الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



FACULTÉ DES SCIENCES
Département des Sciences de la matière

Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)
En Chimie Des Matériaux

Option : **CHIMIE DES MATERIAUX**

THEME

DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX PHOTOCATALYTIQUES ECO-CONÇUS POUR LA DEGRADATION DE POLLUANTS ORGANIQUES EN MILIEU AQUEUX

Présenté Par : BEN AISSA ABDELHAK Encadré Par : TAHRAOUI Hichem

Date de soutenance : 01 / 06 / 2026

Jury de Soutenance

Président :	**BELHADJ Abdelmouneïm**	**Pr**	**Université de Médéa**
Encadreur :	**TAHRAOUI Hichem**	**Dr**	**Université de Médéa**
Examinateur :	**LAIDI Maamar**	**Pr**	**Université de Médéa**

Promotion : 2025 /2026

Remerciement

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de ce mémoire.

Nous remercions, en premier lieu, Allah le Tout-Puissant, de nous avoir accordé la santé, la volonté et le courage nécessaires pour mener à bien ce projet de recherche.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à notre directeur de mémoire, Monsieur **Tahraoui Hicham**, pour son encadrement rigoureux, sa disponibilité, ses précieux conseils ainsi que son soutien scientifique constant tout au long de la réalisation de ce travail. Ses orientations et son expertise ont constitué une aide précieuse dans l'aboutissement de cette étude.

Nous exprimons également notre profonde reconnaissance au Président du jury, Monsieur **BELHADJ Abdelmouneïm**, pour l'honneur qu'il nous fait en présidant ce jury et pour l'intérêt porté à notre travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Maamar Laidi**, examinateur, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire ainsi que pour ses remarques constructives et ses appréciations enrichissantes.

Nous remercions chaleureusement l'ensemble des enseignants du Département des Sciences de la Matière de l'Université Yahia Farès de Médéa, pour la qualité de la formation dispensée tout au long de notre parcours universitaire en Master Chimie des Matériaux.

Enfin, nous adressons nos pensées reconnaissantes à nos familles, nos proches et toutes les personnes qui nous ont soutenus moralement et encouragés durant l'accomplissement de ce travail.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours académique, dont le sacrifice, l'amour et les encouragements incessants ont été ma plus grande force. Aucun mot ne saurait exprimer la profondeur de ma gratitude et de mon affection.

À mon frère **Ramzi** et **Tarek**, ainsi qu'à ma sœur **Ahlem**, pour leur soutien, leur affection et leur présence à mes côtés.

À mon cousin **Abdenour Tadjerouni**.

À mes amis : **Ayoub Fekhar**, **Karim Tasiste**, **Limam Dahmade**, **Hadile Chambet Hezerdja**, **Yesmine, Maamri, Khawla Ghardaoui, Bouchaaba Ikhlas** et **Mebarki Aicha** pour les moments de partage, de soutien et d'encouragement.

Aux ingénieurs de laboratoire : **Euldji Fouzia** et **Hadja Salsalbil**, pour leur aide et leurs précieux conseils.

À tous mes amis et camarades de promotion, avec qui j'ai partagé les moments de labeur et de joie durant ces années d'études.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.





Sommaire

REMERCIEMENTS 2
DÉDICACES 3
LISTE DES FIGURES 6
LISTE DES TABLEAUX 10
TABLEAU DES TERMES SCIENTIFIQUES 12
RESUME 13
Introduction Générale 15
Chapitre I : Étude Bibliographique 17
Partie I. Généralités Sur La Pollution De L'eau 17
1.1 Pollution Des Ressources Hydriques 17
1.2 Sources Des Polluants Dangereux Et Leurs Voies D'acheminement 17
1.3 Type Des Contaminants Organiques Dangereux 18
1.3.1 Colorant 18
1.3.2 Présence Et Devenir Dans L'environnement Aquatique 19
1.4 Technologies D'élimination Des Colorants 19
1.4.1 Méthodes Classiques De Traitement Des Eaux Et Leurs Limites 22
Partie II Procédés Avancés d'Oxydation (AOPs) 23
2.1 La Photocatalyse 24
2.1.1 Photocatalyse Homogène (Système H_2O_2/Fe^{2+}/Uv – Procédé Photo-Fenton) 24
2.1.2photocatalyse Hétérogène (SC/UV) 25
2.1.3 Génération Des Espèces Réactives (Ros) 26
2.1.4 Paramètres Influençant La Photodégradation 27
2.2 Photocatalyseurs Semi-Conducteurs 28
2.2.1 Définition d'un semi-conducteur (SC) 28
2.2.2 Classe Des Matériaux 29
2.2.3 Propriétés Et Applications Du g-C_3N_4 30
2.2.4 Propriétés Et Applications Du V_2O_5 32
2.3 Mécanisme d'application des semi-conducteurs dans la photocatalyse 35
2.5 Conclusion 37
Chapitre II : Matériels Et Méthodes 38
Introduction 38
2.1 Réactifs, Matériaux Et Equipements 38
2.2 Méthode De Synthèse 40
2.2.1 Synthèse Des Nanostructures De V_2O_5 40
2.2.2 Synthèse Du g-C_3N_4 Par Calcination De L'urée 41

2.2.3 Préparation Des Composites g-C_3N_4–V_2O_5 42
2.3 Méthodes De Caractérisation 43
2.3.1 Diffraction Des Rayons X (DRX) 43
2.3.2 Spectroscopie Infrarouge À Transformée de Fourier(FTIR) 45
2.3.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 46
2.3.4 L'analyse UV (Spectroscopie UV-Visible) Et L'énergie De Gap (Bande Interdite) 48
2.4 Étude Photocatalytique 49
2.4.1 Dégradation Du Bleu De Méthylène 49
2.4.2 Préparation Des Solutions Etalons Du Bleu De Méthylène 50
2.4.3 Le Réacteur Photocatalytique Solaire Simulé (R.P.S.S) 51
2.4.4 Test Photolyse 53
2.4.5 Effet Des Paramètres Opérationnels 54
2.5 Conclusion 56
Chapitre III : Résultats Et Discussion 57
Introduction 57
3.1 La Courbe d'étalonnage du bleu méthylène 58
3.2 Caractérisation Des Matériaux Synthétisés 59
3.2.1 Analyse Par Spectroscopie Infrarouge (FTIR) Du Composite g-C_3N_4/V_2O_5 59
3.2.2 Analyse Par Diffraction Des Rayons X (DRX) Du Composite g-C3N4/V_2O_5 ... 60
3.2.3 Analyse Par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) Du Composite g-C3N4/V_2O_5 61
3.2.4Analyse Par UV (Spectroscopie UV-Visible) Et L'énergie De Gap (Bande Interdite) 62
3.3 Résultats Photocatalytiques 63
3.3.1 Activité Photocatalytique Des Matériaux g-C3N4/V_2O_5 63
3.3.2 Effet Du Ph De La Solution Sur La Dégradation Photocatalytique Du Bleu Méthylène 67
3.3.3 Effet De La Masse Initiale Du Composite 2% g-C3N4/V_2O_5 72
3.3.4 Effet De La Concentration Initiale Du Bleu Méthylène 76
3.3.5 Étude Du Phénomène De Charge/Décharge Du Composite g-C3N4/V_2O_5 Et Son Effet Sur La Dégradation Du Bleu Méthylène 81
3.4. Conclusion 87
Conclusion Générale Et Perspectives 89
Références Bibliographiques 90

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I.1 : Mécanisme Général de la Photocatalyse Homogène sous Irradiation Lumineuse

Figure I.2 : Mécanisme général de la photocatalyse hétérogène

Figure I.3 : Orbitales moléculaires π* de O_2, $^1O_2$, $\bullet O_2^-$ et O_2^{2-}, ainsi que la relation entre le radical superoxyde ($\bullet O_2^-$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Figure I.4 : Formation des paires électrons-trous et leur piégeage

Figure I.5 : Illustration des configurations électronique l'atome, de la molécule et du matériau solide

Figure I.6 : Schémas énergétiques représentant les trois types de matériaux, à savoir a) Métal, b) Semi-conducteur et c) Isolant

Figure I.7 : Dispersion de nanoparticules dans une matrice polymère

Chapitre II :

Figure II.1 : Équipements utilisés

Figure II.2 : Les appareils utilisés

Figure II.3 : Poudre de V_2O_5

Figure II.4: Poudre de g-C_3N_4

Figure II.5 : Poudre de g-C3N4/V_2O_5

Figure II.6 : Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon.

Figure II.7 : Diffraction Des Rayons X (XRD)

Figure II.8 : Schéma d'un spectromètre FT-IR

Figure II.9 : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

Figure II.10 : Schéma d'un Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Figure II.11 : Microscope Electronique A Balayage (MEB)

Figure II.12 : Schéma d'un L'analyse UV et l'énergie de gap

Figure II.13 : Spectroscopie UV-Visible

Figure II.14 : Préparation des solutions étalons du bleu de méthylène

Figure II.15 : les composants de montage

Figure II.16 : Le Réacteur Photocatalytique Solaire Simulé (R.P.S.S)

Figure II.17 : Montage expérimental de photo-dégradation

Chapitre III :

Figure III.1 : La Courbe d'étalonnage de ce colorant présente une excellente corrélation à la longueur d'onde caractéristique, avec un coefficient de corrélation égal à $\mathbf{R^2 = 0{,}99544}$. On peut donc conclure que le domaine de concentrations étudié respecte les conditions de linéarité imposées par la **loi de Beer–Lambert**, confirmant ainsi la validité de la méthode spectrophotométrique utilisée pour la détermination quantitative du bleu de méthylène.

Figure III.2 : Analyse FTIR comparative des matériaux synthétisés mettant en évidence les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels et des liaisons chimiques présentes dans les échantillons.

Figure III.3 : Diffractogramme DRX comparatifs du g-C_3N_4 pur et du composite V_2O_5/g-C_3N_4 mettant en évidence la structure cristalline et l'influence de l'incorporation de V_2O_5 sur les propriétés structurales du matériau.

Figure III.4 : Images MEB de la morphologie et de la microstructure du g-C_3N_4 pur et du composite 2 % V_2O_5/g-C_3N_4 à différents grossissements.

Figure III.5 : Évolution de l'énergie de bande interdite du g-C_3N_4 après incorporation de V_2O_5.

