50 mg/L de nitrates (NO_3^-) provenant le plus souvent de puits et du fait que la mère absorbe régulièrement des eaux à teneur élevée en nitrates. Il a été aussi signalé que chez la femme enceinte le fer ferreux de l'hémoglobine aurait tendance à s'oxyder en fer ferrique à cause des nitrates. L'alimentation est à l'origine de nombreux cas de méthémoglobine par consommation de certains légumes à teneurs élevées en nitrates allant de 100 à 2000 mg/kg ; certaines pollutions bactériennes peuvent transformer les nitrates en nitrites même dans les aliments conservés au réfrigérateur. L'accumulation préférentielle de nitrates dans certains végétaux est liée au fait que la vitesse d'adsorption est supérieure à la vitesse de transformation en acides aminés, amides et protéines sous l'action des réductases [9].

2.3.3. Procédés d'élimination des nitrates dans l'eau potable

L'élimination des nitrates dans l'eau se fait par les méthodes suivantes:

- **Adsorption**

L'adsorption est la propriété qu'ont certains solides poreux (alumine activée, charbon actif...) de fixer à leur surface des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés. Il s'agit d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du solide à laquelle l'adsorbât a tendance à se lier avec

¹ Limite la fixation de l'oxygène par l'hémoglobine dont le fer a été oxydé en fer ferrique, ce qui la rend impropre au transport de l'oxygène, maladie bleu des nourrissons.

une faible énergie de liaison [10]. L'adsorbant le plus fréquemment utilisé dans le traitement des eaux est le charbon actif, celui-ci présente une bonne capacité de fixation des nitrates et des métaux, à titre d'exemple, on peut fixer jusqu'à 0,5 mol de mercure pour 1 kg de charbon actif [11].

- **Résines échangeuses d'ions**

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles (résine), comportant dans leur structure moléculaire des radicaux 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 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 résiduelles générés par l'industrie avec des taux d'élimination supérieurs à 90 % [12]. Les résines échangeuses d'ions sont coûteuses mais présentant une bonne efficacité pour l'élimination des nitrates et des métaux dans l'eau.

- **Osmose inverse**

Dans l'osmose inverse l'eau passe à travers une membrane ultra fine, semi-perméable qui ne laisse pas passer les molécules plus grosses. Ce procédé ne stocke pas les contaminants, à l'inverse des filtres classiques. Le procédé est dit « inverse » car il nécessite une pression suffisante pour forcer l'eau pure à passer à travers la membrane. Ce procédé aboutit à de très bons résultats, car il élimine ~ 98 % des particules solides dissoutes et 100 % des micro-organismes. Sont ainsi éliminés en quasi-totalités, nitrates, pesticides, bactéries, virus, microbes, amiante, herbicides, calcaires, mercure, plomb, et autres métaux ainsi que tout ce qui est dissous. La membrane à osmose inverse permet la filtration la plus fine ; aucun autre procédé de filtration n'atteint ce niveau [13]. L'osmose inverse est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace pour l'élimination des nitrates dans l'eau.

2.4. Les métaux dans les rejets industriels

2.4.1. Généralités sur les métaux

Les métaux sont des éléments naturels inorganiques dont la densité est supérieure à 5 g/cm³ (excepté pour Al qui est égale à 2,7 g/cm³), ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement à l'état de traces: Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ... et au-dessus d'un certain seuil, ils deviennent toxiques [14]. Certains métaux sont nécessaires pour le métabolisme cellulaire des organismes vivants comme *Cu*, *Cr*, *Ni*, *Zn*, *Fe*, *Co*, *Mn*, *Se*, *V*, *Mo* et *Sn*; à très faible concentration ce sont les oligo-éléments, cependant à plus fortes concentrations, ils deviennent toxiques. D'autre sont considérés toxiques et n'interviennent pas dans le métabolisme cellulaire, même à très faible concentration comme le mercure; le plomb et le Cadmium [15].

2.4.2. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux dépend de leurs formes chimiques, de leur concentration, du contexte environnemental et de la possibilité de s'accumuler dans l'organisme des animaux puis des hommes à chaque étape de la chaîne alimentaire. On distingue en particulier le mercure, le plomb et le cadmium, pour lesquels d'une part on n'a pas pu mettre en évidence de rôle positif pour l'activité biologique, et qui d'autre part peuvent être à l'origine de maladies graves; par exemple l'absorption de plomb provoque le saturnisme², particulièrement grave chez l'enfant. Les métaux peuvent avoir des effets négatifs sur les organismes vivants.

a) Sur l'organisme humain:

Ces métaux ont plusieurs effets néfastes dans l'organisme humains [16] : Sur le système nerveux avec l'apparition de difficultés d'élocution de trouble psychique, de troubles de sensibilité et une altération de l'audition. Sur le système rénal, la présence du Cadmium par exemple entraîne une augmentation de l'excrétion urinaire ce qui entraîne l'élimination des protéines, du calcium et du phosphore et des répercussions au niveau

² Saturnisme : Intoxication chronique par les sels de plomb. Maladie professionnelle

osseux. Ils agissent sur le système respiratoire en provoquant l'asthme et ils peuvent être également responsables de certains cancers.

b) Sur les animaux marins:

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci favorise de nombreuses réactions chimiques. A titre d'exemple, la concentration du nickel dans les petits crustacés est de l'ordre de 6 mg/L [17].

En résumé, au-dessus d'un certain seuil les métaux sont dangereux pour l'être humain et les animaux aquatiques. Les métaux ne sont pas dégradables au cours du temps, ils sont toxiques même à très faible concentration, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de la matière dans les chaînes trophiques³. 25 % des contaminations par les métaux lourds sont dues aux ordures menagers (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.) [18].

2.4.3. Techniques de traitement des eaux polluées par les métaux

- **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 [19].
- **Adsorption:** Comme pour les nitrates les procédés procédant par adsorption peuvent être appliqués aux métaux.
- **Electrolyse:** C'est un procédé électrochimique bien connu, entre autre en purification des métaux ; il permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire. 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 [12]. En générale, ce procédé est utilisé pour le traitement des

³ Relative à la nutrition d'un tissu vivant.

eaux à fortes teneurs en métaux de l'ordre de quelques g/L, cependant le coût du réacteur (électrolyseur) reste élevé [19].

- **Cémentation:** Cette technique de traitement exploite les réactions chimiques d'oxydo-réduction qui se font lorsqu'une solution contenant des ions métalliques dissous entre en contact avec un métal plus actif. Les ions en solution sont réduits à l'état métallique et se déposent ; en même temps le métal le plus actif (non toxique) passe en solution sous forme ionique [20].
- **Extraction par solvant:** C'est une technique très employée (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 ensuite séparées et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée dans le milieu récepteur après traitement [21].
- **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 [19].
- **Résines échangeuses d'ions:** Le procédé utilisant les résines échangeuses d'ions est également utilisé pour l'élimination des métaux en solution aqueuse.

3. ETUDE THEORIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS

3.1. Théorie des bandes

Dans un solide on distingue trois bandes électroniques (figure 2).

- **Bande de valence** : Les états de plus basse énergie correspondent aux niveaux atomiques des électrons, qui restent localisés autour de chaque atome. Des états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes, et les électrons contribuant à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins) ont une énergie dans une bande appelée bande de valence.
- **Bande de conduction** : Les états d'énergie supérieure sont délocalisés et appartiennent à la bande de conduction. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction ou électrons libres. Ils ont assez d'énergie pour être accélérés par un champ électrique, ce qui peut engendrer un courant électrique.
- **La bande interdite** : En physique du solide, la bande interdite d'un isolant ou d'un semi-conducteur est la différence entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

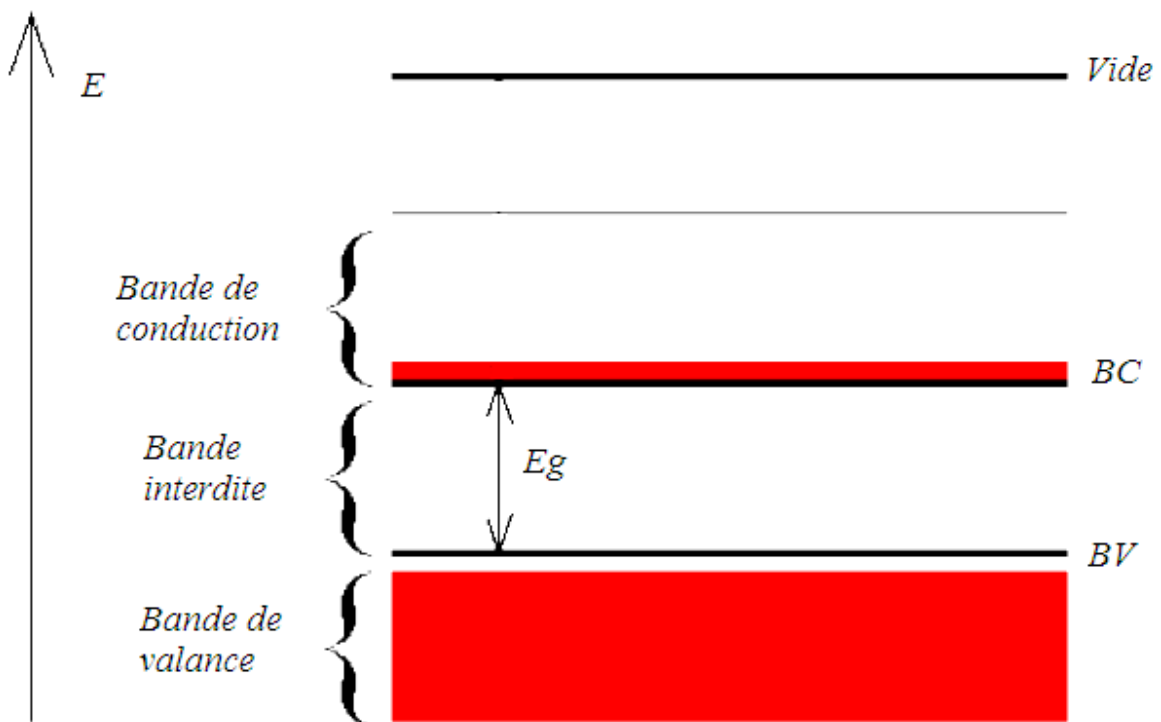


Fig. 2. Bandes énergétiques d'un semi-conducteur.

3.2. Type de matériaux

On distingue trois sortes de matériaux qui diffèrent par l'ordre de grandeur de leur résistivité électrique. La figure 3 représente ces trois types de matériaux.

- **Les métaux :** Lorsque la bande de conduction n'est pas entièrement remplie, le cristal peut conduire le courant électrique. Il s'agit alors d'un métal. Ce sont des matériaux qui possèdent un gap nul et où la bande de valence coïncide (ou chevauche) avec la bande de conduction. La conduction est assurée par les électrons qui sont libres sous l'effet d'une différence de potentiel.
- **Les semi-conducteurs :** Sont des matériaux qui ont un gap de l'ordre de quelques eV, à la température ambiante, la bande de conduction contient quelques électrons thermiquement activés qui suffisent à assurer une conduction minimale.
- **Les isolants :** Ce sont des matériaux qui ont un gap très important ($>200\ kT$, $k=1,38\ 10^{-23}\ J\ K^{-1}$ constante de Boltzmann), aucun électron ne peuple la bande de conduction à la température ambiante. La figure 3 montre les différents types de matériaux.

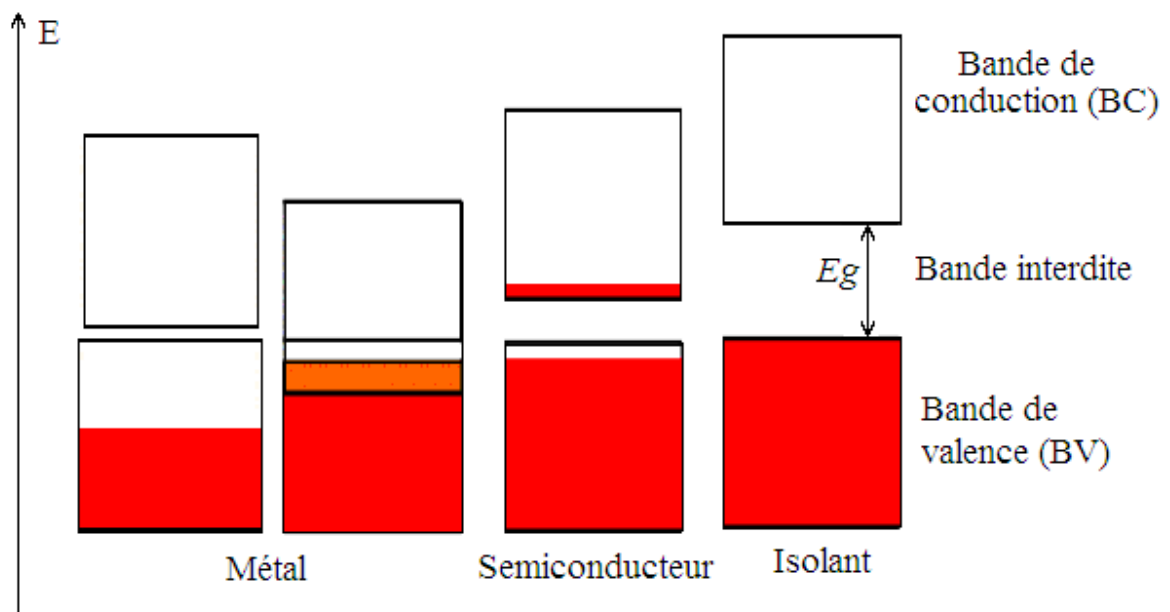


Fig. 3. Les différents types de matériaux.

3.3. Energie de Fermi

Dans un semi-conducteur, les électrons suivent une statistique de *[Fermi Dirac]* ; on montre que la probabilité pour qu'un électron possède une énergie E s'écrit :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_f)}{kT}}}$$

La valeur de E_f s'appelle "Energie de Fermi" et correspond à l'énergie limite qui sépare, au zéro absolu, les niveaux occupés des niveaux vides. Cette énergie est une caractéristique du matériau. On voit immédiatement que dans un conducteur extrinsèque, la concentration en porteurs de charge dépend fortement de la température. Le nombre de porteurs tend à augmenter et donc à accroître la conductivité.

3.4. Mécanisme de conduction

Un électron (e^-) excité migre de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse à sa place un état vide (trou) (t^+). Sous l'influence d'un champ électrique, un électron de valence voisin peut venir occuper la place de l'électron manquant en laissant à sa place un trou et ainsi de suite. On a alors l'impression que le trou se déplace en sens inverse que l'électron et conduit donc l'électricité.

3.5. Semi-conducteur intrinsèque [\[22\]](#)

Un semi-conducteur de haute pureté possède une conductivité intrinsèque, à distinguer de la conductivité due aux impuretés, des échantillons dopés. La bande de conduction vide au zéro absolu, est séparée de la bande de valence remplie par une bande interdite de largeur E_g . Quand la température augmente, les électrons thermiquement excités migrent vers la bande de conduction et les sites vacants ou trous créés dans la bande de valence contribueront à la conductivité électrique.

Dans un semi-conducteur intrinsèque, les concentrations d'électrons et de trous sont égales et le

niveau de Fermi se positionne au milieu de la bande interdite. Dans ce cas les

concentrations électrons et en trous sont données par : $N_e = N_t = N_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$

$k = 1,3803 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$: constante de Boltzmann et $N_0 \sim 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 298 K

3.6. Semi-conducteur extrinsèque

Certains types d'impuretés et de défauts affectent considérablement les propriétés électriques des semi-conducteurs. Pour améliorer la conductivité des semi-conducteurs on leur incorpore des impuretés, on dit qu'on les dope. Si le nombre d'électrons de valence de l'impureté est supérieur à celui du semi-conducteur, on parle alors de semi-conductivité de type (n). Dans un semi-conducteur de type (n) le niveau de fermi E_f est proche de la bande de conduction qui est assurée par des électrons. En revanche si le nombre d'électrons de valence de l'impureté est inférieur à celui du semi-conducteur, on parlera de semi-conductivité de type (p). Dans le semi-conducteur de type (p) le niveau de Fermi E_f est proche à la bande de valence ; la conduction est assurée dans ce cas par des trous (figure 4).

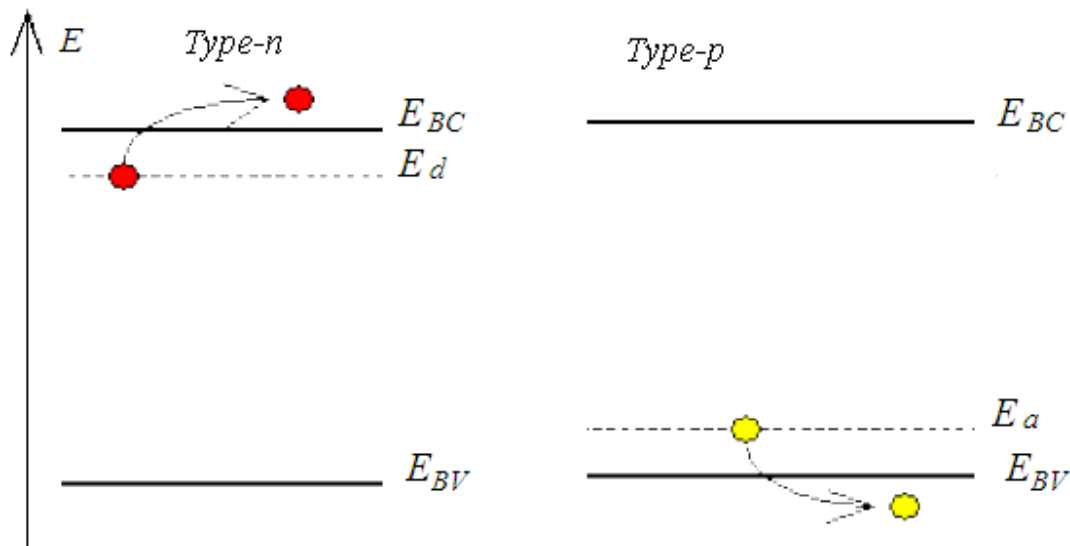


Fig. 4 : Schéma d'un semi-conducteur dopé

3.7. Jonction semi-conducteur/électrolyte

Quand un semi-conducteur de type (p) est mis au contact d'une solution contenant un couple redox (figure 7.a), il se forme à proximité de la surface du semi-conducteur, une région dite région de charge spatiale (RCS). La direction du champ électrique dans cette région est telle que tous les électrons en excès se déplacent vers l'interface et que tous les trous se déplacent en sens opposé. Lorsque l'interface est irradiée avec une lumière d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (E_g), les photons sont absorbés et des paires électron-trou (e^-/t^+) se séparent. Quelques paires (e^-/t^+), en particulier celles qui sont formées au-delà de la région de charge spatiale, peuvent se recombiner en produisant un effet thermique ou radiatif (figure 7.c).