Figure III.6 : Influence du dopage en V_2O_5 (0,5–4 %) sur la photodégradation d'un colorant (C_0 = 10 ppm, m = 100 mg, V = 100 mL, pH libre) sous lumière visible, en comparaison avec g-C_3N_4 et V_2O_5 purs. (a) Cinétique d'adsorption et de photodégradation ; (b) Modélisation du pseudo-premier ordre et constantes de vitesse K

Figure III.7 : Constantes de vitesse apparentes K (min^{-1}) et coefficients R^2 pour la photodégradation d'un colorant par g-C_3N_4, V_2O_5 et x% V_2O_5/g-C_3N_4 (x = 0,5–4 %) sous

lumière visible (C_0 = 10 ppm, m = 100 mg, V = 100 mL, pH libre). Le composite 2 % présente l'activité optimale (K = 0,02319 min^{-1}, R^2 = 0,953).

Figure III.8 : Effet du pH (3–11) sur la photodégradation d'un colorant : (gauche) cinétique d'adsorption et de photocatalyse ; (droite) modélisation pseudo-premier ordre et constantes K. Le pH = 11 donne la vitesse la plus élevée (K = 0,03261 min^{-1}), indiquant une nette amélioration en milieu fortement basique (C_0 = 10 ppm, m = 100 mg, V = 100 mL).

Figure III.9 : Constante de vitesse K (min^{-1}) et coefficients R^2 en fonction du pH (3–11) pour la photodégradation d'un colorant sous lumière visible. Le pH = 11 donne la valeur la plus élevée (K = 0,03261 min^{-1}), démontrant que la cinétique de dégradation augmente avec le pH et que le milieu basique est optimal (C_0 = 10 ppm, m = 100 mg, V = 100 mL).

Figure III.10 : Influence de la masse du catalyseur 2 % V_2O_5/g-C_3N_4 (50–200 mg) sur la photodégradation d'un colorant (C_0 = 10 ppm, pH = 11, V = 100 mL) : (a) cinétique d'adsorption et de photocatalyse ; (b) modélisation pseudo-premier ordre et constantes K.

Figure III.11 : Constantes de vitesse K (min^{-1}) et coefficients R^2 pour différentes masses de catalyseur 2 % V_2O_5/g-C_3N_4 (50–200 mg) lors de la photodégradation d'un colorant à pH = 11 (C_0 = 10 ppm, V = 100 mL). La masse de 150 mg donne la valeur maximale de K = 0,06616 min^{-1} (R^2 = 0,965), correspondant à la condition optimale.

Figure III.12 : Influence de la concentration initiale en colorant (10–30 ppm) sur la photodégradation (m = 150 mg, V = 100 mL, pH = 11) : (a) cinétique d'adsorption et de photocatalyse ; (b) modélisation pseudo-premier ordre et constantes K.

Figure III.13 : Variation de la constante de vitesse K (min^{-1}) et des coefficients R^2 en fonction de la concentration initiale en colorant (10–30 ppm) pour la photodégradation (m = 150 mg, pH = 11, V = 100 mL). La plus haute valeur de K (0,03605 min^{-1}) est observée à 10 ppm, démontrant une cinétique de dégradation décroissante avec l'augmentation de la concentration initiale.

Figure III.14 : Influence du temps d'activation du photocatalyseur par irradiation (0–5 h) sur la dégradation en conditions obscurité : (gauche) cinétique d'adsorption/dégradation ; (droite) modélisation pseudo-premier ordre et constantes K. Une activation prolongée

jusqu'à 5 h augmente progressivement l'activité catalytique (Kmax = 0,00646 min^{-1}).

Figure III.15 : Variation de la constante de vitesse K (min^{-1}) et des coefficients R^2 en fonction du temps d'irrigation préalable du photocatalyseur (0–5 h) pour la dégradation en conditions obscurité (C_0 = 10 ppm, m = 150 mg, pH = 11, V = 100 mL). La valeur la plus élevée de K (0,00646 min^{-1}) est atteinte à 5 h, indiquant une activité photocatalytique croissante avec le temps d'activation.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

Tableau I. 1 Classification des colorants.

Tableau I. 2 : des exemples des applications des semiconducteurs dans la photocatalyse

Tableau I. 3 : Méthodes classiques de traitement des eaux et leurs limites

Tableau I. 4 : tableau des POA importants

Tableau I.5 : les propriétés physiques et électroniques de g-C_3N_4

Tableau I.6 : Tableau des performances photocatalytiques du g-C_3N_4

Tableau I.7 : les propriétés physiques et électroniques V_2O_5

Tableau I.8 : Principales applications du V_2O_5

Chapitre II :

Tableau II.1 : Préparation des solutions étalons

Chapitre III :

Tableau III.1 : Constantes cinétiques apparentes (k) et coefficients de détermination (R^2) pour la dégradation photocatalytique en fonction du taux de charge en V_2O_5 sur g-C_3N_4

Tableau III.2 : Effet du pH sur les constantes cinétiques apparentes (k), les coefficients de détermination (R^2), l'adsorption en phase sombre et la dégradation finale à 180 min selon le modèle de pseudo-premier ordre

Tableau III.3 : Influence de la masse du catalyseur sur les constantes cinétiques apparentes (k), les coefficients de détermination (R^2), l'adsorption en phase sombre et le temps de dégradation totale selon le modèle de pseudo-premier ordre

Tableau III.4 : Effet de la concentration initiale du colorant sur les constantes cinétiques apparentes (k), les coefficients de détermination (R^2), l'adsorption en phase sombre et le temps de dégradation totale selon le modèle de pseudo-premier ordre

Tableau III.5 : Synthèse de l'optimisation paramétrique séquentielle Evolution de la constante cinétique apparente (k) en fonction du dopage, du pH, de la masse du catalyseur

et de la concentration initiale du colorant

Tableau III.6 : Effet du temps de pré-irradiation du photocatalyseur sur les constantes cinétiques apparentes (K), les coefficients de détermination (R^2), l'élimination en conditions sombres et l'amélioration de l'activité catalytique selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Tableau III.7 : Comparaison mécanistique des propriétés catalytiques, des paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre (K, min^{-1}) et des performances d'élimination du colorant entre le catalyseur non irradié (0 h) et le catalyseur pré-irradié (5 h) en conditions sombres, illustrant l'impact du stockage de charges photogénérées sur la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) et l'efficacité de dégradation nocturne.

TABLEAU DES TERMES SCIENTIFIQUES

AOP / POA : Procédés d'Oxydation Avancée (*Advanced Oxidation Processes*).

BM : Bleu de Méthylène (*Methylene Blue*).

BV : Bande de Valence (*Valence Band (VB)*).

BC : Bande de Conduction (*Conduction Band (CB)*).

DRX / XRD : Diffraction des Rayons X (*X-Ray Diffraction*).

FTIR : Spectroscopie IR à Transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

MEB / SEM : Microscopie Électronique à Balayage (*Scanning Electron Microscopy*).

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance (*High Performance Liquid Chromatography*).

UV-Vis : Spectrophotométrie UV-Visible (*UV-Visible Spectrophotometry*).

g-C_3N_4 : Nitrure de Carbone Graphitique (*Graphitic Carbon Nitride*).

V_2O_5 : Pentoxyde de Vanadium (*Vanadium Pentoxide*).

TiO_2 : Dioxyde de Titane (*Titanium Dioxide*).

NH_4VO_3 : Métavanadate d'Ammonium (*Ammonium Metavanadate*).

ROS / ERO : Espèces Réactives de l'Oxygène (*Reactive Oxygen Species*).

•OH : Radical Hydroxyle (*Hydroxyl Radical*).

$O_2^{\bullet -}$: Radical Superoxyde (*Superoxide Radical Anion*).

H_2O_2 : Peroxyde d'Hydrogène (*Hydrogen Peroxide*).

Eg : Énergie de bande interdite (Gap) (*Energy Band Gap*).

SC : Semi-Conducteur (*Semiconductor*).

PCN : Point de Charge Nulle (*Point of Zero Charge*).

e^-/h^+ : Paire Électron-Trou (*Electron-Hole Pair*).

Hétérojonction : Hétérojonction de type II (*Type II Heterojunction*).

RPSS : Réacteur Photocatalytique Solaire Simulé (*Simulated Solar Photocatalytic Reactor*).

L-H : Modèle de Langmuir-Hinshelwood (*Langmuir-Hinshelwood Model*).

K (min^{-1}) : Constante de vitesse apparente (*Apparent Rate Constant*).

R^2 : Coefficient de Détermination (*Coefficient of Determination*).

ppm / $mg \cdot L^{-1}$: Parties par million (*Parts per Million*).

ng/L – µg/L : Nanogrammes / Microgrammes par litre (*Nanograms / Micrograms per liter*).

COT / TOC : Carbone Organique Total (*Total Organic Carbon*).

C_t/C_0 : Rapport de concentration normalisé (*Normalized concentration ratio*).

pKa : Constante d'acidité (*Acid Dissociation Constant*).

eV : Électron-Volt (*Electron Volt*).

λ_{max} : Longueur d'onde maximale d'absorption (*Maximum absorption wavelength*).

Beer-Lambert : Loi de Beer-Lambert (*Beer-Lambert Law*).

RESUME

La contamination des ressources hydriques par les polluants organiques, notamment les colorants textiles, constitue l'un des défis environnementaux majeurs de notre époque. Dans ce contexte, le présent travail s'inscrit dans une démarche de développement de matériaux photocatalytiques éco-conçus, capables de dégrader efficacement ces polluants en milieu aqueux sous irradiation lumineuse visible. L'objectif principal de cette étude est la synthèse et la caractérisation de composites g-C_3N_4/V_2O_5 à différents taux de dopage (0,5 ; 1 ; 2 et 4 % en V_2O_5), et l'évaluation de leur activité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) comme colorant modèle. Le nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4) a été synthétisé par calcination de l'urée, tandis que les nanostructures de V_2O_5 ont été élaborées par une voie chimique contrôlée. La caractérisation par DRX, FTIR et MEB a confirmé la formation effective des composites et mis en évidence les interactions interfaciales entre les deux phases. Les tests photocatalytiques, réalisés sous irradiation solaire simulée, ont montré que le composite 2% g-C_3N_4/V_2O_5 présente les meilleures performances, avec une constante de vitesse apparente K = 0,02319 min^{-1}, soit 26,7 fois supérieure à celle du g-C_3N_4 seul. Cette amélioration est attribuée à la formation d'une hétérojonction de type II favorisant la séparation des charges photogénérées. L'optimisation des paramètres opérationnels a permis de déterminer les conditions optimales pH = 11, masse du catalyseur = 150 mg, concentration initiale = 10 ppm. Par ailleurs, une étude originale du phénomène de charge/décharge photocatalytique a révélé que le composite peut maintenir une activité catalytique en conditions d'obscurité après pré-irradiation, ouvrant des perspectives prometteuses pour le traitement des eaux de nuit.