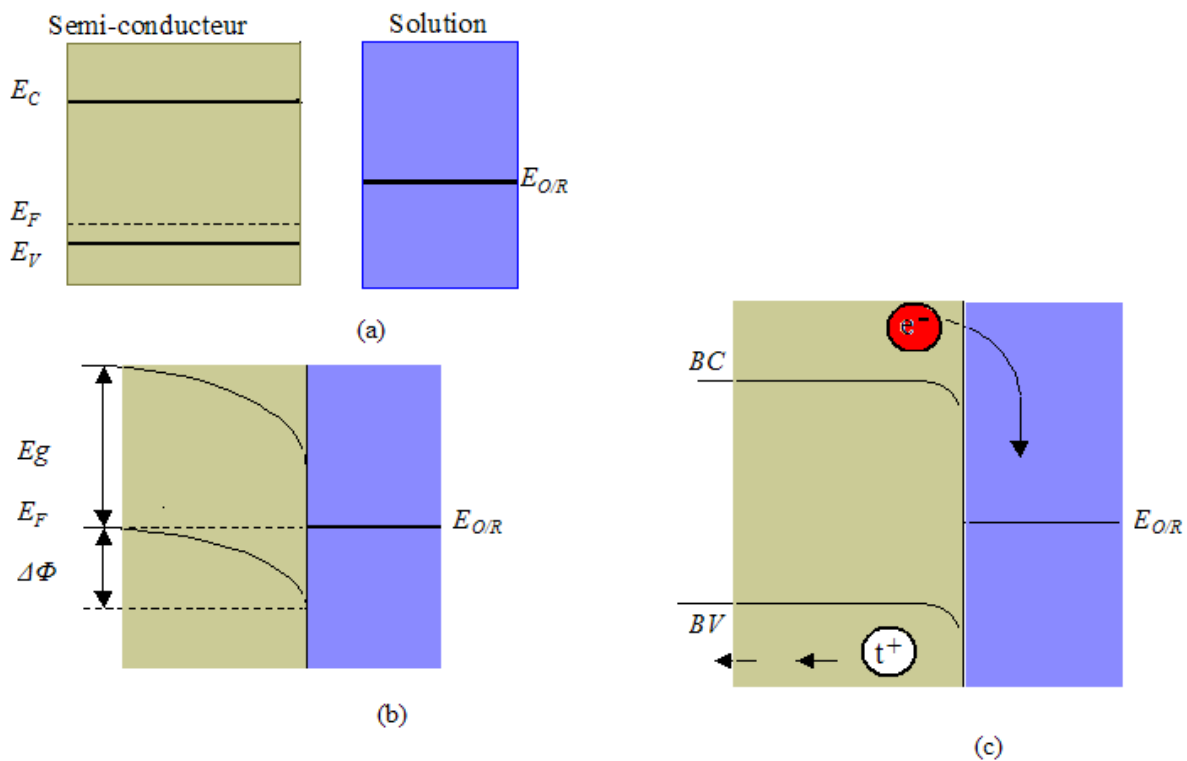


Fig. 7 : Formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type (p) et une solution contenant le couple Ox/red.

- (a) : Avant mise en contact dans l'obscurité.
- (b) : Après mise en contact dans l'obscurité. L'équilibre électrostatique étant réalisé.
- (c) : jonction sous irradiation lumineuse.

L'irradiation d'un matériau de type (p) donne naissance à un photo-courant typique représenté en fonction du voltage par la figure 8.

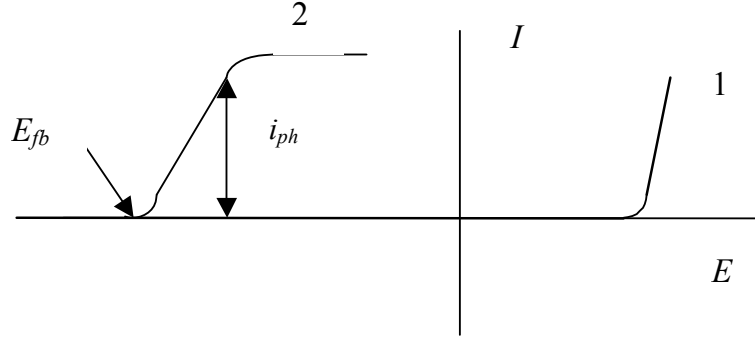


Fig. 8 : Courbe intensité/potential (I-V) pour une solution contenant le couple Oxred semi-conducteur de type (p) : **(1)** dans l'obscurité et **(2)** sous irradiation lumineuse.

3.8. Structure énergétique d'une particule du semi-conducteur

Le potentiel de pliage des bandes énergétiques dans un semi-conducteur est donné par l'équation de Poisson-Boltzmann [23] :

$$\phi = \frac{kT}{6eL_D^2} (r - R + W)^2 \left(1 + 2 \frac{R - W}{r} \right)$$

Le maximum de pliage est donné par : $\phi = \left(\frac{kTR^2}{6eL_D^2} \right)$

L_D : longueur de diffusion.

T : température.

W : longueur de la région de charge spatiale.

R : rayon de la particule.

k : constante de Boltzmann.

e : charge élémentaire.

L_d et W sont données par:

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon kT}{e^2 N_A} \right)^{1/2} ; \quad W = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon \phi_{sc}}{e N_A} \right)^{1/2}$$

Quand la dimension d'une particule est plus grande que la longueur de la charge de spatiale ($R \gg W$), le potentiel de pliage Φ_0 au centre de la particule devient équivalent à Φ_{sc} ; Les figures 9.a et b montrent ce potentiel de pliage pour une particule de grande

dimension et pour une particule de petite dimension ($R < W$). Pour les particules où $R = L_D$, le potentiel de pliage devient très petit.

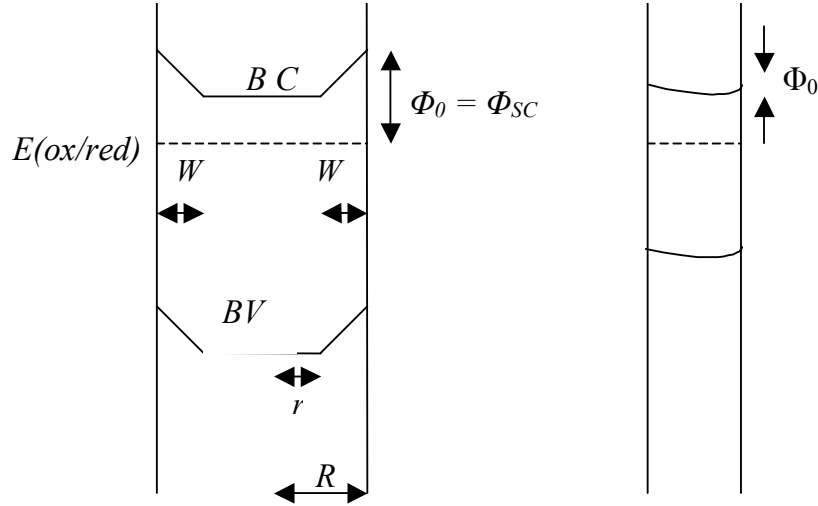


Fig. 9. a : grande particule

Fig. 9. b : petite particule

3.9. Méthode optique de mesure du Gap

La largeur de la bande interdite E_g est évaluée à partir du tracé de la réflectance diffuse ($R\%$) en fonction de la longueur d'onde (λ). Le point d'inflexion correspond à λ_0 et en utilisant l'expression : $\lambda_0 = \frac{1240}{E_g}$, on en déduit la largeur de la bande interdite (E_g).

Le tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$ permet aussi la détermination de la largeur de la bande interdite ; α est le coefficient d'absorption optique et $(h\nu)$ l'énergie du photon. Les mesures de réflectance diffuse peuvent déterminer aussi la nature de la transition (directe si $n = 2$ et indirecte si $n = 1/2$). Dans le cas d'une transition directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou, cette transition correspond à la largeur minimale de la bande interdite. La transition indirecte fait intervenir un photon

et un phonon⁴ car les extremums des bandes de valence et de conduction sont plus éloignés. Les semi-conducteurs dont le minimum de la bande de conduction correspond exactement au maximum de la bande de valence sont appelés semi-conducteurs à transition directe (figure 10.a). Les semi-conducteurs dont le minimum de la bande de conduction ne correspond pas au maximum de la bande de valence sont appelés semi-conducteurs à transition indirecte (figure 10.b). k est un nombre quantique qui permet d'indicer les états du cristal.

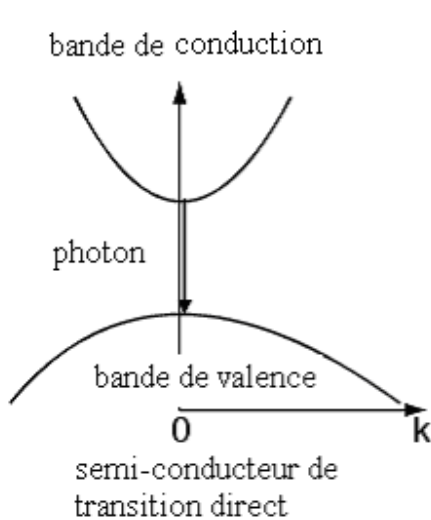


Fig. 10.a : transition directe

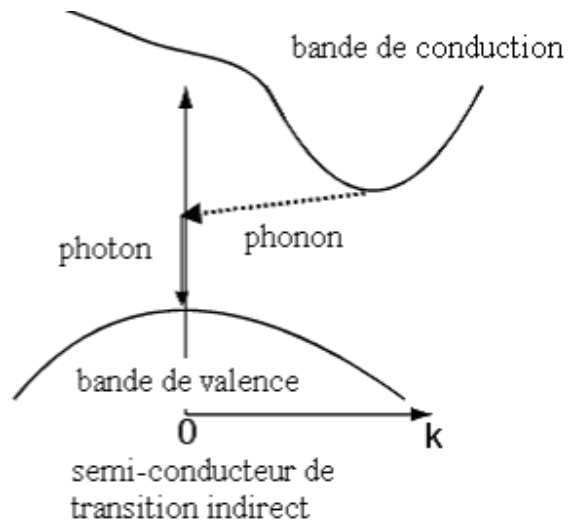


Fig. 10.b : transition indirecte

3.10. Mobilité

Dans un solide, la mobilité d'un électron (ou d'un trou) relie sa vitesse de diffusion au champ électrique. $v_d = \mu E$. Lorsqu'on soumet un matériau à un champ électrique, les électrons sont accélérés par ce champ. Mais ils sont soumis aux interactions avec les atomes du matériau et perdent de leur vitesse lors de chocs avec les atomes.

Le modèle de Drude est un modèle simple permettant de modéliser la vitesse de ces électrons et de donner une expression de cette mobilité. On montre, dans cette approche, que la mobilité d'une particule vaut : $\mu = q\tau / m^*$, où q est la charge

⁴ Un phonon désigne un quantum de vibration dans un solide cristallin, c'est-à-dire un « paquet élémentaire de vibration » : lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence définie ν cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck.

élémentaire, τ le temps moyen entre deux collisions et m^* est la masse effective de la particule.

Dans un semi-conducteur, la mobilité des électrons est supérieure à la mobilité des trous. La mobilité s'exprime le plus souvent en $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Elle varie fortement avec les impuretés (variation des collisions) et avec la température. Elle est différente pour les électrons et pour les trous dans les semi-conducteurs. Quand un porteur est dominant la conductivité électrique est proportionnelle à sa mobilité.

3.11. Notion de photo-électrochimie

L'irradiation d'une électrode semi-conductrice par une lumière appropriée ($h\nu > E_g$) produit un photo-courant (I_{ph}) qui dépend du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution qui apporte des informations sur la nature du processus photo-électrochimique des grandeurs énergétiques associées et de la cinétique des réactions.

Les phénomènes photo-électrochimiques sont souvent étudiés pour parvenir à une meilleure connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. Cependant, ces phénomènes sont également considérés pour leurs applications pratiques, parce que la production d'un photo-courant représente la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique. La plupart des réactions photo-électrochimiques se produisent sur des électrodes semi-conductrices.

3.12. La photo-catalyse

Les réactions photo-catalytiques dépendent de la lumière incidente et de la surface spécifique du matériau (figure. 11).

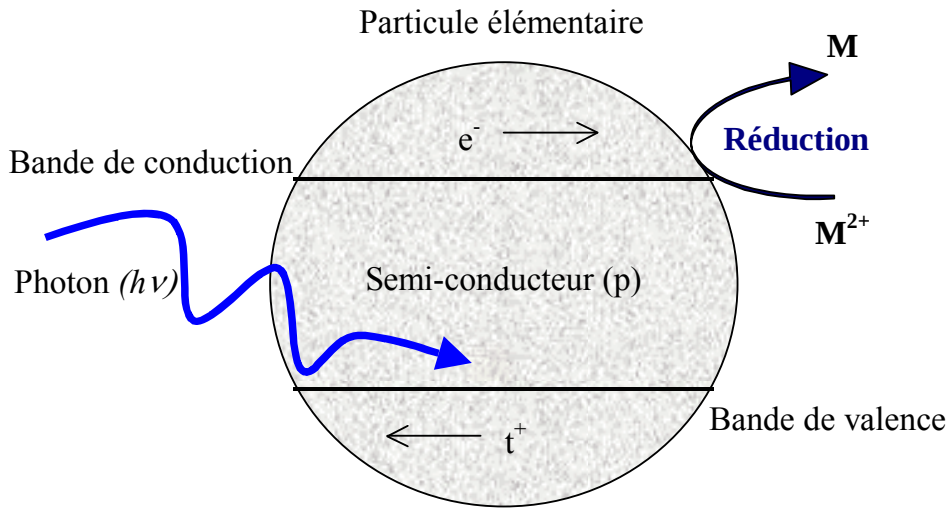


Fig.11 : Photo-réduction de M^{2+} par les électrons photo-excités.

Quand on illumine l'électrode d'un semi-conductrice par une lumière de fréquence ($h\nu > Eg$), des paires (e^-/t^+) sont générées sur une longueur (l) dite longueur de pénétration de la lumière : $l = 1/\alpha$

(α) représente le coefficient d'absorption optique qui est proportionnel à la longueur d'onde. Les paires (e^-/t^+) générées sont alors séparées par le champ électrique de jonction dans une région appelée région de charge spatiale, au-delà de cette région les paires se combinent après avoir parcouru une longueur (L_D) dite longueur de diffusion des porteurs (figure 12).

La recombinaison des paires (e^-/t^+) est accompagnée d'un dégagement d'énergie par effet radiatif ou par effet thermique [24]. Dans l'effet radiatif, l'énergie est perdue sous forme de rayonnement lumineux donnant lieu à l'émission d'un photon. Dans l'effet thermique l'énergie est transmise au réseau cristallin sous forme de chaleur. Afin d'éviter la recombinaison des paires électron-trou, il faut que la longueur (W) de la région de charge spatiale soit plus grande que la longueur (l) de pénétration de la lumière pour permettre à toutes les paires générées d'être séparées efficacement par le champ électrique de jonction.

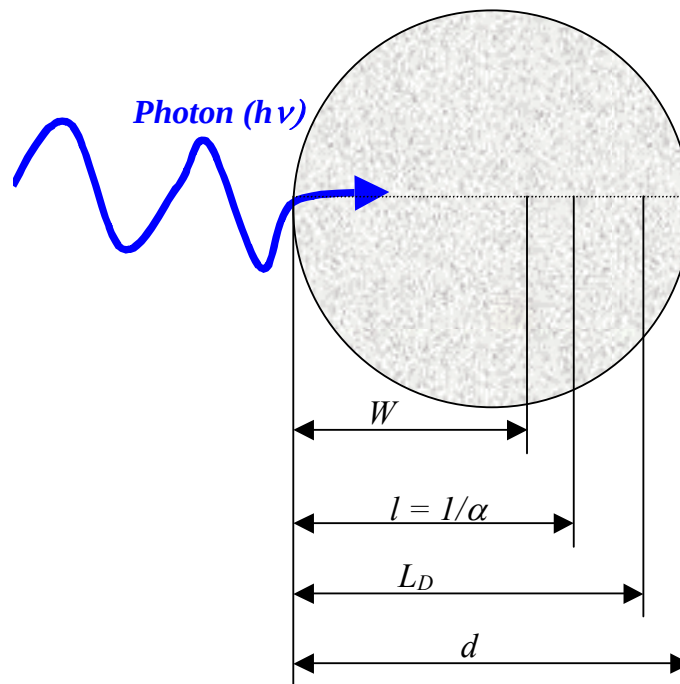


Fig. 12 : Longueurs caractéristiques dans le cristal semi-conducteur.

d : taille du cristal

W : domaine d'existence du champ électrique

l : longueur de pénétration de la lumière L_D : longueur de diffusion.

Après la séparation des paires (e^-/t^+), les électrons migrent vers l'interface du semi-conducteur/électrolyte pour réduire NO_3^- .

4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIAU

4.1 Synthèse du matériau CuCrO_2

Le tableau 1 donne la marque et la pureté de tous les produits utilisés.

Tableau 1 : Produits chimiques utilisés.

Produit	Marque	Pureté%
CuO	Riedel et Haem	98
Cu	Merck	98,5
KNO_3	Panreac	99
KI	Fluka	> 99
KCl	Merck	Extra pur
H_2SO_4	Fluka	98
HCl	Riedel	37
HNO_3	Merck	65
AgNO_3	Rectapur	89,5
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	98
KOH	Merck	98,5
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck	98
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Riedel	98
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	>98
HgSO_4	Merck	99
CuSO_4	Riedel	99,5
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Prolabo	99
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Prolabo	99,5
N_2	Air liquide	99,99

Le matériau (CuCrO_2) est préparé à partir d'un mélange stœchiométrique de CuO et de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. L'oxyde de cuivre II (CuO) est d'abord déshydraté à 400 °C pendant deux heures. Le mélange est ensuite chauffé sur un bain de sable en présence

d'acide nitrique concentré (HNO_3). La réaction se fait conformément à l'équation suivante :



La poudre amorphe ainsi obtenue est homogénéisée par broyage avant de subir un traitement thermique à 900 °C (chauffage et recuit). Plusieurs recuits sont nécessaires pour l'obtention de la phase pure $CuCrO_2$ confirmée par diffraction X.

4.2 Techniques de caractérisation du matériau

4.2.1. Diffraction X de $CuCrO_2$

Les analyses par diffraction X sur poudre ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Siemens en utilisant un rayonnement monochromatique $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre. La phase pure est confirmée par diffraction X en accord avec la fiche ASTM relative à la delafossite $CuCrO_2$. Le spectre de diffraction de $CuCrO_2$ est représenté par la figure 13. $CuCrO_2$ cristallise dans le système Hexagonal de symétrie $R\bar{3}m$, les paramètres de maille $a = b = 2,98 \text{ \AA}$ et $c = 17,10 \text{ \AA}$ sont en bon accord avec celle donnés dans la littérature [25].