Mots-clés : Photocatalyse, g-C_3N_4, V_2O_5, Composite, Hétérojonction, Bleu de méthylène, Dégradation, Polluants organiques, Traitement des eaux.

Abstract

The contamination of water resources by organic pollutants, particularly textile dyes, represents one of the major environmental challenges of our time. In this context, the present work focuses on the development of eco-designed photocatalytic materials capable of efficiently degrading these pollutants in aqueous medium under visible light irradiation. g-C_3N_4/V_2O_5 composites were synthesized at various doping rates (0.5, 1, 2 and 4 wt% V_2O_5) and characterized by XRD, FTIR and SEM. Photocatalytic tests for methylene blue degradation under simulated solar irradiation showed that the 2% g-C_3N_4/V_2O_5 composite achieved the best performance, with an apparent rate constant K = 0.02319 min^{-1}, 26.7 times higher than pure g-C_3N_4. Optimal operating conditions were determined as pH = 11, catalyst mass = 150 mg, and initial concentration = 10 ppm. A charge/discharge study further demonstrated the potential of this material for dark-condition photocatalytic activity.

Keywords Photocatalysis, g-C_3N_4, V_2O_5, Composite, Heterojunction, Methylene blue, Degradation, Organic pollutants, Water treatment.

ملخص

يُعدّ تلوث الموارد المائية بالملوثات العضوية، ولا سيما الأصباغ النسيجية، من أبرز التحديات البيئية في الوقت الراهن. وفي هذا الإطار، يهدف هذا العمل إلى تطوير مواد فوتوكاتاليزية مصممة بطريقة صديقة للبيئة وقادرة على إزالة هذه الملوثات بكفاءة عالية في الوسط المائي تحت تأثير الضوء المرئي. تم تحضير متراكبات-g C_3N_4/V_2O_5 بنسب تحميل مختلفة من أكسيد الفاناديوم الخماسي بلغت 0.5 و1 و2 و4 % وزنيًا، وتم توصيفها باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية(XRD) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(FTIR) ، والمجهر الإلكتروني الماسح .(SEM) وأظهرت اختبارات النشاط الفوتوكاتاليزي لتحلل صبغة أزرق الميثيلين تحت إشعاع شمسي محاكى أن المتراكب 2 g-C_3N_4/V_2O_5 % حقق أفضل أداء، حيث بلغت قيمة ثابت السرعة الظاهري K = 0.02319 دقيقة$^{-1}$، وهي قيمة تفوق أداء g-C_3N_4 النقي بحوالي 26.7 مرة. كما تم تحديد أفضل الظروف التشغيلية عند pH = 11 ، وكتلة محفز قدرها 150mg ، وتركيز ابتدائي للصبغة يساوي 10 .ppm وأكدت دراسة الشحن والتفريغ (Charge/Discharge) أن هذا المتراكب يمتلك قدرة واعدة على مواصلة إزالة الملوثات حتى في ظروف الظلام، مما يعزز إمكانياته التطبيقية في مجال معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية التحفيز الضوئي، g-C_3N_4، V_2O_5، متراكب، وصلة غير متجانسة، أزرق الميثيلين، التحلل، الملوثات العضوية، معالجة المياه

Introduction Générale

L'eau est une ressource vitale indispensable à la survie de tout être vivant. Cependant, l'essor industriel, l'urbanisation accélérée et le développement agricole intensif ont profondément altéré la qualité de cette ressource, menaçant ainsi les équilibres écosystémiques et la santé publique. Parmi les polluants les plus préoccupants figurent les colorants organiques synthétiques issus de l'industrie textile, dont les rejets non traités dans les milieux aquatiques représentent un danger considérable en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur résistance aux procédés de traitement conventionnels. Face à cette problématique environnementale croissante, les procédés d'oxydation avancée (POA), et en particulier la photocatalyse hétérogène, se sont imposés comme des solutions prometteuses pour la dégradation efficace et complète des polluants organiques récalcitrants. Ces procédés reposent sur la génération in situ d'espèces réactives de l'oxygène (ERO), dont les radicaux hydroxyles (•OH), capables de minéraliser les contaminants en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux inoffensifs.

Le développement de photocatalyseurs actifs sous lumière visible constitue un axe stratégique majeur de la recherche actuelle, dans la perspective d'exploiter efficacement l'énergie solaire. Dans ce cadre, le nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4) s'est révélé être un matériau de choix en raison de sa bande interdite étroite (≈ 2,7 eV), de sa stabilité chimique, de son faible coût et de sa facilité de synthèse à partir de précurseurs azotés abondants tels que l'urée. Toutefois, la rapidité de recombinaison des paires électron-trou photogénérées limite significativement ses performances intrinsèques.

L'association du g-C_3N_4 avec le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), un semi-conducteur à bande interdite modulable, permet la formation d'une hétérojonction de type II favorisant la séparation spatiale des charges et l'amélioration substantielle de l'activité photocatalytique. Cette approche composite s'inscrit parfaitement dans une démarche d'éco-conception, visant à développer des matériaux performants, durables et respectueux de l'environnement.

C'est dans cette perspective que s'inscrit le présent mémoire, dont l'objectif principal est la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances photocatalytiques de composites g-C_3N_4/V_2O_5 pour la dégradation du bleu de méthylène en milieu aqueux. Ce travail est organisé en trois chapitres

Le **premier chapitre** présente une revue bibliographique approfondie sur la pollution des eaux par les colorants, les procédés d'oxydation avancée, les mécanismes de la photocatalyse et les propriétés des matériaux utilisés.

Le **deuxième chapitre** décrit les méthodes de synthèse des matériaux, les techniques de caractérisation employées et le protocole expérimental mis en œuvre pour les tests photocatalytiques.

Le **troisième chapitre** est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus, incluant la caractérisation des matériaux et l'optimisation des paramètres opérationnels de la dégradation photocatalytique.

Le mémoire se conclut par une synthèse des principaux résultats et des perspectives de recherche envisagées.

Chapitre I :

Étude Bibliographique

Chapitre I : Étude Bibliographique

Partie I. Généralités Sur La Pollution De L'eau

1.1 Pollution Des Ressources Hydriques

Introduction

La qualité de l'eau est essentielle à la santé de toutes les espèces vivantes de la planète dans le monde, l'augmentation constante de la population mondiale, ainsi que l'industrie manufacturière, l'urbanisme et l'agriculture chimiquement améliorée qui y sont associés, ont pour effet de réduire la qualité des eaux [1]

De nombreux produits chimiques potentiellement dangereux sont utilisés, transférés et traités quotidiennement dans diverses circonstances allant de l'usage domestique au processus de fabrication et au cours de ces activités opérationnelles, des déversements ou d'autres circonstances anormales peuvent se produire, entraînant des rejets de polluants et la contamination des eaux de surface ou souterraines par des voies explicites ou [1]

La grande difficulté pour protéger l'environnement est donc d'évaluer l'impact réel que peuvent avoir les nombreuses substances qui ont été fabriquées pour améliorer notre confort de vie.[2]

1.2 Sources Des Polluants Dangereux Et Leurs Voies D'acheminement

La production des contaminants et leur impact sur l'environnement dépendent fortement de leur utilisation et de leur élimination. Ces contaminants peuvent principalement être produits sur le terrain, c'est-à-dire dans les stations d'épuration des eaux usées, dans le sol, dans les déchets des centres médicaux, dans le fumier, dans les matières premières mal traitées, chez les animaux et le personnel d'élevage, et dans les industries. Les stations d'épuration municipales sont la principale source de contaminants pharmaceutiques, car elles sont conçues pour éliminer les substances facilement biodégradables que sont l'azote, le carbone et le phosphore facilement biodégradables, les composés azotés, carbonés et phosphorés présents dans les eaux usées [1]

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile `comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du Procédé industriel de [3] et de soins personnels (PPCP) sont des contaminants émergents détectés dans le monde entier dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau

potable et les eaux usées traitées, avec des concentrations allant de ng L^{-1} à mg L^{-1}. Plus de 25 % des cours d'eau mondiaux sont contaminés par des produits pharmaceutiques tels que la carbamazépine, la metformine et la caféine, plus de 50 % des PPCP détectés dépassant les seuils de risque [4]

1.3 Type Des Contaminants Organiques Dangereux

1.3.1 Colorant

En raison de l'augmentation significative du nombre et de la diversité des colorants, leur classification est devenue indispensable. Celle-ci repose principalement sur leur structure chimique. Ainsi, les colorants textiles peuvent être regroupés selon leurs principaux groupes fonctionnels, notamment anthraquinone, phtalocyanine, azo, indigo, soufre, nitroso et nitro.[6]

Une autre classification repose sur leur mode d'application à l'échelle industrielle, en fonction des procédés utilisés pour leur fixation sur les fibres textiles.

Les colorants sont classés en différentes catégories, notamment les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants dispersés, les colorants acides, les colorants basiques et les colorants réactifs.[5]

La classification détaillée de ces colorants est présentée dans le tableau correspondant.

Tableau I. 1 Classification des colorants.[6]

Type de colorant	Base de classification	Nature / Exemple
Colorants naturels	Végétaux	Noir intense
	Animaux	Violet tyrien
	Minéraux	Bleu de Prusse
Colorants synthétiques	Basée sur l'application	Acide, basique, réactive, sulfure, direct
	Basée sur le chromophore	Anthraquinone, phtalocyanine, azo, indigo, soufre, nitroso, nitro

1.3.2 Présence Et Devenir Dans L'environnement Aquatique

À l'heure actuelle, les données disponibles concernant la présence de colorants organiques synthétiques dans les milieux environnementaux, tels que l'eau, le sol et les écosystèmes, demeurent limitées. Cependant, des colorants ont été détectés dans divers échantillons naturels, notamment dans les eaux de surface (étangs et rivières)، les eaux usées, l'eau potable, ainsi que dans les sols particulaires, les sédiments et les poissons sauvages.[6]

La présence de divers colorants organiques synthétiques dans les masses d'eau doit faire l'objet d'une réglementation stricte en raison de leur toxicité potentielle et de leurs effets pharmacologiques [8].

Le risque associé à ces colorants, notamment leur impact sur les organismes aquatiques, doit être rigoureusement évalué. En effet, leur accumulation dans les écosystèmes aquatiques peut représenter une menace pour la santé humaine et animale, en particulier pour les consommateurs situés aux niveaux trophiques supérieurs [9].