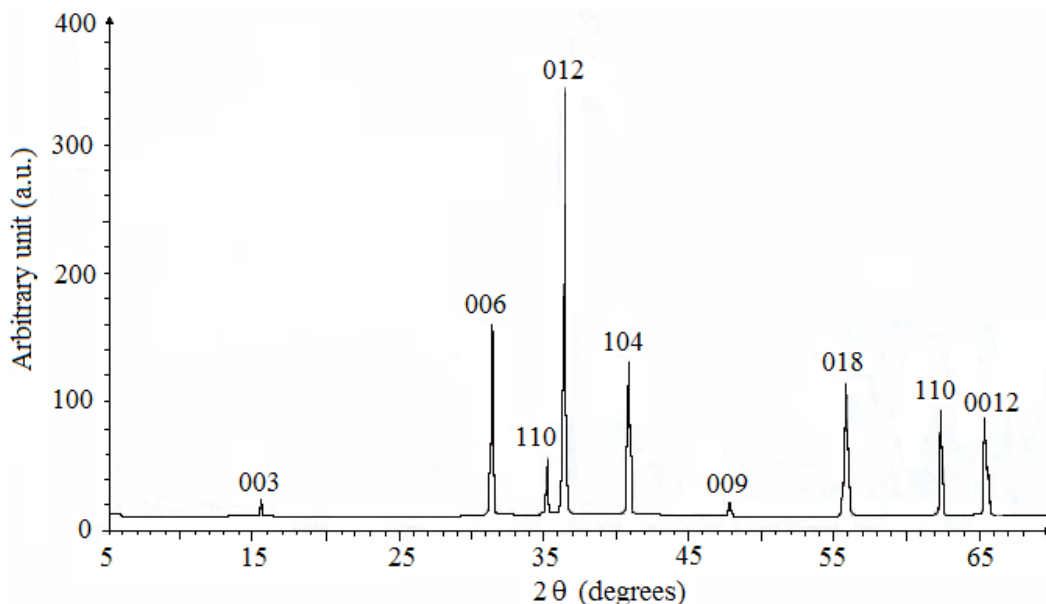


Fig. 13 : Diffraction-X de $CuCrO_2$

La taille (d) du cristal est déterminée à partir de l'équation [26]

$$d = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

$\lambda = 1,5478 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde de l'anticathode en cuivre.

β (rad) : Largeur à la mi-hauteur du pic intense (012).

θ (rad) : Angle de diffraction correspond au pic intense (012).

- **Evaluation de surface spécifique (S_{sp})**

La surface spécifique (S_{sp}) de l'oxyde est définie par le rapport de la surface de la particule cristalline supposée sphérique à la masse de cette dernière.

$$S_{sp} = \frac{s}{m} = \frac{4\pi r^2}{\rho_{ex} \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{\rho_{ex} r} \text{ Avec } r = \frac{d}{2} \quad \text{D'où la relation : } S_{sp} = \frac{6}{\rho_{exp} d}$$

Où ρ_{exp} ($5,45 \text{ g/cm}^3$) est la masse volumique expérimentale de l'oxyde CuCrO_2 . Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres physiques de CuCrO_2

Oxyde	$\rho_{exp} (\text{g/cm}^3)$	$S_{sp} (\text{m}^2/\text{g})$	$d (\text{nm})$
CuCrO_2	5,45	34,09	32,42

- **Description de la structure de type delafossite**

La structure CuCrO_2 est formée de doubles couches d'empilement compact d'atome d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions Cr^{3+} et dont la cohésion interne est assurée par les ions Cu^+ associés linéairement aux oxygènes des deux couches consécutives pour former les groupements CuO_2^{3-} selon l'axe cristallographique c (figure 14).

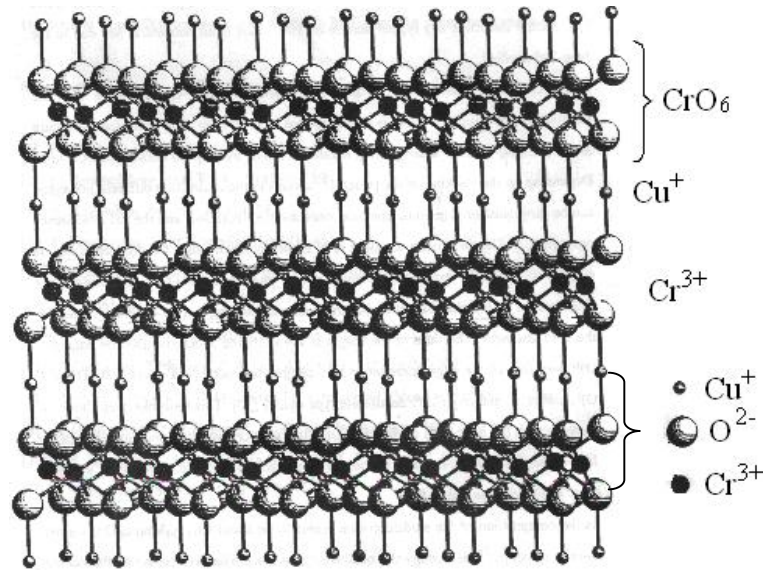


Fig. 14 : Description de la structure de CuCrO_2

Les bandes de valence et de conduction sont définies par les orbitales $\text{Cu-}3d$. Les niveaux t_{2g} non liants les plus bas forment la bande de valence (BV) par contre la bande de conduction (BC) est formée à partir de l'orbitale $\text{Cu-}3d$ hybridée avec l'orbitale $\text{Cu-}4s$.

- **Stabilité chimique du matériau**

Ce matériau a déjà prouvé un bon comportement catalytique et une bonne stabilité chimique dans la photo-production de l'hydrogène [5]. Une masse (m) de surface spécifique (S_{sp}) du photo-catalyseur CuCrO_2 a séjourné à l'abri de la lumière pendant un temps t (6 mois) dans des solutions concentrées d'eau régale et d'acide perchlorique.

La vitesse de corrosion (v) est définie comme étant le nombre de mole ($n_{\text{Cu}^{2+}}$) de Cu^{2+} qui se dissolvent dans la solution par mètre carré de surface du catalyseur et par unité de temps. $v = n_{\text{Cu}^{2+}} / S t$. La concentration massique en Cu^{2+} est déterminée par dosage au moyen d'une torche à plasma. La vitesse de corrosion est alors exprimée en $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Le nombre de micro-moles Cu^{2+} en solution au bout d'un temps t est :

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]V}{M} 10^{-3} \text{ où } [\text{Cu}^{2+}] \text{ est en mg L}^{-1}, V \text{ est le volume de la solution en litres et } M = 63,54 \text{ g mol}^{-1} \text{ est la masse molaire du cuivre.}$$

La vitesse de corrosion est alors donnée par : $v = \frac{n_{Cu^{2+}}}{t \cdot m \cdot S_{sp}}$

On trouve les vitesses de corrosion suivantes:

Catalyseur	v ($\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
CuCrO ₂ dans l'eau régale	$1,4 \cdot 10^{-8}$
CuCrO ₂ dans le perchlorate de sodium	10^{-8}

4.2.2. Analyse Infra Rouge IR

Cette mesure nécessite l'utilisation d'une pastille de *KBr* auquel on additionne une petite quantité de la poudre à étudier. Le spectre IR de CuCrO₂ est enregistré dans le domaine 400-4000 cm^{-1} (figure 15). Ce diagramme montre deux bandes d'absorption à 709 et 542 cm^{-1} qui sont attribuées à l'octaèdre CrO₆ [27], par contre cette référence signale une autre bande localisée à 385 cm^{-1} et associée aux sites linéaire CuO₂³⁻.

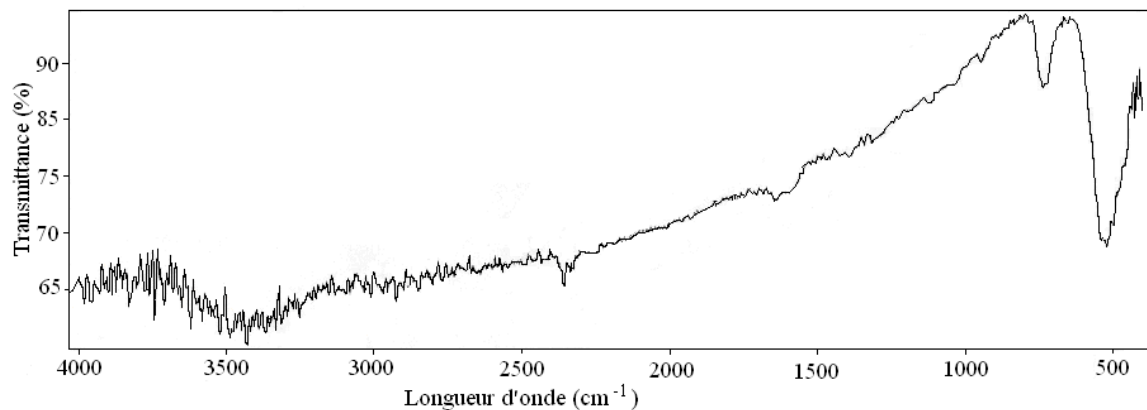


Fig. 15 : Analyse infrarouge de CuCrO₂

4.2.3. Conductivité électrique

Le semi-conducteur CuCrO₂ est compacté sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur (*l*) au moyen d'une presse hydraulique sous 200 bars. Ces pastilles sont ensuite frittées à 1200 °C. La conductivité électrique (σ) du matériau est déterminée à partir de la mesure de la résistance (*R*) ($\sigma = l / RS$) où *S* représente la section de la pastille (figure 16). La résistance est mesurée au moyen d'un Ohm-mètre. La température est mesurée au moyen de thermocouple type K (chromel–alumel)

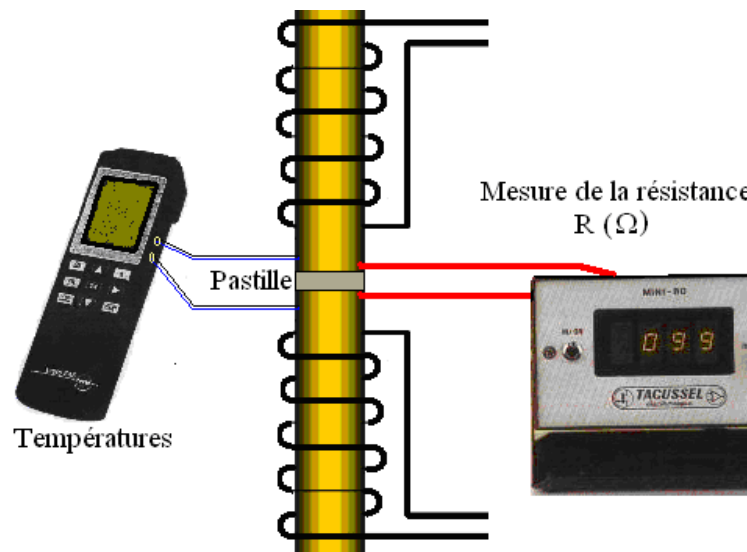


Fig. 16 : Dispositif permettant la mesure de la conductivité électrique.

La variation de logarithme décimal de la conductivité en fonction de l'inverse de température permet de déterminer l'énergie d'activation, représentée par la figure 17. La linéarité de ce graphe indique une activation de type Arrhenius, d'équation $\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{Ea}{1000 R} \left(\frac{1000}{T} \right)$; Ea est déduite de la pente de la droite $\log \sigma = f \left(\frac{1000}{T} \right)$.

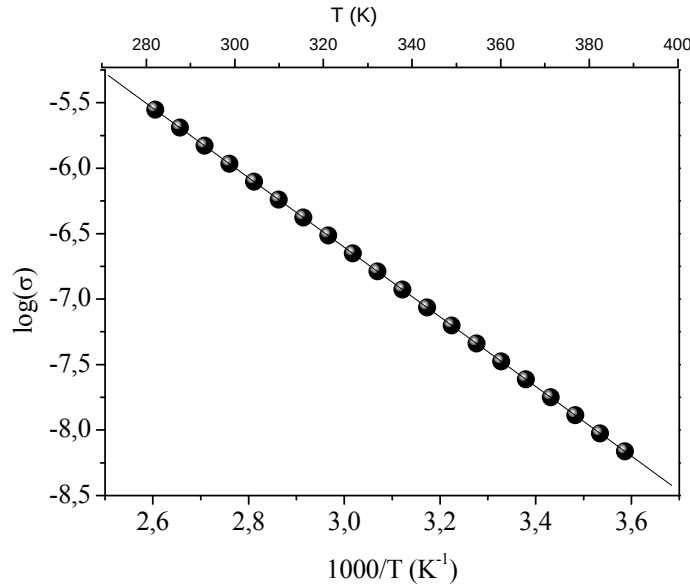


Fig. 17 : Logarithme de la conductivité en fonction de 1000/T pour CuCrO₂

On remarque que la conductivité augmente avec la température ce qui indique un comportement semi-conducteur du matériau étudié. La valeur de Ea est reportée dans le tableau 3.

L'énergie d'activation (Ea) représente le saut d'un électron de la bande de valence vers le premier niveau accepteur, ce saut correspond au passage des polarons entre Cu^+ et Cu^{2+} et sont responsables de la conductivité dans le réseau. La concentration N_0 en sites Cu^+ est calculée à partir de la densité expérimentale ($\rho_{exp} = 5,45 \text{ g/cm}^3$) de CuCrO₂ :

$$N_0 = \frac{\rho_{exp} N}{M_{CuCrO_2}} = 2,22 \cdot 10^{22} \text{ sites/cm}^3$$

Nous en déduisons la mobilité des porteurs de charge (trous) à partir de la relation suivante:

$$\mu = \frac{\sigma}{eN_A} \text{ [28]}. \text{ La valeur de } \mu \text{ est donnée dans le tableau 3.}$$

σ : conductivité électrique ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹.

e : charge de l'électron.

N_A : densité effectifs des polarons (voir calcul de N_A à partir du pouvoir thermoélectrique page 30).

4.2.4. Réflectance diffuse

Le spectre de réflectance diffuse de CuCrO_2 a été réalisé sur poudre à l'aide d'un spectrophotomètre type Cary 500 dans la gamme (200-1500 nm). La largeur de la bande interdite (E_g) est évaluée à partir du point d'inflexion de la courbe $R\% = f(\lambda)$ (figure 18).

Le point d'inflexion donne λ_0 (=969 nm), on trouve $E_g = \frac{1240}{\lambda_0} = 1,28 \text{ eV}$, (λ est exprimé en nm). La valeur de E_g est reportée dans le tableau 3.

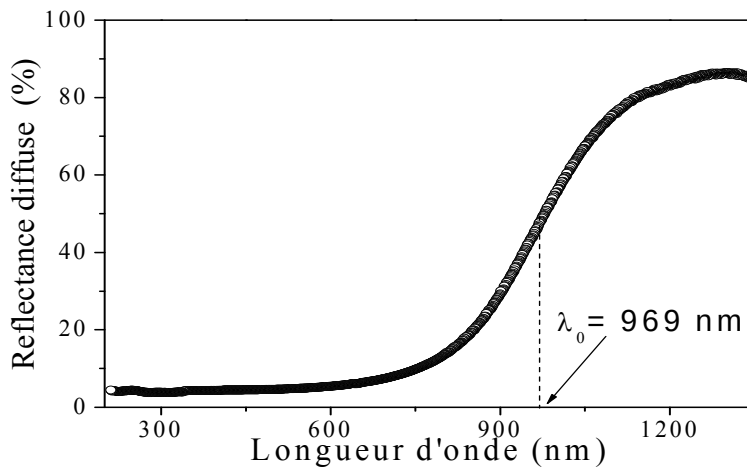
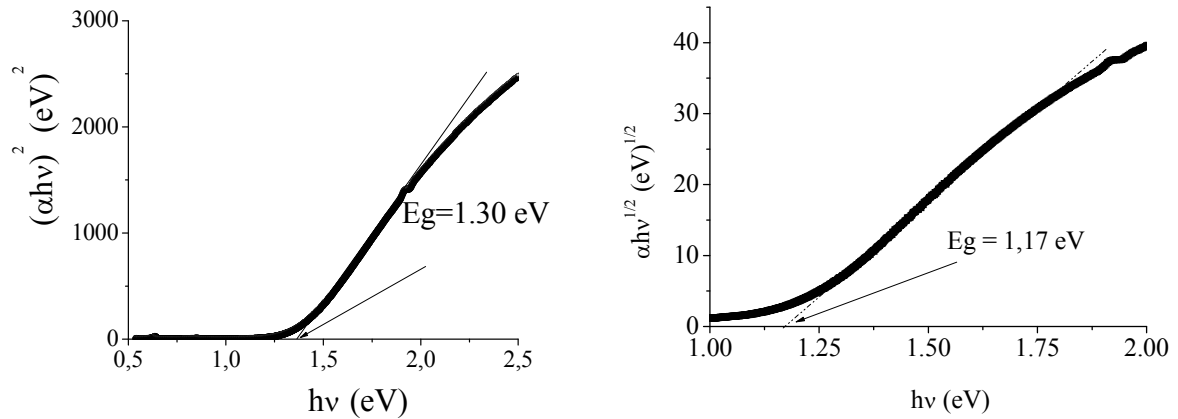


Fig. 18 : Reflectance diffuse de CuCrO_2 en fonction de la longueur d'onde.

La relation entre le coefficient d'absorption (α) et l'énergie des photons incidents ($h\nu$) s'exprime comme suit : $(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$ [29] ; A est une constante et $n = 2$ et $1/2$ respectivement pour une transition directe et une transition indirecte. La figure 19 représente $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$; E_g est déterminé par la valeur de $(h\nu)$ lorsque $(\alpha h\nu)^n = 0$.



Transition directe $n = 2$

Transition indirecte $n = 1/2$

Fig.19 : Détermination du gap direct et indirect de CuCrO_2

4.2.5. Pouvoir thermoélectrique

Quand on applique un gradient de température (ΔT) entre les faces du semi-conducteur, il apparaît une différence de potentiel (ΔV), c'est l'effet Seebeck.

Le pouvoir thermoélectrique (α) du matériau est mesuré en fonction de la température au moyen du dispositif représenté par la figure 20 ; ce montage conçu et réalisé dans notre laboratoire, permet de mesurer le pouvoir thermoélectrique des matériaux semi-conducteurs pour une gamme étendue de température (298 à 723 K). L'échantillon sous forme de pastille est serré entre deux blocs métalliques en cuivre. L'une des jonctions est maintenue à la température (T_F) au moyen d'une circulation d'eau froide, l'autre à la température (T_C) plus élevée grâce à une résistance électrique. Une différence de potentiel (ΔV) est ainsi créée (effet Seebeck).

Le pouvoir thermoélectrique (α) de l'échantillon est alors donné par la relation : $\alpha = (\Delta V / \Delta T)$ ou $\Delta T = T_C - T_F$. La différence de potentiel (ΔV) est mesurée au moyen d'un millivoltmètre à affichage digital. Les températures (T_C) et (T_F) sont obtenues grâce à deux thermocouples de type K⁵. L'utilisation d'une source froide (azote liquide) à la place

⁵ Type K : Chromel (alliage Ni-Cr) / Alumel (alliage Ni-Al) – 200 à 1200 °C

de la circulation d'eau, permet d'étendre la mesure du coefficient de Seebeck aux basses températures.