1.4 Technologies D'élimination Des Colorants

La contamination par les colorants textiles a été prise en charge par diverses approches, principalement physiques, chimiques, biologiques et acoustiques. Ces méthodes visent essentiellement à extraire et/ou à éliminer les colorants présents dans l'eau.[10]

Récemment, les procédés d'oxydation avancée ont suscité un intérêt croissant pour le traitement des eaux contaminées par les colorants, en raison de leurs nombreux avantages ils sont respectueux de l'environnement,[11] relativement économiques et efficaces pour la dégradation des différentes substances colorées ainsi que des polluants organiques solubles contenus dans les eaux usées.

Les procédés chimiques d'élimination des colorants, bien qu'ils présentent une efficacité élevée, ne sont pas toujours adaptés aux traitements des effluents en raison des effets secondaires potentiellement dangereux qu'ils peuvent [12] engendrer. Parmi les alternatives les plus performantes figurent la dégradation enzymatique et l'élimination des colorants par adsorption, reconnues comme deux des méthodes les plus efficaces pour le traitement des colorants.[11], La photocatalyse constitue une technique d'oxydation avancée qui se déroule principalement sous l'action d'une source lumineuse et en présence de matériaux photocatalytiques adaptés[13], L'activité photocatalytique des matériaux est principalement régie par la largeur de leur bande interdite, leur surface spécifique, ainsi que

par la capacité à générer des paires électron-trou, ces facteurs étant essentiels à la dégradation des colorants présents dans l'eau. Il a été démontré que la surface spécifique joue un rôle déterminant dans ce processus son augmentation favorise une adsorption plus importante des molécules de colorant à la surface du photocatalyseur, ce qui améliore significativement ses performances catalytiques [11].

Actuellement, l'élimination des contaminants présents dans les eaux usées revêt une importance cruciale en raison des effets toxiques des colorants sur la santé publique, ainsi que sur la faune et la flore. Dans ce contexte, les aérogels à base de carbone, tels que ceux dérivés du Graphene et de l'oxyde de Graphene, suscitent un intérêt croissant auprès des chercheurs en raison de leur efficacité avérée pour l'élimination des colorants [15, 16].

L'étude de la décontamination des eaux usées par des matériaux semi-conducteurs fait l'objet d'une attention particulière, notamment à travers l'utilisation de spinelles de type AB_2O_4, d'oxydes métalliques (tels que TiO_2, ZnO, CuO et NiO) ainsi que de Nanocomposites. Le tableau 2 présente un aperçu des techniques récentes employées pour l'élimination des colorants, accompagné des pourcentages d'élimination correspondants.[19]

Tableau I. 2 : des exemples des applications des semiconducteurs dans la photocatalyse [17]

Colorants Contaminants	Matériau	Concentration initiale (mg/L)	Méthode de traitement	Technique de détection	%Élimination / Capacité d'adsorption	Référence
Basic Yellow 28	SW PMMA	40	Adsorption	Spectrophotomètre UV-Vis	222,22 mg/g	[17]
Rouge Maxilon	ZnO	25	Adsorption / Photocatalyse	Spectrophotomètre UV-Vis	175 mg/g et 99 %	[18]
Rouge Basique 46	$CuAl_2O_4$	10	Photocatalyse	Spectrophotomètre UV-Vis	93 %	[19]
Sudan I	Sn–doped CeO_2/Fe_2O_3 dopé	10	Photocatalyse	HPLC / PDA	95 %	[20]
Bleu de méthylène	$NiO–Bi_2O_3$	20	Photocatalyse	HPLC / UV-Vis	95 %	[21]

1.4.1 Méthodes Classiques De Traitement Des Eaux Et Leurs Limites

Les méthodes classiques de traitement des eaux reposent principalement sur une succession d'opérations physico-chimiques et biologiques, notamment le prétraitement, la coagulation-floculation, la décantation, la filtration et la désinfection. Ces procédés constituent la base de la plupart des filières conventionnelles de potabilisation et d'épuration, car ils permettent d'éliminer efficacement les matières en suspension, une partie de la matière organique et les micro-organismes pathogènes.[22]

Cependant, ces techniques présentent plusieurs limites. Leur efficacité demeure faible à l'égard des contaminants dissous, des micropolluants organiques, de certains métaux et des résidus pharmaceutiques. En outre, elles génèrent des boues dont le traitement et l'élimination augmentent les coûts d'exploitation, tandis que l'usage de réactifs chimiques peut entraîner la formation de sous-produits indésirables.[23]

Par ailleurs, les performances de ces procédés varient en fonction de la qualité de l'eau brute, ce qui les rend sensibles aux fluctuations de turbidité, de pH et de charge polluante. Ainsi, bien que les méthodes classiques demeurent indispensables dans le traitement des eaux, elles apparaissent insuffisantes lorsqu'il s'agit de répondre aux exigences actuelles de dépollution avancée et de maîtrise des contaminants émergents [19]

Tableau I. 3 : Méthodes classiques de traitement des eaux et leurs limites[24]

Méthode classique	Principe	Limites principales
Prétraitement	Retrait des gros déchets, sables et flottants.	Ne traite pas les polluants dissous.
Coagulation-floculation	Agglomération des particules fines par ajout de réactifs chimiques.	Sensible au pH, au dosage et à la qualité de l'eau brute.
Décantation	Séparation des flocs par gravité.	Inefficace pour les substances dissoutes et certains micropolluants.
Filtration sur sable	Rétention des particules résiduelles dans un milieu poreux.	Colmatage fréquent, entretien nécessaire.
Désinfection	Élimination ou inactivation des micro-organismes.	Peut produire des sous-produits indésirables, surtout avec le chlore.
Traitement biologique	Dégradation de la matière organique par des micro-organismes.	Production de boues et besoin de contrôle d'exploitation.

Partie II Procédés Avancés d'Oxydation (AOPs)

Les procédés d'oxydation avancée (POA/AOPs) reposent sur la génération d'espèces oxydantes très réactives, en particulier le radical hydroxyle ·OH·OH, capable de dégrader rapidement des polluants organiques persistants jusqu'à des produits minéraux simples comme CO_2, H_2O et des ions inorganiques. Ils sont particulièrement utiles pour les effluents industriels complexes, les pesticides, les colorants et les micropolluants réfractaires. .[19]

Tableau I. 4 : tableau des POA importants [26]

Procédé	Principe	Atouts	Limites
Ozonation	Utilisation de O3O3 comme oxydant direct et indirect via ·OH·OH	Efficace sur colorants, phénols, composés odorants	Coût énergétique, faible efficacité sur certains composés
Ozonation catalytique	O3O3 en présence d'un catalyseur	Augmente la formation de radicaux, améliore la cinétique	Gestion du catalyseur, optimisation du pH requise
UV/H_2O_2	Photolyse du peroxyde d'hydrogène sous UV	Simple, bien maîtrisé, forte production de ·OH·OH	Besoin d'UV, consommation de réactif
Photo-Fenton	Réaction Fe2+/H2O2Fe2 +/H2O2 activée par la lumière	Très performant pour les eaux chargées en polluants organiques	Sensible au pH acide, production de boues ferriques
Fenton	Oxydation de H2O2H2 O2 par Fe2+Fe2+	Réaction rapide, mise en œuvre facile	Production de boues, nécessité d'un milieu acide
Photocatalyse	Activation d'un semi-conducteur par la lumière	Utilise la lumière solaire, possibilité de réutilisation du catalyseur	Recombinaison e^-/h^+, efficacité dépendante du matériau
Sonochimie	Cavitation ultrasonore générant des radicaux	Améliore le transfert de matière, utile sur matrices complexes	Coût énergétique élevé à grande échelle
Électro-oxydation	Oxydation à l'anode sous courant électrique	Procédé modulable, pas besoin de réactifs chimiques importants	Coût électrique, choix crucial de l'électrode

Ozonation

L'ozonation est l'un des POA les plus utilisés. L'ozone peut oxyder directement certains polluants, mais son efficacité augmente fortement lorsqu'il se décompose en radicaux hydroxyle en milieu alcalin ou en présence de catalyseurs. Elle est souvent employée pour la décoloration, l'élimination des odeurs et la dégradation de composés organiques réfractaires. [19]

Combinaisons fréquentes

Les POA sont souvent combinés à un traitement biologique :

- **Avant le biologique** : pour casser les molécules toxiques ou trop complexes.
- **Après le biologique** : pour éliminer les micropolluants résiduels.
- **En traitement tertiaire** : pour atteindre des normes de rejet plus strictes. [19]

2.1 La Photocatalyse

La photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène sont deux procédés d'oxydation avancée largement utilisés pour la dégradation des polluants organiques en milieu aqueux.[27]

La photocatalyse homogène, illustrée par le procédé Photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), repose sur la réaction de Fenton classique entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux, accélérée par l'irradiation UV.[32] Sous l'effet du rayonnement, les ions Fe^{3+} formés sont réduits en Fe^{2+}, ce qui régénère le catalyseur et intensifie la production de radicaux hydroxyles (•OH), espèces hautement oxydantes responsables de la minéralisation des composés organiques [28]

$$\mathbf{Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {\bullet}OH + OH^-}$$

$$\mathbf{Fe^{3+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {\bullet}OH}$$

Ainsi, l'irradiation UV améliore le rendement réactionnel et accélère la dégradation des polluants.[20]

2.1.1 Photocatalyse Homogène (Système $H_2O_2/Fe^{2+}/Uv$ – Procédé Photo-Fenton)

Le procédé Photo-Fenton implique $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + - OH + OH^-$ (réaction de Fenton), régénérée par UV $Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + - OH + H^+$, efficace à pH acide (2,8-3) pour dégrader antibiotiques, colorants ou COV par oxydation non sélective des - OH ($E°=2,8$ V). Avantages haute vitesse, bas coût ; inconvénients boues ferriques, besoin de neutralisation post-traitement.[20]

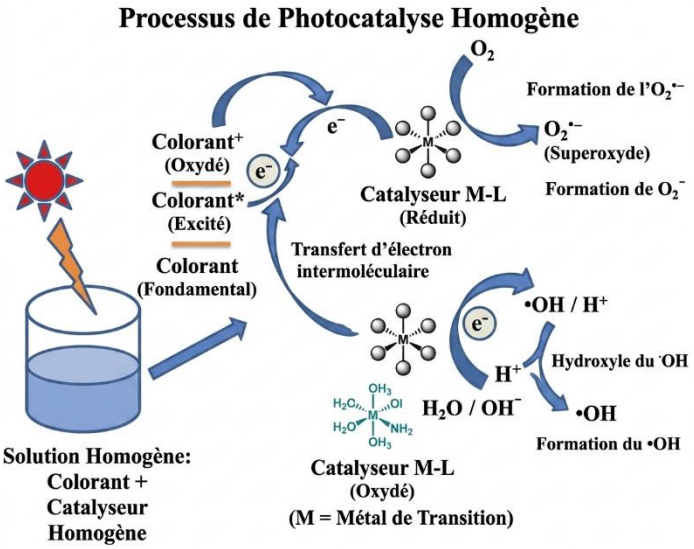


Figure I.1 : Mécanisme Général de la Photocatalyse Homogène sous Irradiation Lumineuse

2.1.2photocatalyse Hétérogène (SC/UV)

La photocatalyse hétérogène sous irradiation UV ou solaire est un procédé d'oxydation avancée basé sur l'utilisation d'un semi-conducteur (SC) capable d'absorber l'énergie lumineuse afin de déclencher des réactions chimiques à sa surface. Lorsqu'un photon d'énergie suffisante ($h\nu \geq Eg$) atteint le semi-conducteur, des électrons (e^-) sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction, générant simultanément des trous positifs (h^+). Ces charges participent ensuite à des réactions d'oxydoréduction avec l'eau et l'oxygène adsorbés à la surface du matériau, produisant des espèces réactives très oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles (•OH) et les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet -}$), capables de dégrader les composés organiques en produits minéraux tels que CO_2 et H_2O.

Ce procédé est largement utilisé pour le traitement des polluants dans l'eau et l'air grâce à son efficacité, son faible coût énergétique et son caractère écologique. Parmi les semi-conducteurs les plus étudiés, le dioxyde de titane Dioxyde de titane (TiO_2) constitue un exemple de photocatalyseur très utilisé en raison de sa stabilité chimique, sa non-toxicité et sa forte activité photocatalytique. [20,29, 30]

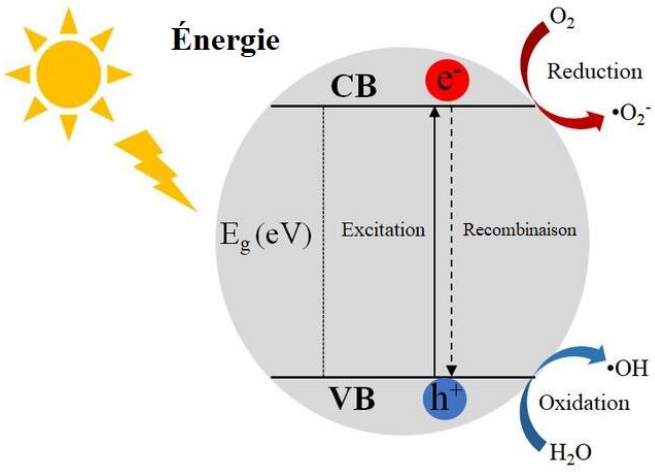


Figure I.2 : Mécanisme général de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé clé des AOPs utilisant un semi-conducteur activé par la lumière pour dégrader les polluants via des réactions redox en surface.[22]

Un photon ($h\nu \geq Eg$, ex. 3,2 eV pour TiO_2 anatase) excite le semi-conducteur, générant paires e^-/h^+ qui migrent vers la surface pour oxydoréductions ; étapes adsorption réactifs, réaction adsorbée, désorption produite.[22]

2.1.3 Génération Des Espèces Réactives (ROS)

Les procédés d'oxydation avancée (AOPs), introduits en 1981 par Glaze et ses collaborateurs [23], sont définis comme des techniques de traitement des eaux reposant sur la génération in situ d'une quantité suffisante de radicaux hydroxyle libres (·OH), considérés parmi les espèces réactives de l'oxygène (ROS) les plus puissantes et les plus efficaces. Outre les radicaux hydroxyle, d'autres espèces réactives peuvent également être produites au cours des AOPs, notamment le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'anion superoxyde radicalaire ($\cdot O_2^-$) ainsi que l'oxygène singulet ($^1O_2$) [24]

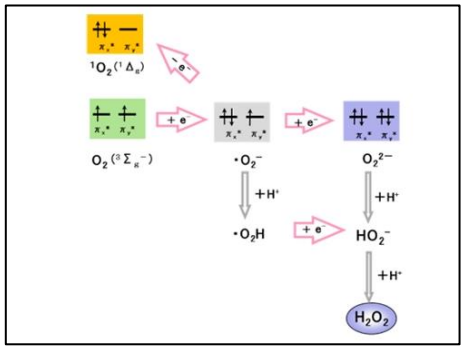


Figure I.3 : Orbitales moléculaires π* de O_2, $^1O_2$, $\bullet O_2^-$ et O_2^{2-}, ainsi que la relation entre le radical superoxyde ($\bullet O_2^-$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

h^+ oxydent H_2O → - OH (E°=2,8 V) ; e^- réduisent O_2 → O_2^-- → H_2O_2 ; ces radicaux minéralisent polluants en CO_2/H_2O, limités par recombinaison e^-/h^+[22]

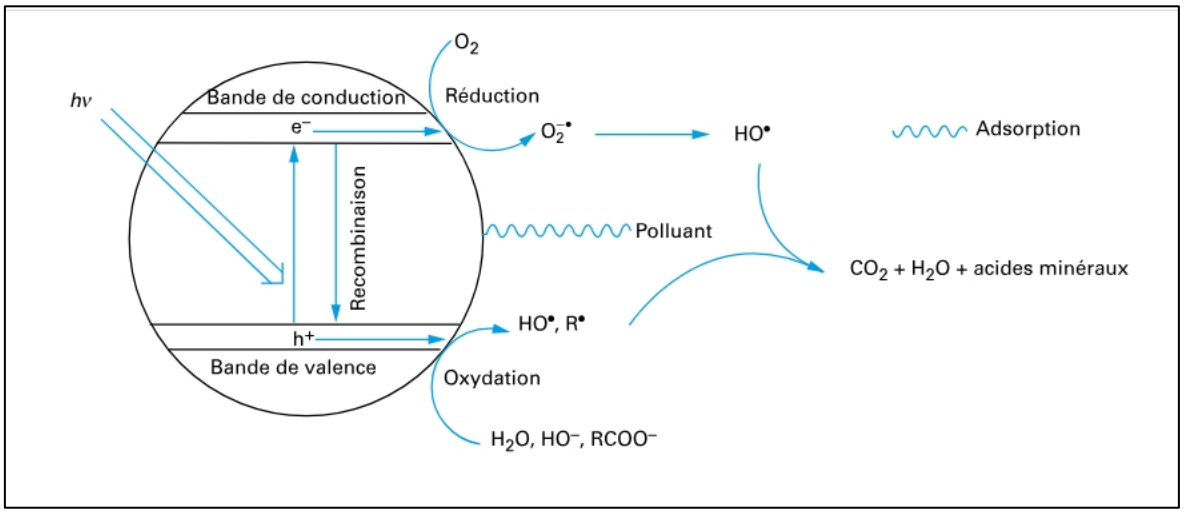


Figure I.4 : Formation des paires électrons-trous et leur piégeage

2.1.4 Paramètres Influençant La Photodégradation

Les paramètres influençant la photodégradation en photocatalyse hétérogène déterminent l'efficacité de la dégradation des polluants via les ROS générées sur la surface du semi-conducteur [20], et La phase cristalline (anatase > rutile), la surface spécifique (>50 m^2/g), la taille des particules (10-30 nm) et la pureté dopante impactent la génération e^-/h^+ et l'adsorption.[26]

Paramètres opératoires

- pH Favorise - OH en milieu basique (pH > pKa ≈ 6,5) via déprotonation surface Ti-OH ; inhibé en acide par répulsion.
- Dose catalyseur Optimum 0,5-1 g/L ; excès cause agrégation et scattering lumière (1 g/L pour MeO).
- Concentration polluante Suit Langmuir-Hinshelwood r = kKC/(1+KC) ; faible [C] favorise 1er ordre.
- Intensité lumineuse Proportionnelle jusqu'à saturation ; UV > visible pour TiO_2 (Eg=3,2 eV).
- Température 20-45°C optimal ; >60°C favorise recombinaison e^-/h^+.
- O_2 dissous Accepteur e^- essentiel (O_2 → O_2^--).[25]

2.2 Photocatalyseurs Semi-Conducteurs

2.2.1 Définition d'un semi-conducteur (SC)

Un semi-conducteur (SC) est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle d'un conducteur et celle d'un isolant. Sa particularité réside dans la présence de deux bandes d'énergie : la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande interdite appelée énergie de gap (Eg).[37]

Sous l'effet d'une excitation externe, telle qu'un rayonnement lumineux ou une énergie thermique suffisante, des électrons peuvent passer de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant des trous positifs dans la bande de valence.[43] Cette génération de paires électron-trou confère au semi-conducteur des propriétés électroniques et photocatalytiques importantes, exploitées dans plusieurs domaines comme l'électronique, l'énergie solaire et la photocatalyse.[38]

Parmi les exemples de semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, on peut citer le Dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de cadmium (CdS).

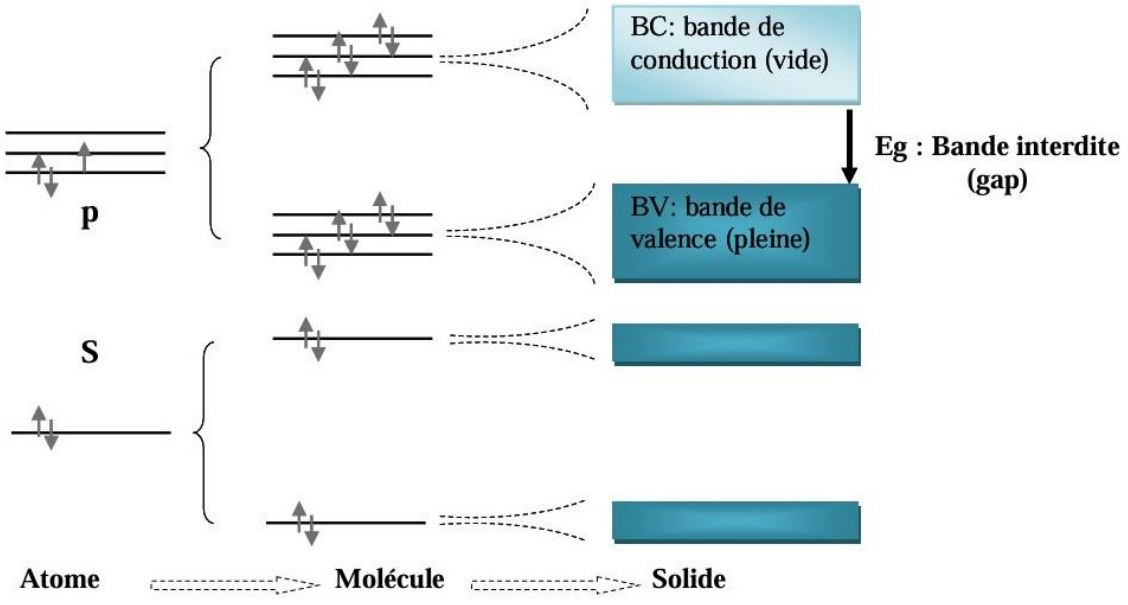


Figure I.5 : Illustration des configurations électronique l'atome, de la molécule et du matériau solide

2.2.2 Classe Des Matériaux

La théorie des bandes, telle que présentée précédemment, permet de décrire la structure électronique de l'ensemble des solides. À température nulle (T = 0 K), la répartition des électrons dans les différentes bandes d'énergie du solide, correspondant à l'état fondamental, conduit à une classification des matériaux en trois grandes catégories les métaux, les isolants et les semi-conducteurs (Figure I.6).