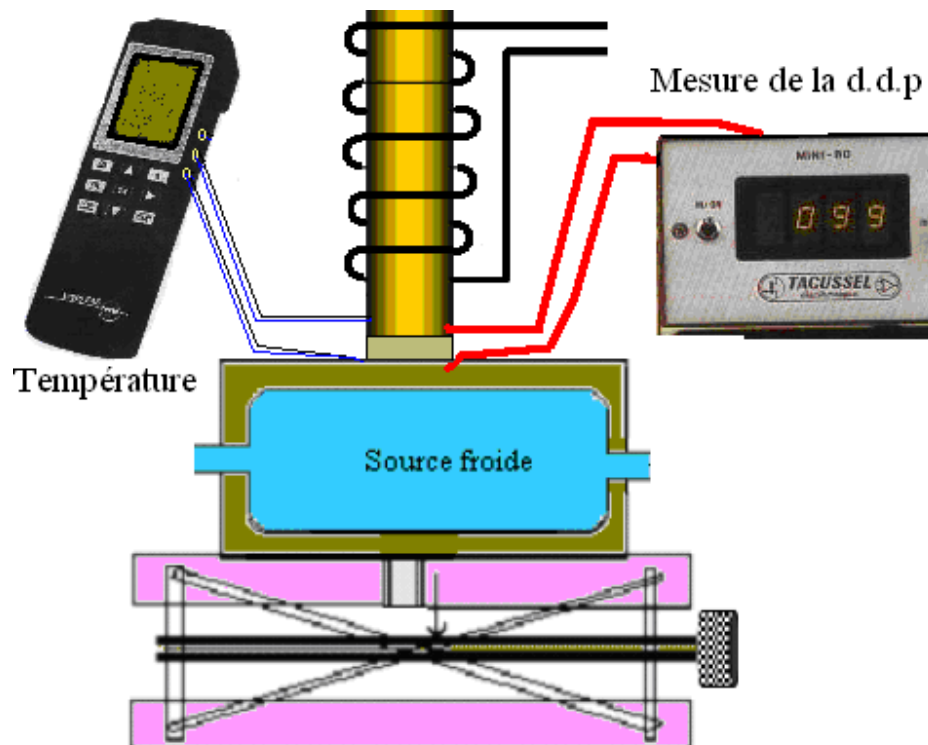


Fig. 20 : Dispositif de mesure de pouvoir thermoélectrique.

Ce dispositif permet aussi de déterminer le mode de conduction type (*p*) ou (*n*) par rapport aux polarités du millivoltmètre et par rapport à la nature des sources chaude et froide au contact de la pastille conformément à la figure 21.

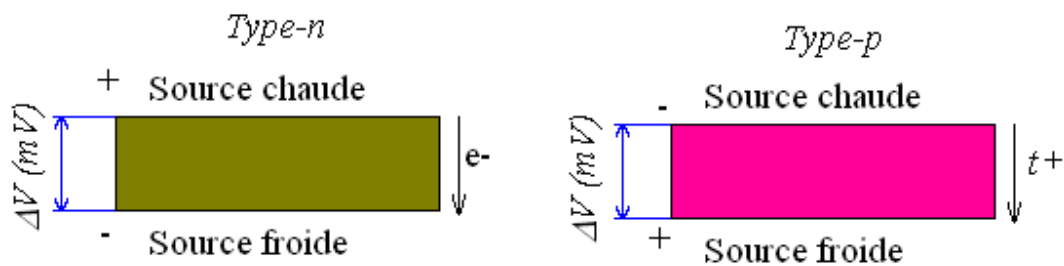


Fig. 21 : Type *p* ou *n* selon la polarité et le sens du gradient de température

- **Variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de T**

La nature des porteurs de charge est déterminée à partir de la mesure du pouvoir thermoélectrique (α). Nous remarquons que (α) est positif dans la gamme de température étudiée (figure 22), ce qui confirme le type (p) de l'oxyde CuCrO_2 , et indique que les porteurs de charge sont des trous. La valeur du pouvoir thermoélectrique à 300 K est donnée dans le tableau 3.

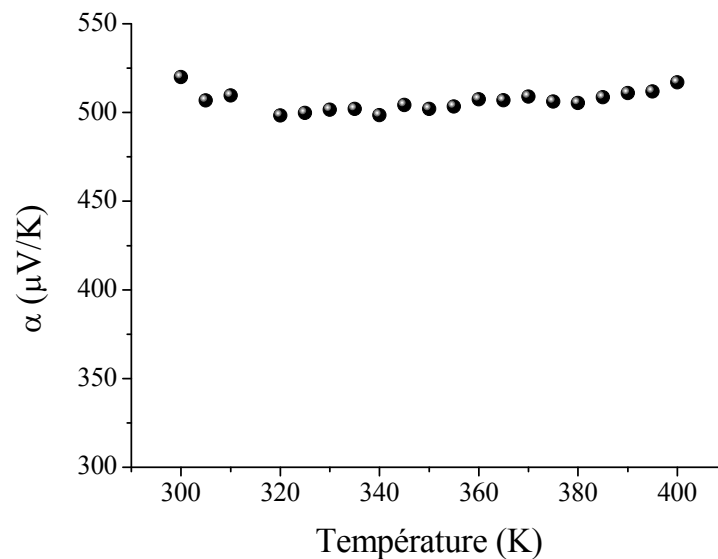


Fig. 22 : Variation du pouvoir thermoélectrique (α) de CuCrO_2 de T

La densité effective des porteurs de charge N_A est reliée au pouvoir thermoélectrique par: $\alpha = (k/e) \ln (N_0/N_A)$ [30].

Où $N_0 (= 2,22 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3})$ est la densité maximale calculée en admettant que chaque oxygène peut produire deux trous ; k est constant de Boltzmann et e la charge électrique. On obtient $N_A = 5,35 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K.

4.2.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure 23 donne la courbe ATG de l'échantillon après évaporation de l'eau dans un bain marie. La décroissance de la masse en dessus de 100 C° correspond au départ de l'eau adsorbée. A 250 C° la masse décroît à nouveau ; ceci est attribué au départ de nitrates provenant de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ce qui est corroborée par le pic DTG. A 465 C° la

diminution de masse est attribuée au départ de nitrates provenant de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$. Au-delà la constance de la masse indique la formation de la phase CuCrO_2 . On observe que lors du refroidissement la masse reste constante indiquant une bonne stabilité thermique de la phase CuCrO_2 .

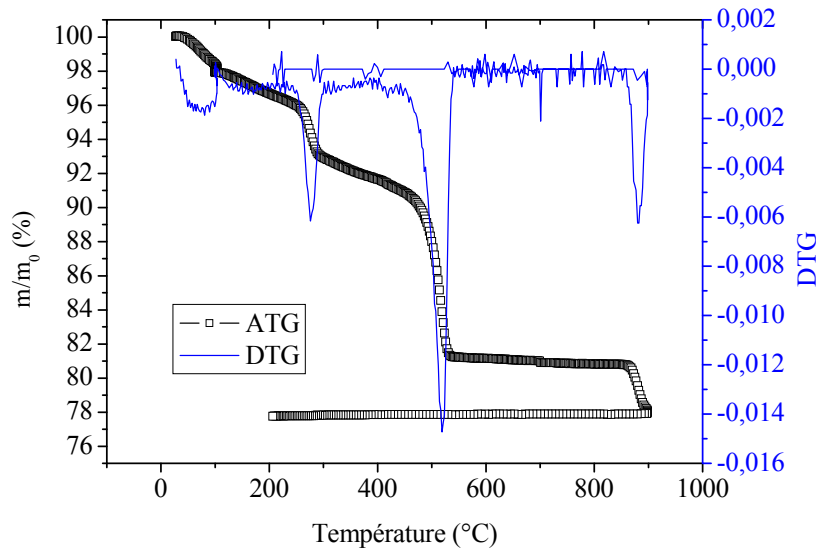


Fig. 23 : Analyse thermogravimétrique de CuCrO_2

4.2.7. Caractérisation photo électrochimique

- **Appareillage utilisé**

La cellule électrochimique utilisée est constituée :

- D'une électrode auxiliaire en platine (Radiomètre Analytical XM140).
- D'une électrode de référence au calomel saturé (tous les potentiels seront exprimés par rapport à cette électrode).
- D'une électrode de travail constituée par une pastille de l'échantillon à étudier.

Le contact entre la pastille et le fil de cuivre est assuré par une soudure à l'étain sur de la laque d'argent déposée sur une face de la pastille (figure 24). Les trois électrodes plongent dans une solution de KOH (1M), sous atmosphère d'azote (barbotage) pour éliminer l'oxygène. La cellule est éclairée par une lampe à filament en tungstène de 200W.

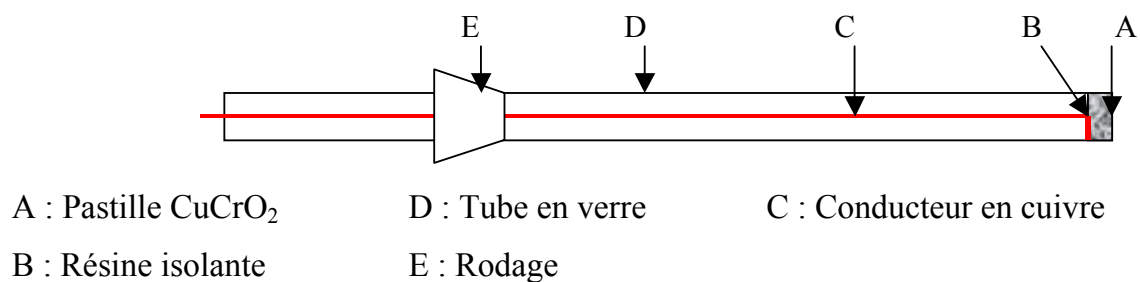


Fig. 24 : Electrode de travail

La caractéristique Intensité-Potentiel ($I-V$) ainsi que les mesures de capacitance à fréquence fixe ont été tracées au moyen d'une chaîne de mesure électrochimique de type « radiometer analytical Voltalab 40 » (figure 25).

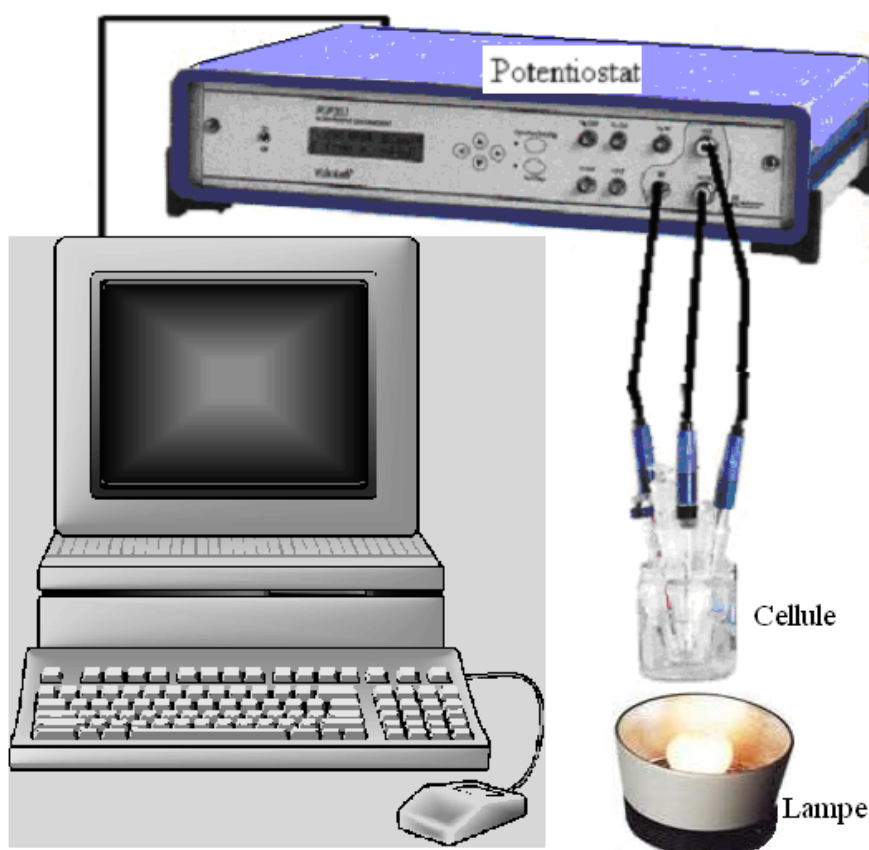


Fig. 25 : Dispositif de mesure la caractéristique intensité-potentiel.

- **Caractéristiques Intensité-potentiel ($I-V$) de CuCrO_2**

Les propriétés photo-électrochimiques sont déterminées à partir des courbes ($I-V$) de CuCrO_2 tracées sous illumination et dans l'obscurité ; le point de séparation de ces

deux courbes correspond au potentiel de la bande plate (V_{fb}); c'est le potentiel à partir duquel les paires (e^-/t^+) se séparent, c'est-à-dire le point où le photo-courant commence à se manifester.

Le potentiel de la bande plate est caractéristique du matériau, sa valeur nous permet de positionner sur le diagramme énergétique la position des bandes de valence (BV) et de conduction (BC). Les courbes ($I-V$) dans l'obscurité et sous illumination (figure 26) se séparent dans le compartiment cathodique ce qui confirme que notre semi-conducteur est bien du type (p). La valeur de V_{fb} est reportée dans le tableau 3.

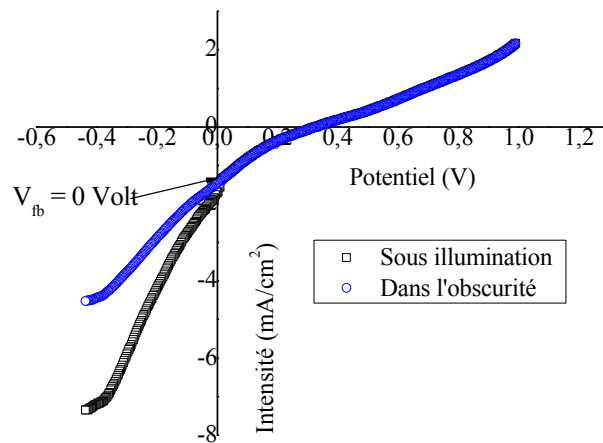


Fig. 26 : Courbe ($I-V$) de CuCrO_2 dans KOH 1M. Vitesse de balayage 10 mV/s

La figure 27 représente la caractéristique ($I-V$) cyclique de CuCrO_2 en absence de lumière sans barbotage. Cette courbe présente un pic pour un potentiel $E = 0,40$ ($V_{/ECS}$) correspondant à l'oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} par insertion d'oxygène de l'air. Il apparaît un autre pic à $E = -0,20$ ($V_{/ECS}$) traduisant la désinsertion spontanée de l'oxygène.

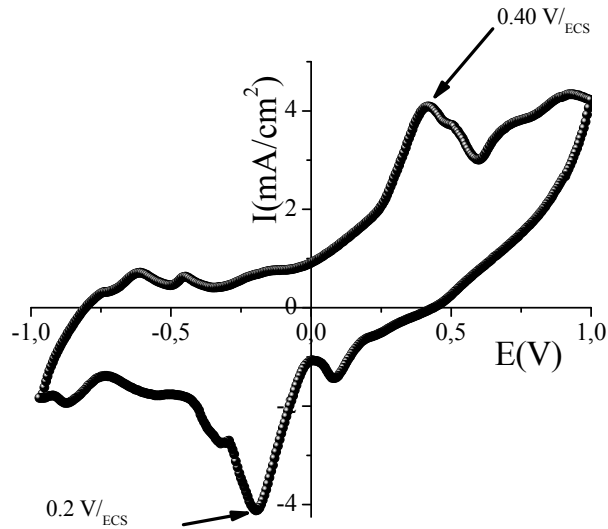


Fig. 27 : Courbe I-V de CuCrO_2 en absence de lumière

- **Mesures capacitives à fréquence fixe**

Cette méthode consiste à mesurer la capacité totale de l'interface semi-conducteur/solution en fonction de la polarisation à fréquence fixe. Le potentiel de la bande (V_{fb}) est défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer pour faire disparaître le pliage des bandes énergétiques à l'interface (figure 28).

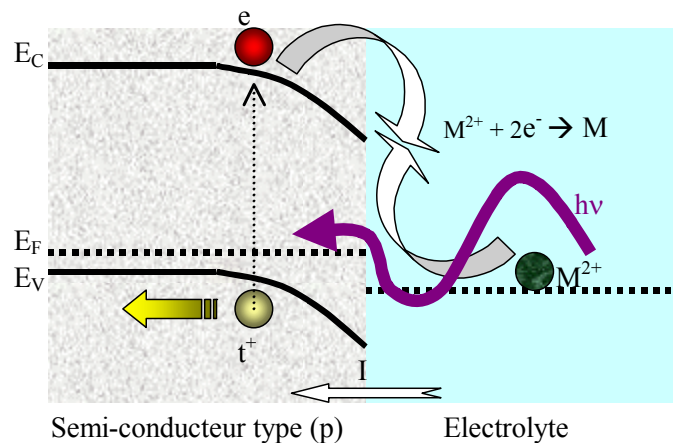


Fig. 28 : Interface semi-conducteur/solution.

La valeur de ce potentiel est donnée par la relation de Mott-Schottky [\[31\]](#)

$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left[\frac{2KT}{\epsilon\epsilon_0 e^2} \right] \left(\frac{e(V_{fb} - V)}{kT} - 1 \right)$. C'est l'équation d'une droite pour laquelle $V = V_{fb}$ lorsque $1/C^2 = 0$. On obtient $V_{fb} \sim -0,07$ V/ECS. La figure 29 représente $1/C^2$ en fonction de V pour une fréquence de 20kHz.

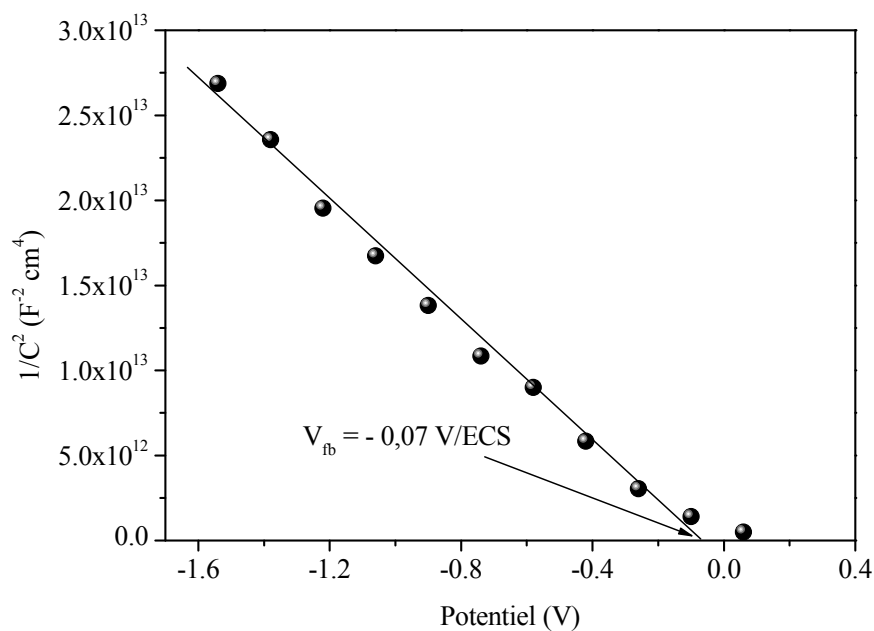


Fig. 29 : $1/C^2$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (20 kHz) dans KOH 0,5 M.

Tableau 3 : Valeurs des paramètres physiques de CuCrO_2 .

σ_{300K}	α_{300K}	E_g	V_{fb}	E_a	N_0	N_A	μ
$(\Omega\text{-cm})^{-1}$	$(\mu\text{V K}^{-1})$	(eV)	(V)	(eV)	(cm^{-3})	(cm^{-3})	$(\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$
	¹⁾						¹⁾
$6,5 \times 10^{-6}$	520	1,28	$\sim$	0.2	$2,22 \times 10^2$	$5,35 \times 10^1$	$0,75 \times 10^{-}$
			0,07	2	²	⁹	¹⁰

- **Détermination de la longueur de la région spatiale (W)**

Lors du pliage des bandes énergétiques dans un semi-conducteur en contact avec l'électrolyte, un champ électrique de jonction ($\vec{E}$) est créé dans une région de charge spatiale ($R.C.S$) de longueur (W). Ce champ permet la séparation des paires (e^-/t^+). W , est donnée par la relation [32] :

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 B}{eN_A} \right)^{1/2}$$

$\epsilon = 9,5$ constante diélectrique de CuCrO_2 [33]

V_{fb} : potentiel de la bande plate (V)

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$ permittivité du vide

N_A : densité effective des porteurs (cm^{-3})

$B = |E^\circ_{ox/red} - V_{fb}|$: degré du pliage (V)

e : charge de l'électron (Coulomb)

$E^\circ_{ox/red}$: potentiel standard du couple redox

La figure 30 donne les variations de la longueur de la charge spatiale (W) calculée à partir de l'équation précédente en fonction du pliage $|V - V_{fb}|$.

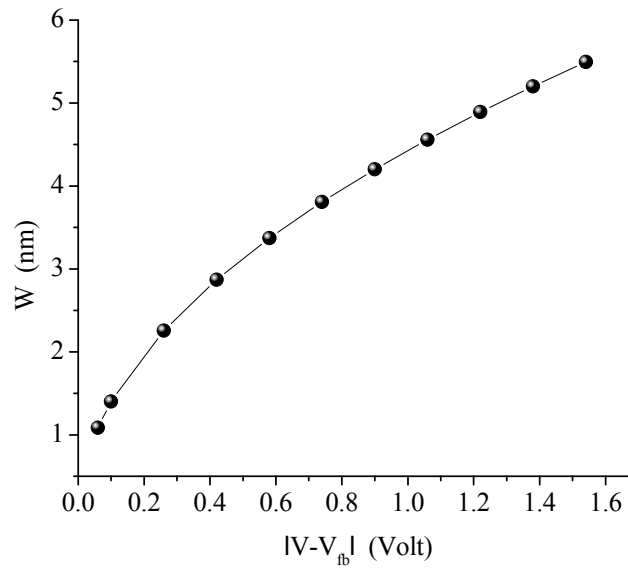


Fig. 30 : Variations de la longueur de la charge spatiale (W) en fonction du $|V - V_{fb}|$.

4.3 Diagramme énergétique

La détermination préalable des caractéristiques photo-électrochimiques et électriques, telles que la valeur du potentiel de la bande plate V_{fb} , l'énergie d'activation E_a et la bande interdite E_g permettent de localiser sur le diagramme énergétique (figure 31) la bande de conduction de CuCrO_2 par rapport au vide.

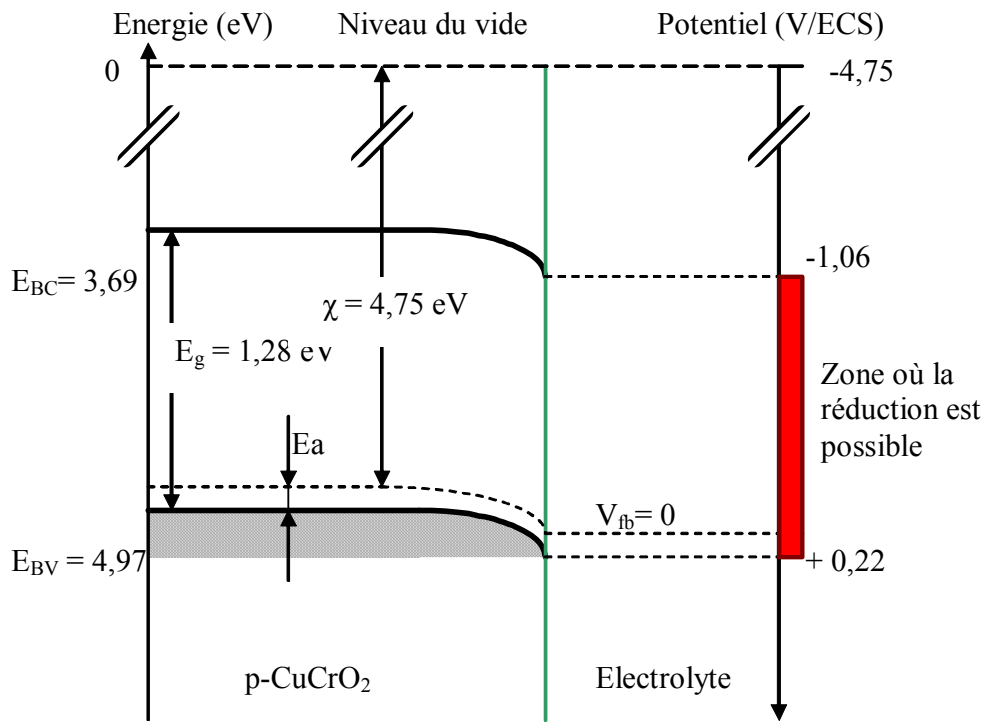


Fig. 31 : Diagramme énergétique de CuCrO_2 ,

L'énergie de la bande de conduction peut être évaluée à partir de la formule suivante [34] :

$$E_{BC} = eV_{fb} + E_a + eV_H + 4,74 - E_g$$

V_H est une petite correction de potentiel, due à l'adsorption des ions (OH^-) et (H_3O^+) à l'interface SC-électrolyte. Ce terme est négligeable pour CuCrO_2 , car les bandes de valence et de conduction (à caractère cationique Cu-3d) ne dérivent pas d'orbitale $2p$ de l'oxygène, ce qui implique l'absence d'une couche d'oxyde et par conséquent une faible adsorption d'ions OH^- ou H_3O^+ .

On trouve $E_{BC} = 0 + 0,22 + 0 + 4,74 - 1,28 = 3,69 \text{ eV}$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g = 3,69 + 1,28 = 4,97 \text{ eV}$$

L'électronégativité de CuCrO_2 est calculée à partir des électronégativités dans l'échelle de Mulliken des éléments Cu , Cr et O qui est égale à la moyenne arithmétique entre l'affinité électronique et l'énergie de première ionisation [35] : $\chi(\text{CuCrO}_2) = [\chi(\text{Cu})\chi(\text{Cr})\chi(\text{O})^2]^{1/4}$ ce qui donne $\chi(\text{CuCrO}_2) = 5 \text{ eV}$

Cette valeur $\chi(\text{CuCrO}_2)$ est en accord avec celle déduite à partir des mesures expérimentales et indiquée dans le diagramme énergétique. Pour qu'il y ait réduction des nitrates et des métaux par les électrons photo-excités, il faut que les potentiels des couples redox soient situés à l'intérieur de la bande interdite (zone indiquée en rouge sur le diagramme).

Les potentiels des couples redox $\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4$ et M^{2+}/M ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Ni}, \text{Zn}$), sont justement situés dans la zone indiquée en rouge ; ces espèces chimiques pourront donc être réduites par les électrons photo-excité en présence de CuCrO_2 en suspension.

5. ETUDE DE LA PHOTOREDUCTION DES NITRATES

5.1. Montage expérimental

La photo réduction des nitrates est suivie au moyen du montage représenté par la figure 32; il comprend essentiellement un réacteur à double paroi en verre (A) fermé par un bouchon et contenant le catalyseur maintenu en suspension dans la solution grâce à un agitateur magnétique (B). L'éclairage du réacteur est assuré au moyen de deux lampes en tungstène (C) dont la puissance globale est de 400 W. La température du milieu réactionnel est maintenue à 25 C° grâce à une circulation d'eau (D).

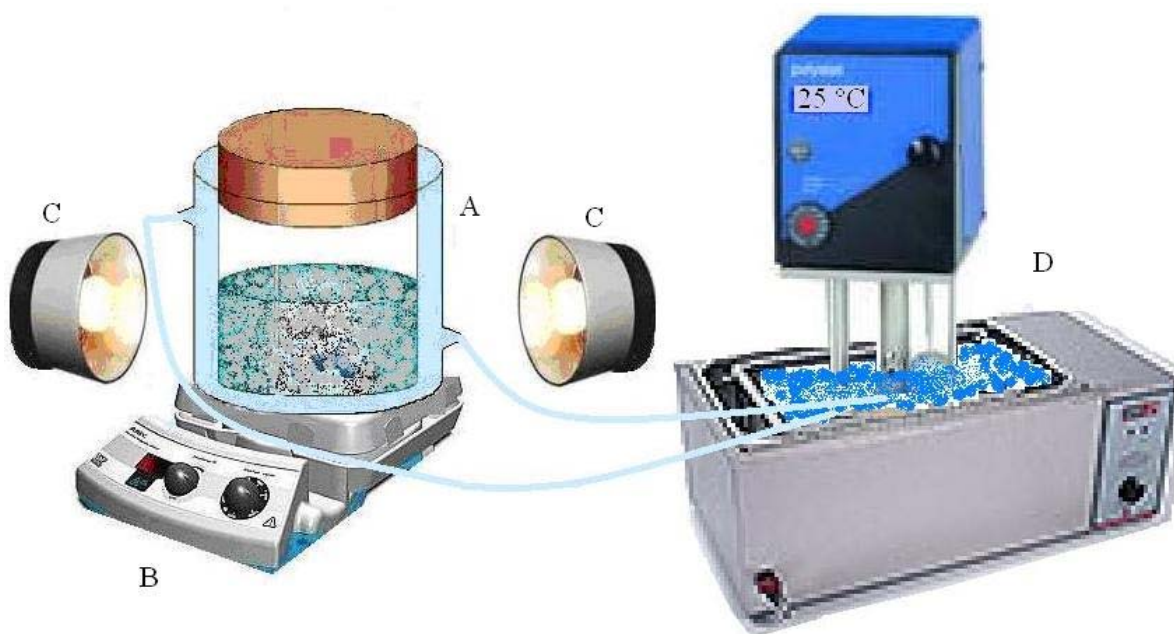


Fig. 32 : Dispositif ayant permis la photo-réduction des nitrates et les ions métalliques.

5.2. Mode opératoire de la photo-réduction des nitrates

La réduction des nitrates est réalisée dans un réacteur de 500 ml contenant une solution aqueuse de nitrate (NO_3^-) dont la concentration est de 30 mg/L ou de 300 mg/L. A cette solution on ajoute 250 mg ou 500 mg de photo catalyseur (CuCrO_2) sous forme de poudre en suspension grâce à une agitation magnétique. Le réacteur est éclairé au moyen de deux lampes en tungstène de 200 Watt chacune. On procède ensuite au dosage des

nitrates par prélèvement d'échantillons (20 ml) à des temps réguliers (30 min). Le dosage des nitrates a été effectué par les deux méthodes :

1) *ICP*

2) par une nouvelle méthode que nous avons élaborée et qui est décrite en annexe.

Cette méthode est intitulée **D**osage **I**ndirect des **N**itrates à travers le **C**uivre (**D.I.N.C**) (*voir annexe*).

Dans les mêmes conditions expérimentales des tests à blanc sans illumination sont réalisés ; on a constaté qu'en absence de lumière aucune réduction des nitrates n'est observée. Par contre, en présence de lumière, un dosage précis des nitrates au cours de temps a montré que la concentration en NO_3^- diminue en fonction du temps d'illumination comme indiqué par la figure 33.

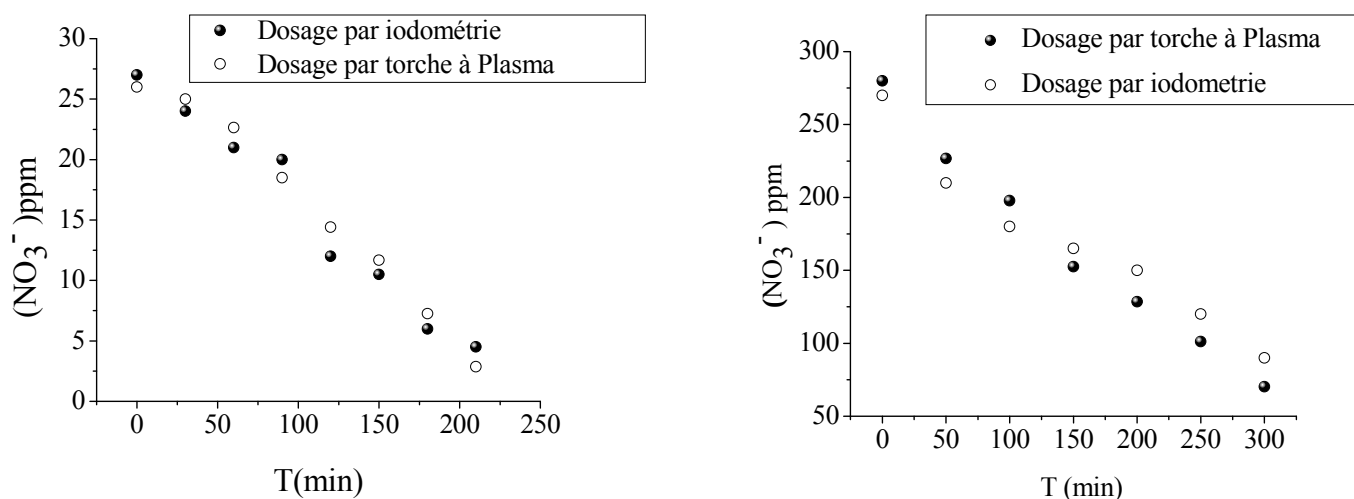


Fig. 33 : Photo réduction de NO_3^- (30 ou 300 mg/L) sur CuCrO_2 en suspension en fonction du temps d'illumination.

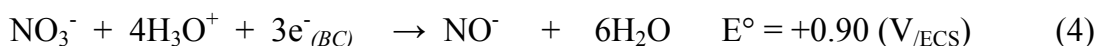
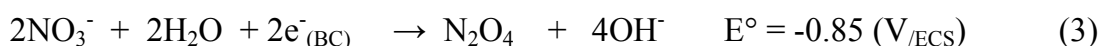
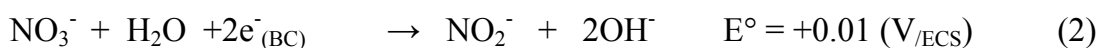
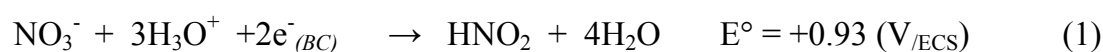
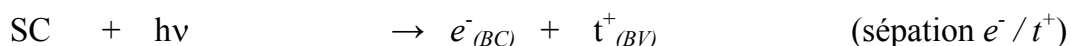
Cette figure montre que les concentrations des nitrates dosés par *ICP* concordent bien avec celles obtenues par la méthode *D.I.N.C*. La durée de cette réduction est de ~ 5 heures avec un taux de réduction $\sim 85\%$.

5.3 Résultats, discussion et interprétation

La réduction des nitrates (NO_3^-) s'explique sur le diagramme énergétique par la position des niveaux des couples redox ($\text{NO}_3^-/\text{Red.}$) par rapport aux niveaux de la bande

de conduction (*BC*) et de la bande de valence (*BV*). Ce diagramme montre que la réduction n'est possible que si le niveau du couple redox est situé entre la (*BC*) et la (*BV*).

Le processus de photo réduction s'explique par le fait que la radiation lumineuse provoque une séparation du couple électron/trou (e^-/t^+) ; les électrons photo excités se trouvant dans la (*BC*) peuvent réduire les nitrates (NO_3^-) et donner lieu à plusieurs espèces réductrices dont les potentiels des couples redox correspondants sont indiqués ci-dessous par rapport à l'électrode au calomel saturée (*ECS*).



Les réactions susceptibles de se produire sont celles dont le potentiel redox est localisé dans la bande interdite. Par conséquent, les réactions (1) et (4) ne peuvent pas avoir lieu car elles possèdent un potentiel redox plus élevé que celui de la bande de valence ; selon ce seul critère seul les réactions (2) et/ou (3) dont le potentiel du couple redox est localisé dans la bande interdite sont susceptibles de se produire. Pour confirmer cela nous avons effectué l'étude comparative suivante :

Nous avons préparé une solution témoin de nitrite (30 ppm) que nous avons ensuite caractérisé électro-chimiquement par le tracé de la courbe intensité-potentiel; cette courbe fait apparaître un pic localisé à 0,29 V, attribué à l'oxydation des nitrites (NO_2^-) en nitrates (NO_3^-) (figure 34).

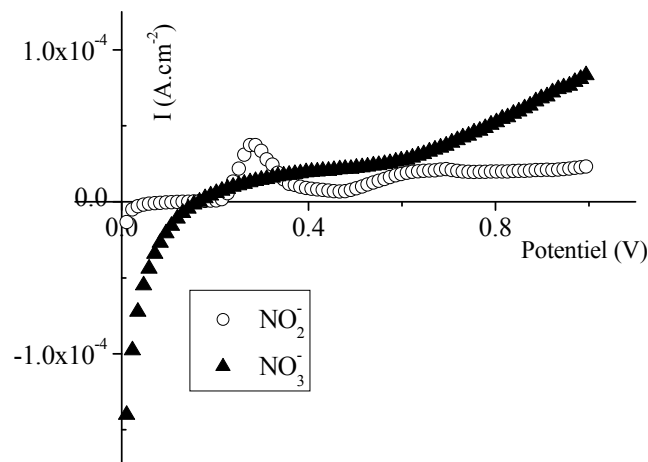


Fig. 34 : Courbe I - V de (NO_3^-) après irradiation (5 h) et d'une solution de nitrite (NO_2^-) préparée comme témoin.

Par comparaison à la courbe précédente, une solution de nitrate (NO_3^-) en présence de $CuCrO_2$ a été illuminée pendant 5 heures. La courbe I - V tracé immédiatement après ne fait apparaître aucun pic attribué à la présence de (NO_2^-) pouvant provenir éventuellement de la photo réduction de (NO_3^-) . Cette étude préliminaire nous permet d'affirmer que la réaction (2) ne peut avoir lieu au cours du processus de photo-réduction des nitrates. Par conséquent l'unique réaction qui se produit au cours de cette photo-réduction est celle qui libère N_2O_4 (gaz) (réaction 3).