A. **Métaux**

Dans les métaux, les électrons de valence occupent partiellement la bande d'énergie la plus élevée et demeurent délocalisés. Ils peuvent ainsi accéder à des niveaux d'énergie supérieurs disponibles, quelle que soit la température. Il n'existe pas de bande interdite

(Eg = 0), les bandes de valence et de conduction se chevauchant (Figure). Les métaux fortement conducteurs, tels que l'or, l'argent, le cobalt ou l'aluminium, présentent des résistivités (ρ) de l'ordre de 10^{-6} Ω·cm .[27]

B. **Isolants**

Dans les isolants, la bande de valence est entièrement occupée par les électrons, tandis que la bande de conduction demeure vide. Le gap énergétique y est important, généralement supérieur à 4 eV (Eg > 4 eV) (Figure II.2.c). Ces matériaux se caractérisent par une résistivité électrique élevée, de l'ordre de 10^{14} à 10^{22} Ω·cm . Des exemples typiques incluent la silice, le quartz et le diamant.[27]

C. **Semi-conducteurs**

Du point de vue du remplissage électronique, aucune distinction n'apparaît entre un semi-conducteur et un isolant à T = 0 K la bande de valence est totalement occupée, la bande de conduction est vide, et le niveau de Fermi (EF), correspondant au plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons, se situe au centre de la bande interdite (Figure). Toutefois, la valeur plus faible du gap énergétique confère aux semi-conducteurs tels que le zinc, le dioxyde de titane ou le silicium une résistivité intermédiaire, variant de 10^{-3} à 10^{9} Ω·cm à température ambiante [28].

Les structures de bandes associées à ces différents types de matériaux sont illustrées dans la figure correspondante.

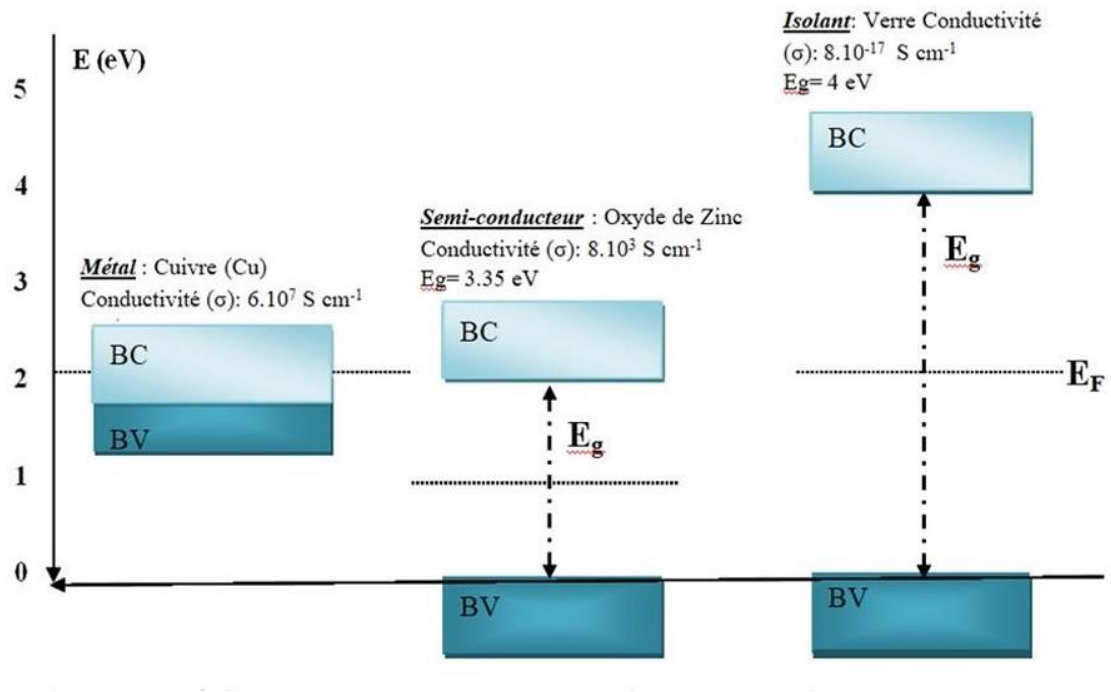


Figure I.6 : Schémas énergétiques représentant les trois types de matériaux, à savoir a) Métal, b) Semi-conducteur et c) Isolant

2.2.3 Propriétés Et Applications Du g-C_3N_4

Le g-C_3N_4, ou carbonitrure de graphitique, est un matériau semi-conducteur métal-free largement étudié en chimie environnementale pour ses propriétés photocatalytiques. Il se distingue par sa structure en couches semblable au Graphene, facile à synthétiser par pyrolyse de précurseurs comme l'urée ou la mélanine.[29]

Le g-C_3N_4 présente un gap énergétique d'environ 2,7 eV, ce qui lui confère une activité sous lumière visible, une stabilité thermique et chimique élevée, ainsi qu'une grande surface spécifique modifiable par dopage ou nano structuration.[30]

Sa structure 2D favorise une séparation efficace des porteurs de charge (e^-/h^+), bien que des défis persistent comme la recombinaison des électrons-trous. Des modifications covalentes ou non covalentes (ex. avec ZnO, CuO ou carbone) améliorent sa porosité, sa conductivité et sa résistance mécanique.[31]

Tableau I.5 : les propriétés physiques et électroniques de g-C_3N_4[50]

Propriété	**Valeur typique**	**Remarques/Conditions [source]**
Formule chimique	C_3N_4 (avec traces H)	Polymère heptazine/triazine
Bande interdite (E_g)	2,7–2,8 eV	Activité sous lumière visible (>420 nm)
Position bande conduction (CB)	-1,1 à -1,4 eV (vs NHE)	Potentiel réduction H_2O/H_2
Position bande valence (VB)	+1,3 à +1,5 eV (vs NHE)	Oxydation polluants/-OH
Surface spécifique (SSA)	5–10 m^2/g (bulk) ; jusqu'à 250 m^2/g (modifié)	Augmentée par exfoliation
Stabilité thermique	Jusqu'à 600 °C	Liaison covalente C-N
Stabilité chimique	Excellente (pH 0–14)	Résistant photo corrosion
Conductivité électronique	Faible (améliorée par dopage)	Structure conjuguée π
Densité	~2,4 g/cm^3	Similaire graphe

a) Applications

Ce matériau excelle dans la dégradation de polluants organiques (colorants comme le bleu de méthylène, pesticides, composés phénoliques) et inorganiques (métaux lourds) par photocatalyse avancée.[29]

Il est utilisé pour la production d'hydrogène par splitting de l'eau, la réduction du CO_2 solaire et la purification d'eau ou d'air.

Dans des Nanocomposites (ex. g-C_3N_4/CuO ou Gd/g-C_3N_4), il montre une activité antibactérienne accrue et une inhibition de biofilms (E. coli, S. aureus) [50]

Les applications photocatalytiques du g-C_3N_4 exploitent son band gap adapté à la lumière visible (2,7 eV) et sa stabilité, pour générer des ROS (- OH, O_2^--) en dégradant polluants ou produisant H_2. Il est souvent modifié en Nanocomposites (Z-schème, 0D/2D) pour booster la séparation des charges e^-/h^+ et étendre au NIR.[30]

b) Principales applications

- Dégradation de polluants organiques (dyes comme méthylène bleu/orange, CR, pesticides, caféine) avec rendements >90% sous soleil simulé.
- Production d'hydrogène par splitting d'eau (ex. 384 µmol g^{-1} h^{-1} pour BP/g-C_3N_4).
- Réduction de CO_2 en fuels (CH_4, CO).

- Inactivation bactérienne et purification air/eau

Tableau I.6 : Tableau des performances photocatalytiques du g-C_3N_4[44]

Application	**Matériau exemple**	**Performance clé**	**Conditions [source]**
Dégradation dyes (MO, CR, MB)	Au-NYF/g-C_3N_4	>95% en UV/vis/NIR ; recyclage élevé	Soleil simulé
Dégradation polluants organiques	g-C_3N_4/TiO_2@PANI	Séparation e^-/h^+ rapide ; haut rendement CR	Lumière visible
Production H_2 (water splitting)	BP/g-C_3N_4 (2D/2D)	384 µmol g^{-1} h^{-1} (λ>420 nm)	Vis >475 nm
Réduction CO_2	PCZ QDs/g-C_3N_4 (0D/2D)	Efficacité NIR supérieure	Large bande UV-NIR
Dégradation générale	g-C_3N_4 dopé/modifié	k élevé ; faible recombinaison	Visible 400-800 nm

2.2.4 Propriétés Et Applications Du V_2O_5

Le V_2O_5, ou pentoxyde de vanadium, est un oxyde métallique largement étudié en chimie des matériaux et en chimie environnementale pour ses propriétés catalytiques, électrochimiques et optiques. Il se distingue par sa structure lamellaire, sa stabilité thermique relativement élevée et sa capacité à changer facilement d'état d'oxydation entre V^{5+} et V^{4+}.[32]

Le V_2O_5 présente un comportement semi-conducteur et des propriétés d'insertion ionique qui le rendent particulièrement intéressant pour les batteries, les dispositifs électrochimiques et la catalyse d'oxydation. Sa structure favorise le transport ionique et électronique, bien que des limites subsistent, comme une conductivité électronique modérée et des changements structuraux lors des processus d'insertion/extraction. Des modifications par dopage, nano structuration ou élaboration en couches minces permettent d'améliorer sa surface active, sa conductivité et sa performance catalytique. Ces approches renforcent son intérêt pour les applications en catalyse industrielle, en stockage d'énergie et dans certains systèmes fonctionnels avancés [32]

Tableau I.7 : les propriétés physiques et électroniques V_2O_5 [45]

Propriété	Valeur / description	Remarques
Formule chimique	V_2O_5	Pentoxyde de vanadium cymitquimica
Aspect	Poudre jaune à orange	Couleur caractéristique cymitquimica
Masse molaire	181,88 g/mol	Valeur usuelle du composé
Densité	~3,35 g/cm³	Dépend de la forme cristalline
Point de fusion	~690 °C	Composé thermiquement stable
Solubilité	Faible dans l'eau	Plus réactif en milieu acide/basique
État d'oxydation du V	+5	Vanadium au degré d'oxydation maximal periodni
Propriété redox	V^{5+}/V^{4+} facilement réversible	Très utile en catalyse et stockage d'énergie periodni
Structure	Orthorhombique	Structure lamellaire favorable à l'insertion ionique
Conductivité	Semi-conducteur	Peut être améliorée par dopage
Stabilité chimique	Bonne	Stable dans plusieurs conditions d'usage cymitquimica
Toxicité	À manipuler avec précaution	Composé irritant/toxique selon l'exposition
Applications principales	Catalyse, colorants, batteries, matériaux d'électrodes	Usage industriel important periodni+1

Applications

Le V_2O_5, ou pentoxyde de vanadium, est un oxyde métallique polyvalent largement étudié pour ses applications en catalyse, photocatalyse, stockage d'énergie, capteurs et dispositifs optoélectroniques. Il est notamment utilisé comme catalyseur dans plusieurs réactions d'oxydation et comme matériau actif dans les batteries lithium-ion en raison de sa capacité théorique élevée et de ses propriétés d'insertion ionique. Dans le domaine de la photocatalyse, le V_2O_5 présente une activité sous lumière visible et a été exploré pour la dégradation de polluants organiques, notamment les colorants, les phénols et certains résidus pharmaceutiques. Ses performances peuvent être améliorées par nanostructuration, dopage ou association avec d'autres matériaux afin de réduire la recombinaison des charges photogénérées. Le V_2O_5 est également employé dans les couches minces, les capteurs de gaz, les dispositifs électrochromes, les cellules solaires sensibilisées par colorant et certains matériaux céramiques. Ces applications reposent sur ses propriétés redox, optiques et électroniques, ainsi que sur sa capacité à former différentes morphologies nanostructurées.[32]

Tableau I.8 : Principales applications du V_2O[47]

Domaine	Principales applications du V_2O_5	Intérêt principal
Sidérurgie	Précurseur du Ferro vanadium et additif pour aciers	Renforce la dureté, la ténacité et la résistance à la corrosion
Catalyse industrielle	Production d'acide sulfurique, réactions d'oxydation	Catalyseur très utilisé dans l'industrie chimique
Dépollution des gaz	Réduction catalytique sélective des NOx	Diminue les émissions polluantes
Stockage d'énergie	Batteries redox au vanadium, batteries lithium-ion	Matériau actif pour l'insertion ionique
Capteurs et optoélectronique	Capteurs de gaz, détecteurs thermiques, dispositifs électrochromes	Réponse sensible aux variations chimiques et électriques
Verres et céramiques	Additif colorant et modificateur de propriétés	Améliore la coloration et certaines performances des matériaux

2.3 Mécanisme d'application des semi-conducteurs dans la photocatalyse

Les Nanocomposites et les hétérojonctions constituent des matériaux avancés largement exploités en photocatalyse pour le traitement des eaux polluées. Leur intérêt réside dans leur capacité à améliorer l'efficacité de dégradation des contaminants organiques, notamment les colorants et les micropolluants.[55]

Les Nanocomposites sont des matériaux hybrides résultant de l'association de nanoparticules telles que des oxydes métalliques (ZnO, TiO_2 ou CdS) avec d'autres phases, comme des polymères ou d'autres nanoparticules. Cette architecture permet d'augmenter la surface spécifique active, d'optimiser les propriétés optoélectroniques et d'améliorer la stabilité structurale et chimique du matériau.[32]

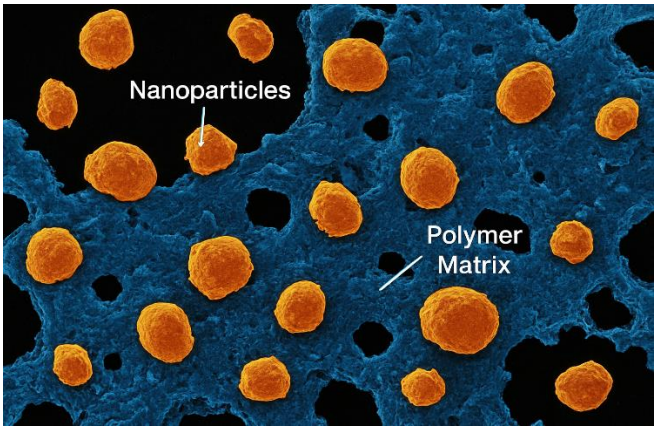


Figure I.7 : Dispersion de nanoparticules dans une matrice polymère

Les hétérojonctions correspondent, quant à elles, à des interfaces formées entre deux semi-conducteurs de nature ou de type de conduction différents. À titre d'exemple, une jonction p–n telle que Co_3O_4/WO_3 favorise une séparation efficace des charges photogénérées (électrons et trous), limitant ainsi leur recombinaison et améliorant les performances photocatalytiques globales.[33]

La photocatalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour l'élimination des polluants organiques présents dans l'eau. Le principe de la photo-dégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies [34].

Sous irradiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite (Eg), le semi-conducteur génère des paires électron/trou (e^-/h^+) selon

- $SC + h\nu \rightarrow SC\ (e^- + h^+)$

Les paires photogénérées peuvent ensuite

- soit se recombiner au sein du volume du semi-conducteur avec dissipation d'énergie (radiative ou non radiative) [53]
- $e^- + h^+ \rightarrow$ libération d'énergie
- soit migrer vers la surface, où elles peuvent se recombiner, être piégées par des défauts de surface, ou interagir avec des espèces adsorbées.[60]

Les électrons de la bande de conduction peuvent réduire un accepteur d'électrons adsorbé (processus de réduction)

- $Ox_{ads} + e^- \rightarrow Red_{ads}$

Inversement, les trous de la bande de valence peuvent oxyder un donneur d'électrons adsorbé (processus d'oxydation) [60]

- $Red_{ads} + h^+ \rightarrow Ox_{ads}$

Les espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur peuvent être des polluants organiques ou inorganiques, mais également des molécules d'eau, des ions hydroxyles (OH^-) ou de l'oxygène dissous (O_2).

Les paires (e^-/h^+) initient alors des réactions d'oxydation et de réduction conduisant à la formation d'espèces radicalaires hautement réactives [35], telles que

Oxydation de l'eau ou des ions hydroxyles par les trous

1. $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
2. $OH^- + h^+ \rightarrow \bullet OH$
3. $H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + \bullet OH$

Réduction du dioxygène par les électrons

a) $O_2 + e^- \rightarrow O_2\bullet^-$

Formation du peroxyde d'hydrogène

b) $\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$

Ces espèces radicalaires formées à la surface des particules de semi-conducteur — notamment •OH et $O_2\bullet^-$ — sont responsables de la dégradation oxydative des polluants organiques, conduisant à leur minéralisation en produits finaux tels que CO_2, H_2O et sels

minéraux.[62]

Ainsi, la photocatalyse constitue un processus d'oxydoréduction accéléré, reposant sur des mécanismes naturels, et permettant une décomposition plus rapide des polluants tout en limitant leur accumulation dans l'environnement.

2.5 Conclusion

En conclusion de cette étude bibliographique, il ressort que la pollution des ressources hydriques par les colorants organiques synthétiques constitue un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale. La persistance, la toxicité et la résistance de ces contaminants aux traitements conventionnels imposent le développement de technologies alternatives plus efficaces. Parmi les procédés d'oxydation avancée étudiés, la photocatalyse hétérogène se distingue par sa capacité à minéraliser complètement les polluants organiques récalcitrants en exploitant l'énergie lumineuse. Le mécanisme repose sur la génération de paires électron-trou au sein d'un semi-conducteur irradié, conduisant à la production d'espèces réactives oxydantes ($\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$, $^1O_2$) capables de dégrader les molécules polluantes. La revue des photocatalyseurs semi-conducteurs a mis en évidence les atouts remarquables du nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4) bande interdite visible de 2,7 eV, stabilité physicochimique, faible coût de synthèse et polyvalence fonctionnelle. Cependant, son efficacité intrinsèque reste limitée par la recombinaison rapide des paires électron-trou. L'ingénierie d'hétérojonctions avec des oxydes métalliques, notamment le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), apparaît comme une stratégie pertinente pour améliorer la séparation des charges et amplifier les performances photocatalytiques. L'ensemble de ces données bibliographiques justifie et oriente la démarche expérimentale adoptée dans les chapitres suivants, à savoir la synthèse de composites g-C_3N_4/V_2O_5 et l'étude de leur activité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène

Chapitre II :

Matériels Et Méthodes

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

Introduction

Ce chapitre présente la synthèse et l'étude des matériaux photocatalytiques utilisés dans ce travail, à savoir le **g-C_3N_4**, le **V_2O_5** et leur composite **g-C_3N_4/V_2O_5**. Les méthodes de synthèse ainsi que les techniques de caractérisation employées pour analyser leurs propriétés physico-chimiques seront d'abord décrites. Par la suite, leurs performances photocatalytiques seront évaluées à travers la dégradation de polluants organiques modèles, notamment le **bleu de méthylène**, sous irradiation lumineuse. Enfin, l'influence de différents paramètres expérimentaux sur l'efficacité du processus photocatalytique sera étudiée.