Il est bien connu que dans les conditions expérimentales sous lesquelles on a opéré, l'eau peut se réduire en hydrogène en même temps que les nitrates [36-37] en effet, le potentiel du couple redox (H_2O/H_2) obtenue à partir des courbes I - V de $CuCrO_2$ à pH 7, dans la partie cathodique vaut $-0,60$ ($V_{/ESC}$). Ce potentiel est localisé dans la bande interdite ce qui permet la réduction spontanée de l'eau, selon la réaction suivante :

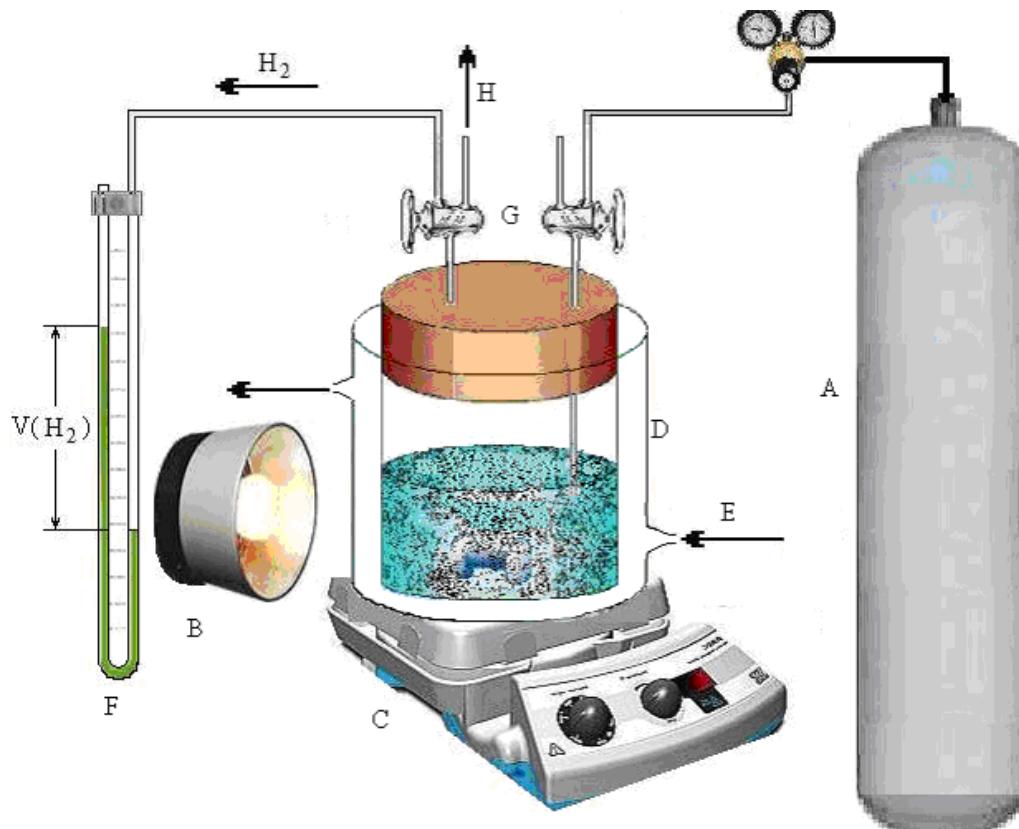


Néanmoins cette photo-réduction de l'eau qui concurrence celle des nitrates, se fait généralement en milieu basique et s'atténue beaucoup à $pH \sim 7$ [38-39]. L'évolution du volume gazeux en fonction du temps est suivie au moyen du montage représenté par la figure 35 ; le volume gazeux est mesuré au moyen d'une burette à gaz.

La figure 36 indique le volume gazeux dégagé en fonction du temps d'illumination d'une solution contenant des nitrates (30 ppm) à pH 7 et pH 13,5 dans les mêmes conditions expérimentales. Le volume gazeux dégagé à pH 7 supérieur à celui obtenu à pH 13,5 permet d'affirmer que :

- A pH 13,5, il se dégage que de l'hydrogène [40] et la réduction des nitrates est inhibée par la présence des ions OH^- .
- A pH 7, il se dégage principalement N_2O_4 et très peu d'hydrogène.

Ce dernier point peut en plus de ce qui précède se justifier par la valeur du champ électrique (E) de séparation électron/trou, proportionnel au degré de pliage ($B = |E^o - V_{fb}| \sim 0,8 \text{ V}$ pour NO_3^-/N_2O_4 contre $0,6 \text{ V}$ pour H_2O/H_2). $E = |E^o - V_{fb}| / W$ où $W \sim 10^{-9} \text{ m}$ représente la longueur de la charge spatiale. Le champ électrique de séparation est donc de l'ordre de $\sim 8 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ pour la réduction des nitrates contre $6 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ lors de la réduction de l'eau en hydrogène.



A : Azote C : Agitateur magnétique E : Circulation d'eau
 B : Lampe tungstène D : Réacteur double paroi F : Burette à gaz

Fig. 35 : Mesure du volume gazeux produit.

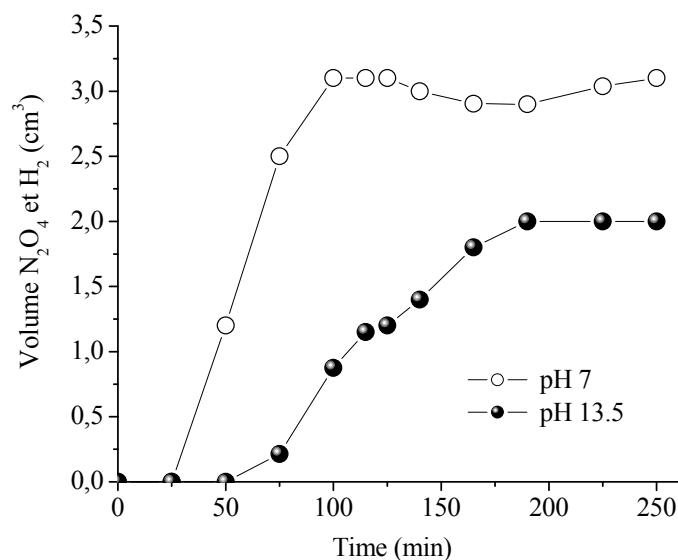


Fig. 36 : Volume H_2 et N_2O_4 lors de la réduction des nitrates.

5.4. Evolution de pH au cours de la photo réduction des nitrates

La figure 37 montre qu'au cours de la photo-réduction des nitrates, le pH augmente légèrement (6,4 à 7,9). Cette augmentation du pH confirme d'une part que la réduction des nitrates se fait selon la réaction (3) qui produit des ions OH^- et d'autre part que la valeur du potentiel du couple NO_3^-/N_2O_4 augmente impliquant une croissance du degré de pliage et du champ électrique de séparation.

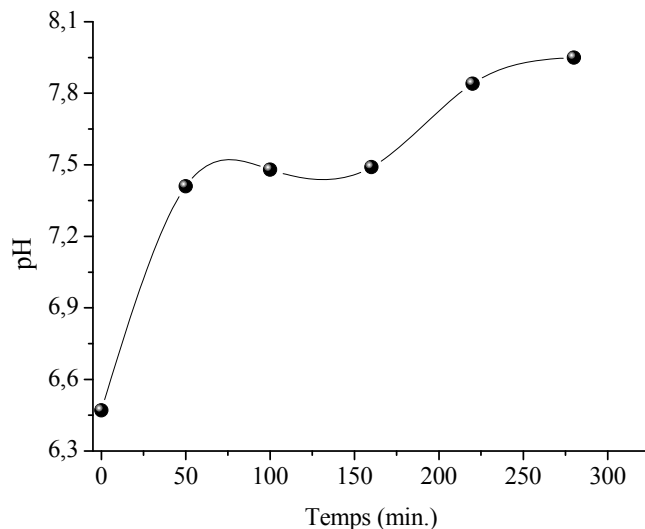


Fig. 37 : Variation de pH en fonction du temps pour une solution de 30 mg/L en NO_3^- .

5.5. Détermination du rendement quantique

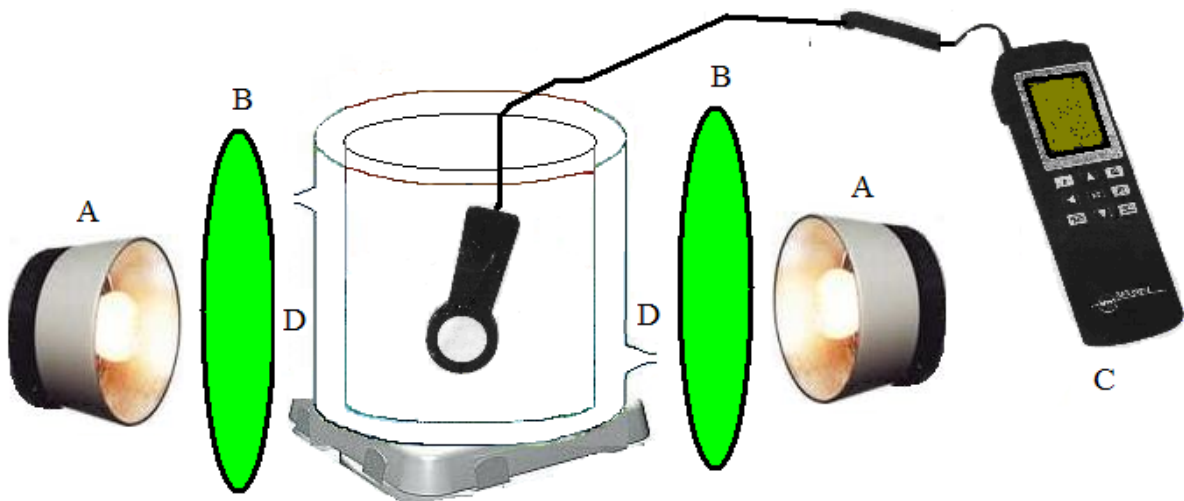
Le rendement quantique η de la photo-réduction des nitrates est défini par le rapport entre le nombre de photons effectifs (n_{ef}) et le nombre de photons incidents ($n_{poly.}$) par unité de temps. Le nombre de photons effectifs est égal au nombre d'ions NO_3^- réduits car la réduction d'un ion nitrate nécessite un électron (réaction 3).

La quantité de NO_3^- convertie pendant le temps t (~ 5 heures) est égale à la différence entre la concentration initiale en NO_3^- , après adsorption ($\sim 280,5$ ppm) et la concentration finale ($\sim 80,7$ ppm). Le nombre de moles par litre de NO_3^- converti est : $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ soit $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ dans les 500 ml utilisés. Le nombre de moles d'électrons impliqués dans la réduction est donc $1,6 \cdot 10^{-3}$ moles d'électrons ; il est égal au nombre de moles de photons effectifs.

Donc $(n_{ef}) = \frac{N \times 1,6 \cdot 10^{-3}}{t} = 1,35 \cdot 10^{15} \text{ photons/seconde}$ ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ nombre d'Avogadro)

Le nombre de photons apportés par la radiation polychromatique incidente ($n_{poly.}$) est déterminé à partir de la mesure du flux lumineux correspondant à chaque radiation monochromatique (i) du spectre visible au moyen d'un fluxmètre « *Gmbh & Co Testo 545* » et en utilisant des filtres colorés (figure 37). Soit E_i l'énergie incidente d'une

radiation monochromatique, le nombre de photons incidents correspondant à cette radiation est : $n_i = \frac{E_i}{h\nu_i}$ Le nombre de photons polychromatiques incidents ($n_{poly.}$) est égal à la somme des nombres de nombre de photons monochromatiques : $n_{poly.} = \sum_i \frac{E_i}{h\nu_i}$; ce qui donne $n_{poly.} = 2,08 \cdot 10^{19}$ photons/seconde.



A : lumière poly-chromatique

C : mesure de flux lumineux

B : filtre coloré

D : lumière monochromatique

Fig. 37 : Dispositif de mesure de flux lumineux

Le tableau 4 donne les rendements quantiques (η) de la réduction de NO_3^- et de H_2O correspondant aux concentrations initiales et le rendement ($R \%$) de la réaction de photo-réduction des nitrates.

Tableau 4 : Rendements quantiques de la réduction de NO_3^- et de H_2O

$[NO_3^-]$	$R \%$	$\eta \%$ (NO_3^-)	$\eta \%$ (H_2)
30ppm	90	$\sim 0,1$	~ 0
300ppm	80	$\sim 0,3$	~ 0

6. ETUDE DE LA PHOTO-REDUCTION DES METAUX

En perspective et parallèlement à la photo-réduction des nitrates, nous avons envisagé la possibilité de réduire les ions métalliques M^{2+} ($M = \text{Hg, Cd, Ni, Cu et Zn}$) en solution aqueuse. En effet les électrons photo-existés sont du point de vue thermodynamique susceptibles de réduire des ions métalliques ayant un potentiel redox moins négatif que la bande de conduction (BC) selon la réaction : $M^{2+} + 2 e^-_{(BC)} \rightarrow M \searrow$

6.1. Diagramme énergétique de $\text{CuCrO}_2/\text{Sol } M^{2+}$

La détermination préalable de l'énergie d'activation (E_a), la largeur de la bande interdite (E_g) et le potentiel de la bande plate (V_{fb}) permet d'établir le diagramme énergétique de CuCrO_2 au contact d'une solution aqueuse M^{2+} . La figure 39 donne sur le diagramme énergétique la position du potentiel des couples redox des ions métalliques. Ce diagramme permet de prédire que les ions métalliques localisés dans la bande interdite seront réduits par les électrons photo-générés.

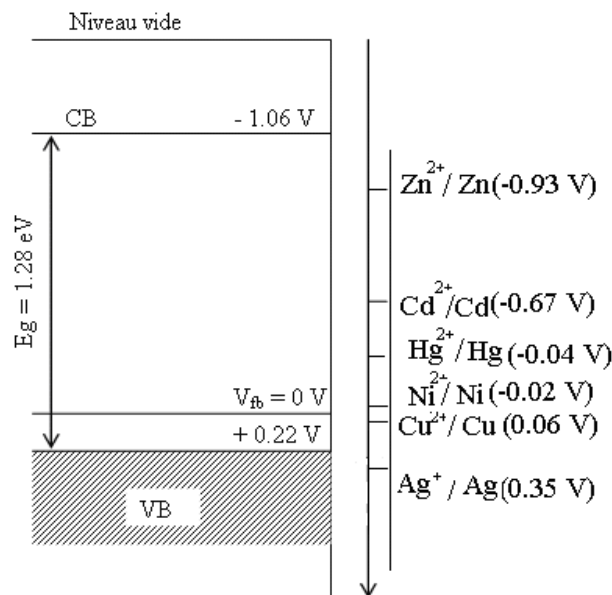


Fig. 39 : Diagramme énergétique des bandes de valence et de conduction pour CuCrO_2/M^{2+} en solution aqueuse ($M = \text{Cu, Cd, Hg, Ag, Ni et Zn}$).

6.2. Détermination des quantités M^{2+} adsorbées

Une quantité de l'ion (M^{2+}) en solution est adsorbée sur la surface du catalyseur CuCrO_2 . Pour déterminer cette quantité adsorbée, nous avons procédé à la mesure du

potentiel par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (*ECS*) à des intervalles de temps réguliers (Chronopotentiométrie, figure 40). Le temps d'équilibre et la proportion adsorbée sont déduits à partir des courbes indiquées par la figure 41.

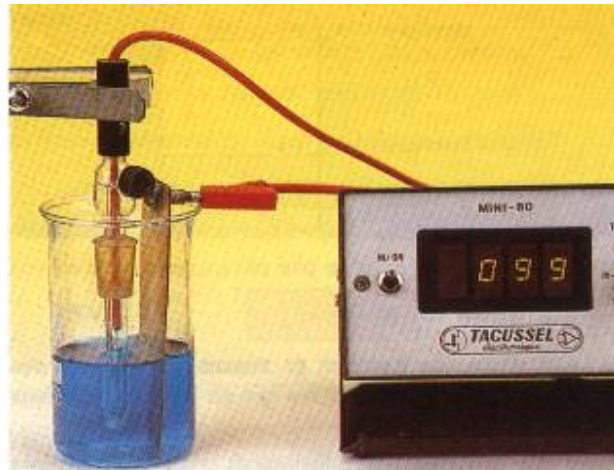
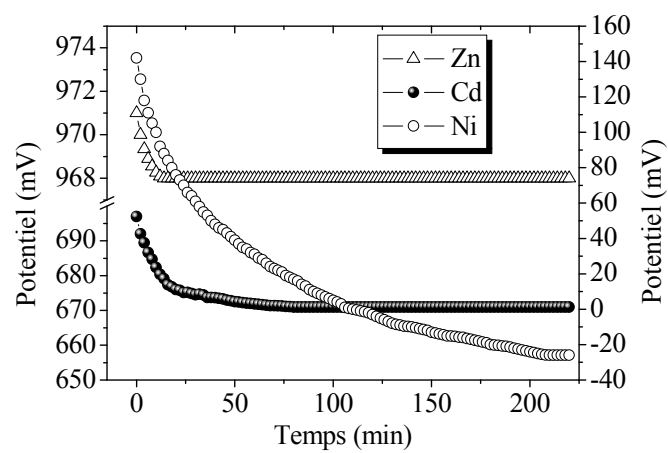


Fig. 40 : Mesure du potentiel du couple M^{2+}/M par rapport à l'électrode au calomel saturée



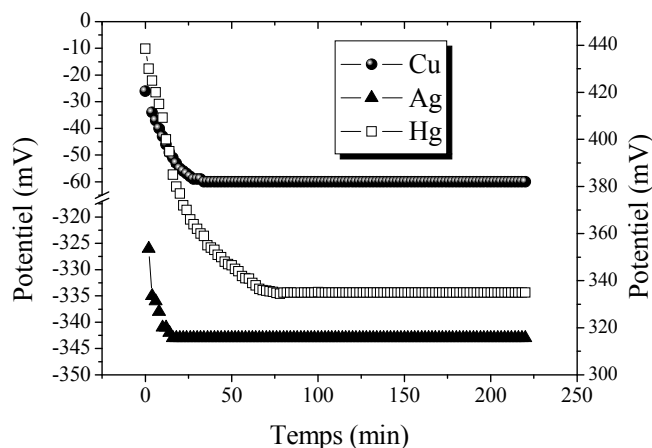


Fig. 41 : Courbes chronopotentiométriques de Zn, Cd, Cu, Ag, Hg et Ni

La concentration initiale avant photo-réduction est prise comme étant la différence entre la concentration nominale (30 ppm) et celle déterminée par chronopotentiométrie. La concentration après adsorption varie avec la nature de l'ion (M^{2+}). Cette étude nous a permis également de connaître le potentiel redox de système $M^{2+}/(CuCrO_2, M^{2+}_{ads.})$.

6.3. Etude expérimentale de la photo-réduction des métaux

Un réacteur de 500 ml est rempli d'une solution contenant l'ion métallique (M^{2+}) à une concentration de 30 mg/L. Une quantité de 250 mg de $CuCrO_2$ en poudre est introduite dans ce réacteur qui est alors illuminé au moyen de deux lampes en tungstène de 200W chacune.

Des prélèvements de solution à des temps réguliers ont été dosés au moyen d'une torche à plasma. Les figures 42 a et b donnent la variation de la concentration en ion M^{2+} dans la solution en fonction du temps au cours de la photo-réduction.

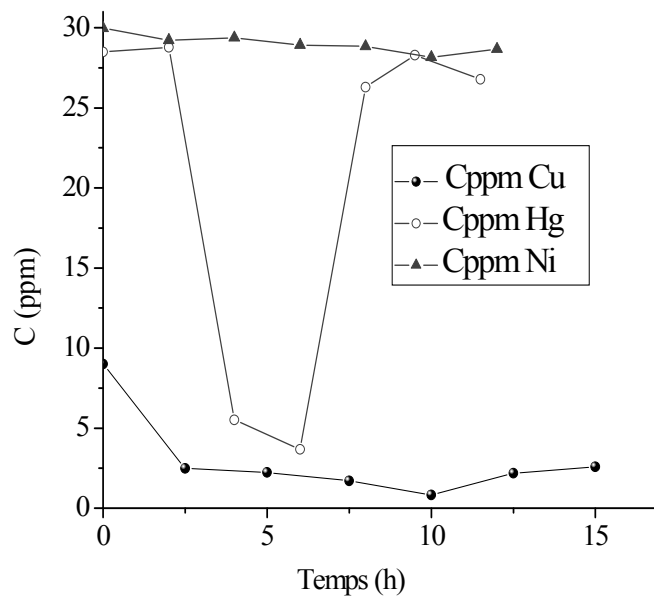


Fig. 42 a: Concentrations des ions M^{2+} ($M= Cu, Hg, Ni$) en fonction du temps en présence de $CuCrO_2$ en suspension

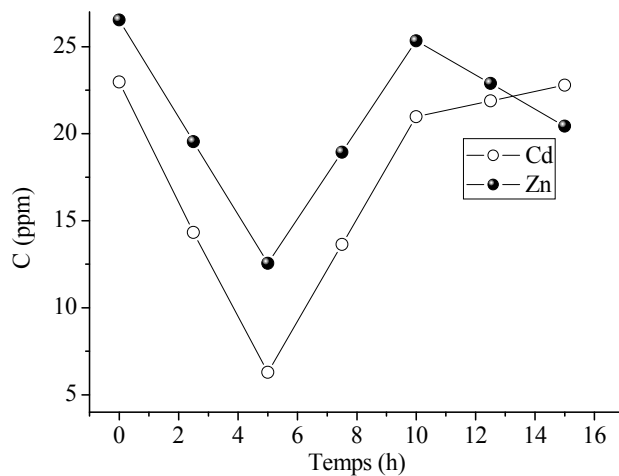


Fig. 42 b: Concentrations des ions M^{2+} ($M= Cd, Zn$) en fonction du temps en présence de $CuCrO_2$ en suspension.

Le Mercure (Hg^{2+}), le Cadmium (Cd^{2+}) et le Zinc (Zn^{2+}) se réduisent au bout de ~5 heures, ensuite on constate une augmentation de concentration en M^{2+} . Nous attribuons ce phénomène à la corrosion du métal par les trous (t^+) laissés par les électrons photo excités. En effet les coordonnées (E , pH) appartiennent au domaine de dissolution de Hg dans le diagramme de Pourbaix [41]. Dans le cas de la dépollution de l'eau, nous n'avons pas utilisé un capteur de trous qui empêcherait la corrosion du métal et celle du semi-conducteur [42] car il serait source de pollution pour l'eau à traiter.

Pour éviter la corrosion des métaux déposés, on devrait arrêter l'éclairage au bout de 5 heures et séparer les métaux déposés par décantation.

On observe que le Cuivre (Cu^{2+}) se réduit puis au bout de 10 h, il y a une petite augmentation de la concentration due à la corrosion du $CuCrO_2$ par les trous libres en solution. Le Nickel (Ni^{2+}) est réduit en très faible quantité à cause de son potentiel redox plus proche de la bande de conduction.

En effet, le champ électrique responsable de la séparation des paires (e^- - t^+) générées, croît avec le degré de pliage $B = |E^0 - V_{fb}|$. Sachant que $V_{bp} \sim 0$. Plus le degré de pliage B est élevé plus l'ion métallique M^{2+} se réduit efficacement. Le tableau 5 donne le degré de pliage pour chaque ion M^{2+} .

Tableau 5 : Degré de pliage des couples redox M^{2+}/M

Couple redox	$E^0 (M^{2+}/M)$ (V)	$B = E^0 - V_{fb} $ (V)
Zn^{2+}/Zn	-0.93	0.93
Cd^{2+}/Cd	-0.67	0.67
Hg^{2+}/Hg	-0.04	0.04
Ni^{2+}/Ni	-0.02	0.02
Cu^{2+}/Cu	0.06	0.06
H_2O/H_2	-0.61	0.61

Les valeurs du degré de pliage calculées expliquent les résultats donnés par la figure 42. A titre d'exemple le degré de pliage du Zinc (Zn^{2+}) est le plus élevé et permet

donc une réduction efficace de l'ion métallique. L'Argent (Ag^+) n'est pas réduit à cause de son potentiel redox qui est plus grand que le potentiel de la bande de valence.

Le potentiel du couple H_2O/H_2 ($\sim -0,60 V_{ECS}$) est déduit du tracé des courbes ($I-V$) de $CuCrO_2$ sous illumination et dans l'obscurité. Les électrons photo-excités réduisent en même temps que les ions M^{2+} , l'eau dont le potentiel de couple redox est moins négatif que celui de la bande de conduction avec dégagement spontané de l'hydrogène. La figure 43 montre le dégagement de l'hydrogène obtenu au cours de la réduction de chaque ion métallique étudié.

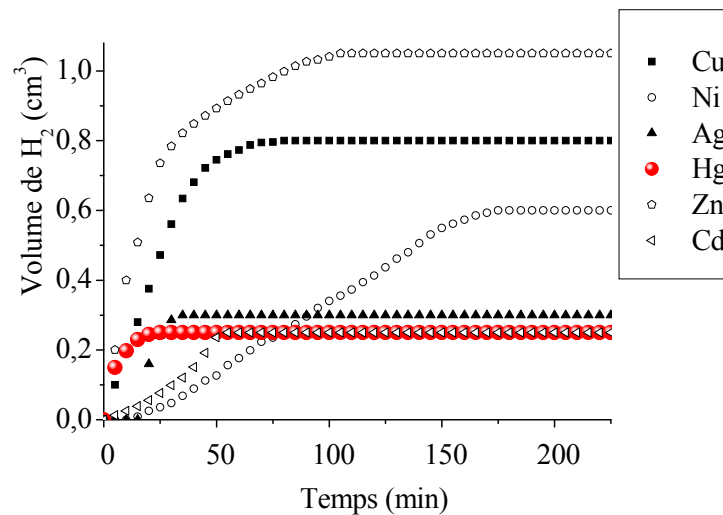


Fig. 42 : Volume de H_2 dégagé en fonction du temps au cours de la réduction de M^{2+} en présence de $CuCrO_2$ en suspension.

L'hydrogène est dégagé sur le métal plutôt que l'oxyde catalytique ($CuCrO_2$), la cause en est la faible surtension de l'hydrogène sur les métaux excepté pour le mercure.

Le tableau 6 récapitule tous les résultats obtenus par photo réduction des métaux et de l'eau.

Tableau 6 : Résultats de la photo-réduction des ions M^{2+} :

M^{2+}	[M] ppm après ads.	Durée ads. (min)	% [M] _{ads.}	% [M] _{dép.}	Temps (h)	η % [M] _{dép.}	V (H ₂) (cm ³)	η % H ₂
Cu ²⁺	9	34	70	90	10	0.02	0.8	0.039
Ni ²⁺	~ 30	210	~ 0	6	10	0.04	0.7	0.011
Zn ²⁺	26	40	12	53	5	0.07	1.05	0.039
Cd ²⁺	23	80	23	73	5	0.05	0.25	0.017
Hg ²⁺	28	120	5	87	6	0.033	0.25	0.039
Ag ²⁺	~30	16	~ 0	20	2	0.044	0.3	0.033

7. CONCLUSION

Nous avons mis au point un procédé photo-électrochimique utilisant un oxyde semi-conducteur CuCrO_2 , pour l'électrodéposition de quelques métaux divalents M^{2+} et la réduction des nitrates (NO_3^-) en gaz nitreux (N_2O_4).

Le choix de CuCrO_2 est lié à son faible coût, à sa grande stabilité chimique et à son impact sur l'environnement. Il a été synthétisé par voie humide dans le but d'augmenter la surface spécifique. Il a été caractérisé par différentes méthodes (DRX, réflectance diffuse, conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique, ATG-DTG, caractéristique intensité/potentiel et diagramme de Mott-Schottky).

Le potentiel de la bande plate V_{fb} caractéristique du matériau a permis de positionner la bande de conduction (BC) dans l'échelle électrochimique et de tracer le diagramme énergétique de $\text{CuCrO}_2/\text{Sol.}$, ce qui a permis de prédire la déposition des métaux M^{2+} et la réduction des nitrates dans l'eau à $pH \sim 7$. Le positionnement des bandes électroniques est indépendant du pH de la solution, cette propriété a été exploitée pour ajuster le niveau H_2O/H_2 par rapport à la bande de conduction conduisant ainsi à un dégagement spontané de l'hydrogène.

Plusieurs couples redox se situent dans la bande interdite, mais le couple le plus favorable correspond à la réduction des nitrates en N_2O_4 . Le dosage par torche à Plasma a montré que la concentration en NO_3^- diminue tandis que le pH augmente légèrement signifiant que NO_3^- se réduit en N_2O_4 avec production de OH^- .

Les ions métalliques ayant des potentiels redox E_{red}° moins négatif que le potentiel de la bande de conduction ont été déposés en présence de CuCrO_2 en suspension et sous irradiation lumineuse visible sans addition d'un capteur de trou pour éviter de polluer l'eau. L'argent n'a pas pu être photo déposé à cause de son potentiel redox plus élevé que la bande de valence confirme la prédiction faite à partir du diagramme énergétique.

Lorsque la durée de l'irradiation lumineuse dépasse 5 heures, les métaux qui ont précipité sont ré-oxydés par les trous, c'est pourquoi il faut limiter la durée de la réduction à sa valeur optimale et retirer le dépôt métallique de la solution par décantation.

En concurrence avec d'une part la réduction des nitrates et d'autre part avec la réduction des ions métalliques, les électrons photo-excités, réduisent l'eau en hydrogène.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode permettant le dosage des nitrates par voie indirecte à travers le cuivre (D.I.N.C.). Cette technique

est simple, moins coûteuse que les méthodes courantes et couvre une large gamme de concentrations. Les résultats donnés par cette méthode sont en bon accord avec celle des solutions cuivriques de concentrations nominales préparées. La courbe d'étalonnage montre une linéarité qui confirme la précision et la fiabilité de notre méthode de dosage.

A l'avenir, cette technique sera étendue à d'autres métaux et à la dégradation de certains polluants organiques en présence de photo-catalyseurs adéquats et d'hétérojonctions avec des semi-conducteurs à large gap.

8. TECHNIQUES DE DOSAGE

8.1. Dosage des nitrates par torche à plasma:

8.1.1. Définition du plasma [43] :

Un plasma correspond à un état particulier de la matière : c'est un gaz partiellement ionisé (contenant une certaine quantité d'électrons, d'ions, de molécules, et d'atomes), globalement neutres.

8.1.2. Formation du plasma à couplage inductif (ICP):

Le couplage est obtenu en générant un champ magnétique par passage d'un courant électrique à haute fréquence à travers une bobine qui entoure le haut du plasma.

Dans le bas de la torche une étincelle provoquée dans l'argon, entraîne l'arrachement de certains électrons aux atomes de ce gaz rare. Ces électrons passent à travers un champ magnétique où ils sont accélérés, provoquant de nombreuses collisions avec d'autres atomes d'argon, ce qui favorise de nouvelles ionisations. Par ces collisions en chaîne, l'argon est transformé en plasma (atome d'argon (Ar), électrons (e^-) et d'ions d'argon (Ar^+)), appelé plasma à couplage inductif.

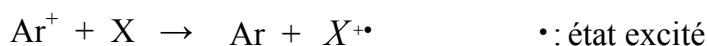
La torche à plasma sert à créer et à confiner la charge (ICP) à l'intérieur de l'induction tout en isolant électriquement le plasma de l'induction. La torche se compose de trois tubes concentriques en quartz, chacun parcouru par un courant d'argon. Dans le tube le plus interne (appelé injection), l'argon joue le rôle de vecteur de l'échantillon. Le tube intermédiaire (ou plasmagène) isole le plasma des spires de l'inducteur et véhicule le gaz plasmagène. Dans le tube extérieur (auxiliaire), le gaz auxiliaire donne la forme au plasma et isole les parois de l'extrémité de la torche.

L'argon est utilisé comme gaz plasmagène car son potentiel d'ionisation est l'un des plus élevés de tous les éléments (15,76 eV). De ce fait, tous les éléments possédant un degré d'ionisation plus faible seront ionisés lors de leur passage dans le plasma.

8.1.3. Emission de l'échantillon dans le plasma :

Au cours de son passage dans le plasma, l'échantillon va subir les étapes suivantes :

- **Nébulisation** : Les échantillons liquides sont nébulisés en un aérosol, de façon à être introduits dans l'ICP. L'échantillon d'aérosol (seulement 1 à 3 % de l'échantillon totale) est alors véhiculé vers le centre du plasma par l'argon du nébuliseur. Seuls les gouttelettes de diamètre inférieur à 10 μm peuvent atteindre le plasma. Un tri sur la qualité des gouttelettes est donc effectué à ce niveau par la chambre de nébulisation.
- **Désolvatation** : Le plasma élimine le solvant et transforme l'échantillon en particules de sels microscopiques.
- **Vaporisation** : Il s'agit de la décomposition de ces particules de sels en un gaz de molécules individuelles.
- **Dissociation** : Les molécules ainsi formées sont dissociées en atomes.
- **Excitation et ionisation** : L'ionisation se fait par la chaleur du plasma et par les chocs entre les atomes, les ions et les électrons du plasma. La formation des ions dans le plasma peut se résumer par les équations chimiques suivantes :



8.2. DOSAGE INDIRECT DES NITRATES A TRAVERS LE CUIVRE

Les méthodes de dosage des nitrates décrites dans la littérature font appel à des réactifs coûteux et utilisent du matériel sophistiqué [44], c'est pourquoi nous avons développé une nouvelle méthode originale de **Dosage Indirecte des Nitrates à travers le Cuivre (DINC)** selon le mode opératoire suivant :

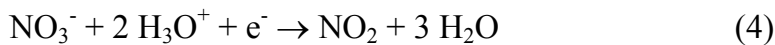
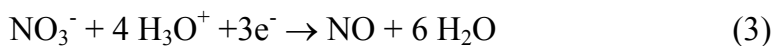
- Une solution contenant des nitrates (NO_3^-) de concentration donnée est mise en présence d'un excès de cuivre métallique (Cu^0) sous forme de poudre. L'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (98 %) déplace les nitrates en acide nitrique (HNO_3), selon la réaction suivante :



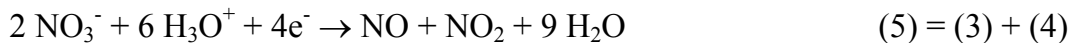
- L'acide nitrique formé oxyde le cuivre Cu^0 en Cu^{2+} ; ceci est confirmé par la couleur bleue que prend la solution.



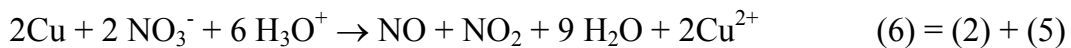
- Les nitrates (NO_3^-) sont alors réduits par les électrons formés lors de l'oxydation de cuivre avec émission de monoxyde d'azote (NO) et de dioxyde d'azote (NO_2) selon les réactions suivantes :



La somme de ces deux dernières réactions donne :



La réaction globale d'oxydoréduction s'écrit alors:



Donc les ions NO_3^- présents initialement dans l'eau oxydent le cuivre selon la réaction (6). La concentration des nitrates est déterminée par dosage des ions Cu^{2+} qui sont à la même concentration que celle des nitrates puisqu'ils réagissent mole à mole conformément à la réaction (6). En utilisant cette méthode, nous avons envisagé la possibilité de doser les nitrates à des concentrations allant de 10^{-4} à 0,75 M.

Les ions cuivriques sont alors dosés par différentes méthodes :

8.2.1. Dosage des nitrates par D.I.N.C. (Cu^{2+} dosé par potentiométrie):

La technique utilisant la potentiométrie consiste à mesurer, à courant constant, la différence de potentiel qui s'établit entre l'électrode de mesure en (*Pt*) et une électrode de référence (le plus souvent on utilise l'électrode au calomel saturé $E^\circ = 244 \text{ mV}_{/ENH}$ ou l'électrode Ag $E^\circ = 222 \text{ mV}_{/ENH}$, par référence à l'Electrode Normale à Hydrogène). Cette différence de potentiel est proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce déterminant le potentiel et elle est donnée par l'équation de Nernst :

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_i$$

Dans le cas d'une solution diluée, l'activité (a_i) de l'espèce déterminant le potentiel peut être assimilée à la concentration.

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log [Cu^{2+}] = E^\circ + 0,03 \log [Cu^{2+}]$$

E° est le potentiel standard

R est la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

$T = 298 \text{ K}$ la température absolue en Kelvin

n est le nombre de mole d'électrons libérés par l'oxydation d'une mole de cuivre

F est la constante de Faraday ($96487 \text{ Coulomb.mol}^{-1}$).

a_i est l'activité de l'espèce déterminant le potentiel.

La variation de la force électrochimique (E) entre la contre électrode (Pt) et l'électrode de référence (ECS), en fonction du volume V de réactif ajouté permet de déterminer le point équivalent du dosage. La courbe $E = f(V)$ est tracée en notant pour chaque volume ajouté la valeur correspondante du potentiel (E). Le point équivalent correspond alors au point d'inflexion de la courbe. Les ions Cu^{2+} à des concentrations nominales comprises entre 10^{-4} à $0,75 \text{ M}$ ont été dosés par potentiométrie. Les résultats de ce dosage sont indiqués dans le **tableau 1**.

Tableau 1 : Dosage de NO_3^- par la méthode *D.I.N.C.* (Cu^{2+} est dosé par potentiométrie)

$[NO_3^-] \times 10^3 \text{ }^\blacktriangle$	0,1	1,0	10,0	100,0	250,0	375,0	500,0	625,0	750,0
$[NO_3^-] \times 10^3 \text{ }^*$	/	0,8	8,8	110,0	280,0	375,0	500,0	594,0	720,0
Erreur (%)	/	20	12	10	12	0	0	5	4

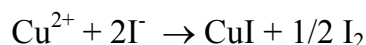
$^\blacktriangle [NO_3^-] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$: concentrations nominales de nitrates préparées à partir de KNO_3

$^* [NO_3^-] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$: par *DINC* (Le cuivre est ensuite dosé par potentiométrie).

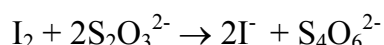
On constate qu'aux basses concentrations ($< 10^{-2} \text{ M}$) les résultats du dosage par potentiométrie ne sont pas précis car le millivoltmètre utilisé ne permet pas de mesurer les très faibles différences de potentiel. C'est pourquoi nous avons procédé au dosage par iodométrie où les résultats à faibles concentrations sont plus précis.

8.2.2. Dosage des nitrates par *D.I.N.C.* (Cu^{2+} dosé par iodométrie): [\[45\]](#)

Les ions cuivriques présents dans la solution sont totalement réduits par un excès d'iodure de potassium (*KI*) selon la réaction suivante :



L'iode (I_2) produite (coloration brune) est alors titré par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de concentration connue selon la réaction :



La fin de réaction est mise en évidence par la décoloration de la solution après l'ajout de l'amidon (indicateur coloré).

Tableau 2 : Dosage de NO_3^- par la méthode *D.I.N.C.* (Cu^{2+} est dosé par iodométrie)

$[\text{NO}_3^-] \times 10^3$ ▲	0,1	1,0	10,0	100,0	250,0	375,0	500,0	625,0	750,0
$[\text{NO}_3^-] \times 10^3$ *	0,1	0,9	11,0	90,0	270,0	375,0	550,0	562,5	650,0
Erreur (%)	0	10	10	10	8	0	10	10	13

▲ $[\text{NO}_3^-]$ (mol L^{-1}) : concentrations nominales de nitrates préparées à partir de KNO_3

* $[\text{NO}_3^-]$ (mol L^{-1}) : par *DINC* (Le cuivre est ensuite dosé par iodométrie).

8.2.3. Dosage des nitrates par *D.I.N.C.* (Cu^{2+} est dosé par colorimétrie):

La colorimétrie est une méthode qui consiste à mesurer l'absorbance de la lumière par une solution cuivrique à l'aide d'un colorimètre (UV-Visible) conformément à la loi établie par Beer et Lambert [46] dont le principe est le suivant :

Supposons qu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une épaisseur (l) d'une solution colorée. Soient (I_0) l'intensité du faisceau lumineux incident, (I) son intensité à la sortie et (C) la concentration de cette solution (Figure 1).

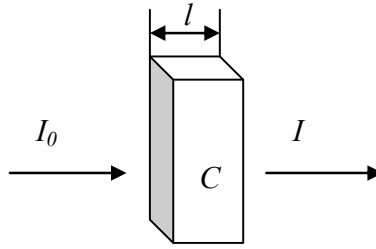


Fig. 1 : Loi de Beer Lambert

La transmission (T) est définie comme étant le rapport des deux intensités lumineuses : $T(\%) = 100 \frac{I}{I_0}$

L'absorbance (ou densité optique) (A) est le logarithme du rapport inverse de la transmission.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon l C . \text{ Cette loi est dite de Beer Lambert}$$

ε : constante de proportionnalité est appelée coefficient d'extinction.

l : épaisseur de la solution exprimée en centimètre

C : concentration exprimée en g L^{-1} .

ε : coefficient d'extinction spécifique en $\text{L g}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Si on exprime (C) en mol L^{-1} , ε est alors appelé coefficient d'extinction molaire en $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Les ions Cu^{2+} sont colorés en bleu et leur dosage peut se faire par spectrophotométrie. En solution aqueuse neutre, il forme le complexe : $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; $\lambda_{\text{max}} = 710 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\text{max}} = 909 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [47] et en solution ammoniacale, il se forme le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\text{max}} = 31 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [44]

Les valeurs de λ_{max} sont déduites de la figure 2 qui représente les spectres d'absorption des complexes $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ dans la gamme visible (200 nm – 800 nm).

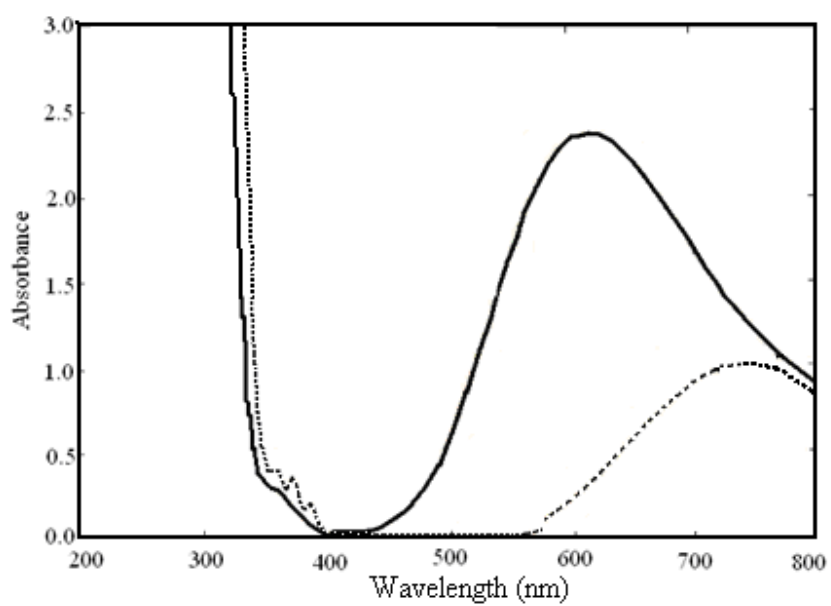


Fig. 2 : Spectre d'absorption des complexes $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

----- $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Conformément à la loi de Beer Lambert, la figure 3 représente la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration nominale de NO_3^- et $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

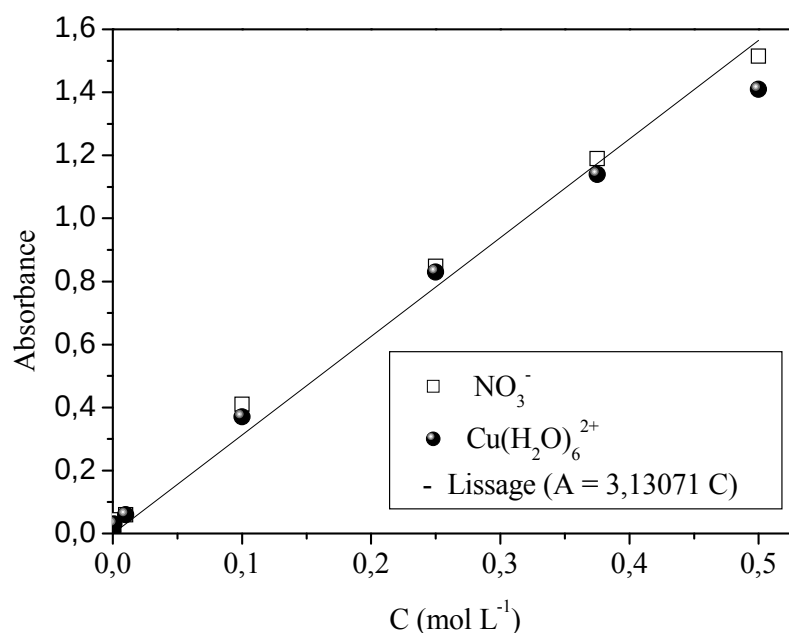


Fig. 3 : Absorbance des nitrates et $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en fonction de la concentration nominale en ions $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et en NO_3^- .

A faible concentration ($< 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) la mesure de l'absorbance de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ n'est pas possible car la coloration de la solution aqueuse devient indécélable, pour palier cette insuffisance, on ajoute de l'ammoniaque pour former un complexe cuivrique ammoniacal ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) de couleur plus vive que le complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ formé en milieu aqueux.

La figure 4 représente la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

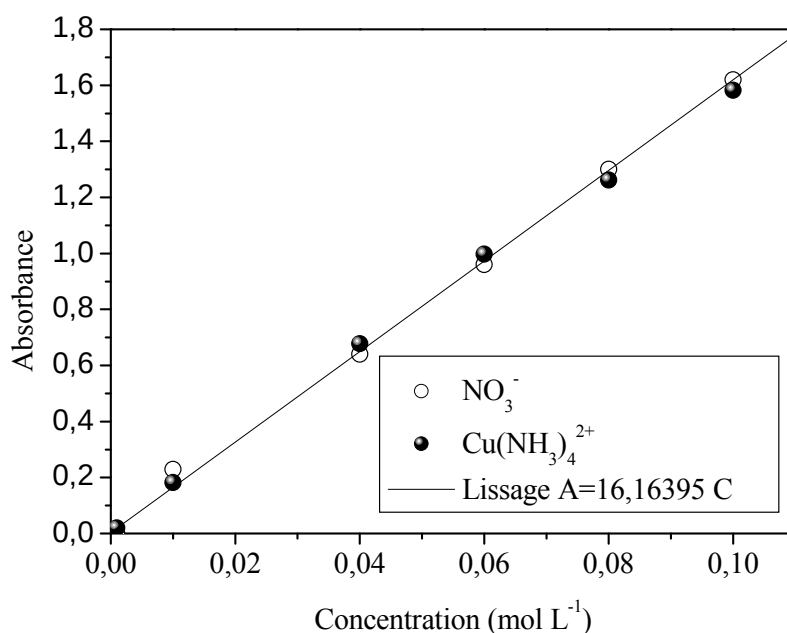


Fig. 4 : Absorbance en fonction de la concentration nominale en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et en NO_3^-

8.3. Validation de la méthode *D.I.N.C.* :

Cette méthode de dosage des nitrates par *D.I.N.C.* a été testée par rapport à des solutions cuivriques (Cu^{2+}) de concentrations nominales connues. Les résultats de ces tests sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment et montrent une précision acceptable dans la gamme de concentration envisagée.

Les ions cuivriques ont été alors dosés par différentes méthodes (potentiométrie, iodométrie et colorimétrie)

1.3.1. Dosage de Cu^{2+} par potentiométrie

Les ions Cu^{2+} à des concentrations nominales comprises entre 10^{-4} et 0,75 M ont été dosés par potentiométrie. Les résultats de ce dosage sont indiqués dans le **tableau 1**.

Tableau 3. Dosage de Cu^{2+} par potentiométrie

$[\text{Cu}^{2+}] \times 10^3 \blacktriangle$	0,1	1,0	10,0	100,0	250,0	375,0	500,0	625,0	750,0
---	-----	-----	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

$[Cu^{2+}] \times 10^3$ ★	/	/	/	100,0	280,0	356,0	575,0	685,0	750,0
Erreur (%)	/	/	/	0	12	5	15	9,6	0

▲ $[Cu^{2+}]$ (mol/L) Concentration nominale de Cu^{2+} .

★ $[Cu^{2+}]$ (mol/L) Concentrations du Cu^{2+} ; dosage par potentiométrie.

On constate qu'aux basses concentrations ($< 10^{-2}$ M) les résultats du dosage par potentiométrie ne sont pas précis car le millivoltmètre utilisé ne permet pas de mesurer les très faibles différences de potentiel. C'est pourquoi nous avons procédé au dosage par iodométrie où les résultats à faibles concentrations sont plus précis.

1.3.2. Dosage de Cu^{2+} par iodométrie

Les résultats du dosage de Cu^{2+} par iodométrie sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 4. Dosage de Cu^{2+} par iodométrie.

$[Cu^{2+}]$ ▲ $\times 10^3$	0,1	1,0	10,0	100,0	250,0	375,0	500,0	625,0	750,0
$[Cu^{2+}] \times 10^3$ ★	0,17	1,0	10,0	100,0	265,0	385,0	520,0	645,0	720,0
Erreur (%)	/	0	0	0	6	3	4	2	4

▲ $[Cu^{2+}]$ (mol/L) : Concentration nominales de Cu^{2+} .

★ $[Cu^{2+}]$ (mol/L) : Concentrations du Cu^{2+} ; dosage par iodométrie.

Bibliographie

- [1] Wesley W. Eckenfelder, Jr 1970 L'eau Dans L'introduction, Pollution, Traitement, Recherche de qualité. Edition Barnes and Noble, New York.
- [2] Meincy F., Stooff H. andf Kohlschutter H. 1977 *Les Eaux Résiduaires Industrielles. Deuxième Edition Masson.*
- [3] Poteous A. 2000 Dictionary of Environmental Science and Technology. Edition John Wiley & Ltd, England.
- [4] Jin R., Gao W., Chen G., Zeng H., Zhang F. (2004) Photocatalytic Reduction of Nitrate Ion in Drinking Water by Using metal-loaded $\text{MgTiO}_3\text{-TiO}_2$ composite semiconductor catalyst, J. Photochem. and photobio. 162, 585-590.
- [5] Saadi S., Bouguelia A., Trari, M. (2006) Photo Catalytic Hydrogen Evolution over CuCrO_2 , Sol. Energy 80, 272-280.
- [6] Rodier J. 1984 L'analyse de L'eau. 7^e Edition.
- [7] Schwedt G. 2001 Environmental Chemistry. Edition John Wiley & Ltd, England.
- [8] Vaillant J. R. 1974 Perfectionnement et Nouveautés pour l'Épuration des Eaux Résiduaires, eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. Edition Eyrolles, Paris.
- [9] Bantaux J. 1993 Introduction à l'Etude des Eaux Douces, eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson. Edition Cebedoc Sprl.
- [10] Degreymont 1978 Mémento Technique de L'eau. 8^e Edition, Lavoisier.
- [11] Bard A. J. et Faulkner L. 1983 Electrochimie, Principe, Méthode et Application. Edition Masson.
- [12] Stanley E., Manahan 2005 Environmental Chemistry. Edition CRC Press, U.S.A.
- [13] Richard W. Baker 2004 Membrane Technology and Application. Edition John Wiley & Sons Ltd, England
- [14] J.L.T. Pestana, A. Ré, A.J.A. Nogueira and A.M.V.M. (2007) Soares Effects of Cadmium and Zinc on the feeding behaviour of two freshwater crustaceans: *Atyaephyra desmarestii* (Decapoda) and *Echinogammarus meridionalis*

- (Amphipoda) J. Chemosphere, 68, 556-1562
- [15] Samuel D. F., Osman M. A. 1998 Chemistry of Water Treatment. Edition CRC Press LLC, U.S.A.
 - [16] Curtis A., Morton J., Balafa C., MacNeil S., David J. Gawkrödger, Nicholas D. Warren and Gareth S. (2007) Evans The effects of nickel and chromium on human keratinocytes: Differences in viability, cell associated metal and IL-1 α release J. Toxicology in Vitro, 21 809-819
 - [17] Gianguzza A., Pelizzetti E., Sammartano S. 2002 Chemistry of Marine Water and Sediments. Edition Springer, Germany.
 - [18] Dore M. 1989 Chimie des Oxydant de Traitement des Eaux. Edition Lavoisier, Paris.
 - [19] Duverneuil P., Fenouillet B. et Chaffot C. 1994 Récupération des Métaux dans les Déchets et Boues Issues des Traitements des Effluents. Edition Lavoisier.
 - [20] Lévesque L. 1977 Les Micropolluants Minéraux dans les Eaux Superficielles Continentales. Rapport N° 4 ; AFEE.
 - [21] Reeve R. 2002 Introduction to Environmental Analysis. Edition John Wiley & Sons Ltd, England.
 - [22] Kittel C. 1983 Physique de l'Etat Solide. 5^e Edition, Paris.
 - [23] Kaneko M., Okura L. 2002 Photocatalysis Science and Technology. Edition Springer, Japan.
 - [24] Dordor P., Marquestaut E., Salducci C. (1985) Rev. Phys. Appl., 20, 795.
 - [25] Doumerc J. P., Ammar A., Wichainchai A., Pouchard M., Hagenmuller P. (1986) Sur Quelques Nouveaux Composés de Structure de type Delafossites. J. Phys. Chem. Solids 48, 37-43.
 - [26] Wells A. F. 1975 Structural Inorganic Chemistry. Clarendon press, Oxford.
 - [27] Socrates G. 1980 Infrared Characteristic Group Frequencies. Edition John Wiley & Sons, Ltd
 - [28] Padmanaban N., Avasthi B. N. and Ghose J. (1989) Thermoelectric Power

- Measurements of $\text{CuCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ Solid Solution Spinel Oxides, *J. of Solid State Chemistry* **81**, 250-256.
- [29] Butler M. A. (1977) *J. Appl. Phys.* 48 1914.
- [30] Mott N. F. 1998 *Mott Insulator Transition*, second Edition Taylor et Francis, London
- [31] Nozik A. J. and Menning R. (1996) *J. Phys. Chem.* 100-13061.
- [32] Fabregat F., Germa S., Belmonte G., Bisquert J., Bogdanoff P., Zaban A. (2003) Mott-Schottky Analysis of Nanoporous Semiconductor Electrodes in Dielectric State Deposited on SnO_2 Conducting Substrates, *J. of The Electrochemical Society*, 150, 293-298
- [33] Saadi S. Thèse de Magistère U.S.T.H.B. (2005).
- [34] Benko F. A., Koffyberg F. P. (1986) Preparation and Opto-Electronic Properties of Semiconductor CuCrO_2 . *Mat. Res. Bull.* 21, 753-757.
- [35] Butler M. A., Ginley D. S. (1978) Prediction of Flatband Potentials Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology* 125
- [36] Trari M., Bouguelia A., Bessekhoud Y. (2006) *p*- Type CuYO_2 as Hydrogen Photocathode, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 90, 190-202.
- [37] Koriche N., Bouguelia A., Aider A., Trari M. (2005) Photocatalytic Hydrogen Evolution over Delafossite CuAlO_2 , *International J. of hydrogen Energy* 30, 693-699.
- [38] Koriche N., Bouguelia A., Trari M. (2006) Photocatalytic Hydrogen Production over New Oxide $\text{CuAlO}_{2,62}$, *International J. of Hydrogen Energy* 31, 1196-1203.
- [39] Brahimi R., Bessekhoud Y., Bouguelia A., Trari M. (2007) Visible Light Induced Hydrogen Evolution over The Heterosystem $\text{BiS}_3/\text{TiO}_2$, *J. Catalytic Today* 122, 62-65.
- [40] Younsi M., Aider A., Bouguelia A. and Trari M, (2005). Visible light induced hydrogen over CuFeO_2 via $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ oxidation. *J. Solar Energy* 78, 574-580.

- [41] Pourbaix M. (1963). Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthiers-Villards, Paris.
- [42] Bessekhoud Y., Trari M., Doumerc J. P. (2003) CuMnO₂, a Novel Hydrogen Photo evolution Catalyst, International J. of Hydrogen Energy 28, 43-48.
- [43] Ourisson G. 1994 Méthode d'Analyse Récentes.
- [44] Aleevex 1980 Analyse Qualitative. Edition Mason, Masco.
- [45] Vogel's 1978 Textbook of Quantitative Inorganique Analysis. Edition Longman, New York.
- [46] Charlot G. 1978 Dosage Adsorption Métriques des Eléments Minéraux.
- [47] Benko F. A. and Koffyberg. J. Phys. Solids, 45-57.