2.1 Réactifs, Matériaux Et Equipements



Figure II.1 : Équipements utilisés



Figure II.2 : Les appareils utilisés

Produits chimiques

- Métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3).
- Urée
- Bleu de méthylène
- NaOH
- HCl

2.2 Méthode De Synthèse

2.2.1 Synthèse Des Nanostructures De V_2O_5

L'oxyde de vanadium (V_2O_5) a été synthétisé par décomposition thermique du métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3). Dans un premier temps, 5 g de NH_4VO_3 ont été pesés puis placés dans un creuset en céramique. Le creuset a ensuite été introduit dans un four à moufle.[52]

Le traitement thermique a été effectué avec une rampe de chauffage de 5 °C· min^{-1} jusqu'à atteindre une température de 550 °C, maintenue pendant 1 heure afin d'assurer la décomposition complète du précurseur et la formation de l'oxyde correspondant. Au cours de la calcination, le métavanadate d'ammonium subit une décomposition thermique accompagnée de la libération de gaz tels que l'ammoniac et la vapeur d'eau, conduisant à la formation de V_2O_5 selon la réaction globale suivante [52]

$$\mathbf{2\ NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2\ NH_3 + H_2O}$$

Après la calcination, le système a été laissé refroidir naturellement à température ambiante. Le solide obtenu, caractérisé par une couleur orange à rouge foncé, a ensuite été récupéré et broyé finement afin d'obtenir une poudre homogène de V_2O_5, prête à être utilisée pour la préparation du composite g-C_3N_4/V_2O_5 et les expériences de photocatalyse.[64]





Figure II.3 : Poudre de

2.2.2 Synthèse Du g-C_3N_4 Par Calcination De L'urée

Le nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4) a été synthétisé par polymérisation thermique de l'urée, méthode largement utilisée pour sa simplicité et sa capacité à produire des matériaux poreux.[53]

Dans cette méthode, une quantité déterminée d'urée (10–20 g) a été pesée puis placée dans un creuset en céramique. Il est important de ne pas fermer hermétiquement le creuset, afin de permettre l'évacuation des gaz générés durant la calcination.[66]

Le creuset a été introduit dans un four à moufle avec une rampe de chauffage de 10°C· min^{-1}jusqu'à 500 °C, avec un maintien de température pendant environ 3 heures. Après calcination, le four a été laissé refroidir naturellement à température ambiante. Le solide obtenu, de couleur jaune, a été récupéré et broyé finement pour obtenir une poudre homogène de g-C_3N_4.[53]

La réaction globale de polymérisation de l'urée en g-C_3N_4 peut être représentée de manière simplifiée comme suit

$$\mathbf{6\ CO(NH_2)_2 \rightarrow C_3N_4 + 6\ NH_3 + 3\ CO_2}$$

Cette réaction illustre la libération de gaz (NH_3 et CO_2) lors de la condensation de l'urée, qui favorise la formation d'une structure poreuse de g-C_3N_4.[67]





Figure II.4: Poudre de g-C_3N_4

2.2.3 Préparation Des Composites g-C_3N_4–V_2O_5

Afin d'évaluer l'influence de la teneur en V_2O_5 sur les propriétés photocatalytiques, plusieurs composites g-C_3N_4–V_2O_5 ont été synthétisés avec différents pourcentages massiques de V_2O_5. La préparation a été réalisée par la méthode de mélange mécanique des poudres, favorisant un contact intime entre les phases. Les masses de V_2O_5 ont été calculées pour 1 g de g-C_3N_4, selon les pourcentages souhaités allant de 0.5 à 4 %.[54]

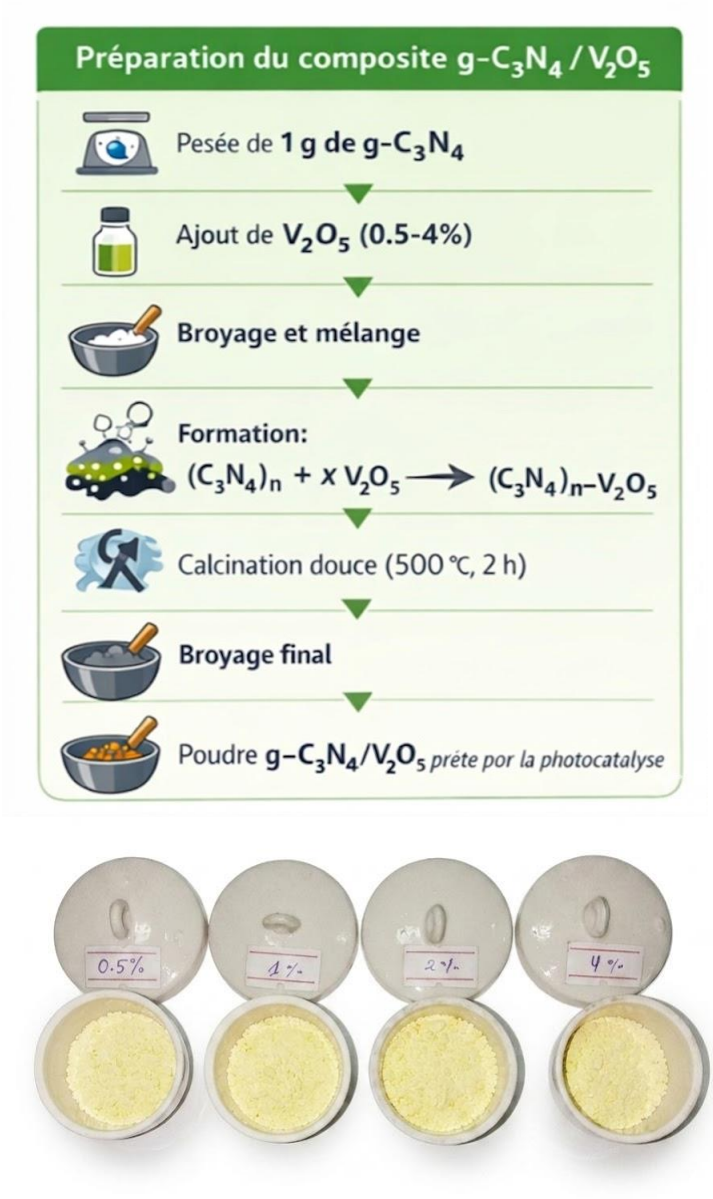


Figure II.5 : Poudre de g-C_3N_4/V_2O_5

2.3 Méthodes De Caractérisation

2.3.1 Diffraction Des Rayons X (DRX)

Principe de DRX

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a boule versé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présents dans un solide. La diffraction des rayons X consiste à applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1< \lambda < 10nm$) sur un échantillon argileux orienté ou non.[55] Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire [56]

• L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).

• La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).

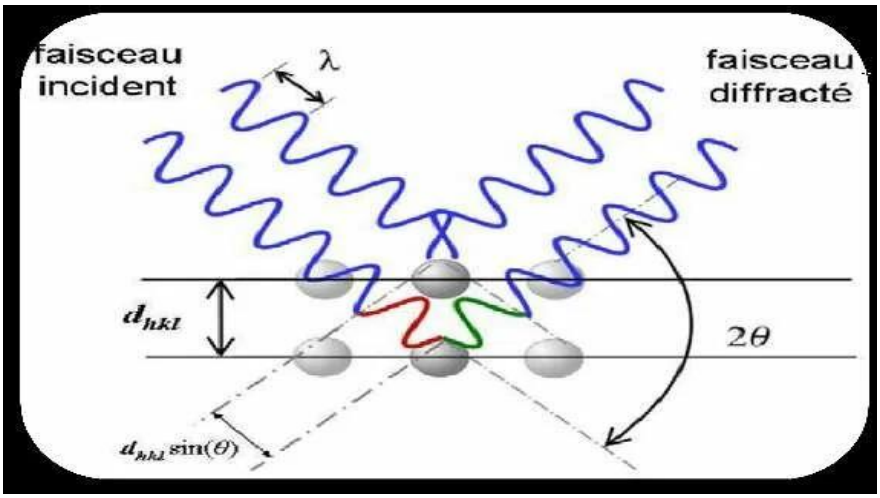


Figure II.6 : Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon.

Appareillage



Figure ll.7 : Diffraction Des Rayons X (XRD)

2.3.2 Spectroscopie Infrarouge À Transformée de Fourier (FTIR)

Principe de (FTIR)

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission.[57]

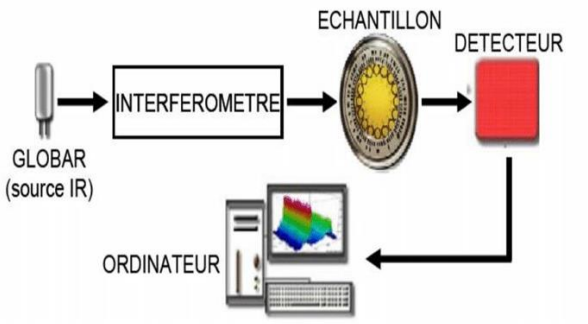


Figure II.8 : Schéma d'un spectromètre FT-IR

Appareillage

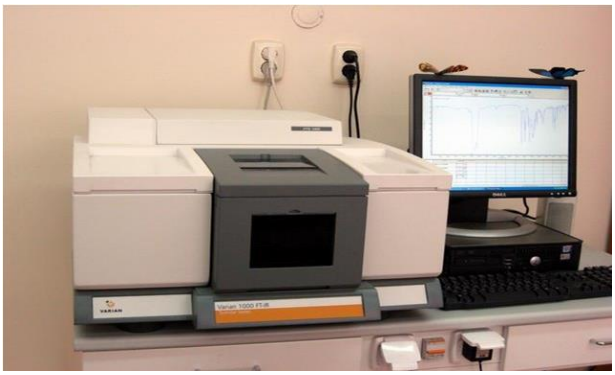


Figure II.9 : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

2.3.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Principe de (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la morphologie et la topographie de surface des matériaux avec une très haute résolution. Contrairement à la microscopie optique, elle utilise un faisceau d'électrons au lieu de la lumière. Le principe du MEB repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons finement focalisé et la surface d'un échantillon solide. Ce faisceau, généré par un canon à électrons,[71] est accéléré sous une tension élevée (généralement entre 1 et 30 kV), puis balayé point par point sur la surface de l'échantillon à analyser. Lorsque les électrons incidents pénètrent dans la matière, ils interagissent avec les atomes du matériau, ce qui entraîne l'émission de différents types de signaux. Ces interactions permettent d'obtenir des informations détaillées sur la surface.[58]

Les principaux phénomènes produits sont [73]

- **Électrons secondaires (SE)** issus des couches superficielles, ils permettent d'obtenir des images de la topographie avec un fort contraste.
- **Électrons rétrodiffusés (BSE)** sensibles au numéro atomique, ils donnent des informations sur la composition chimique.
- **Rayons X caractéristiques** utilisés pour l'analyse élémentaire via la spectroscopie (EDS).

Le signal détecté est ensuite amplifié et transformé en image, formant une représentation en niveaux de gris de la surface de l'échantillon.

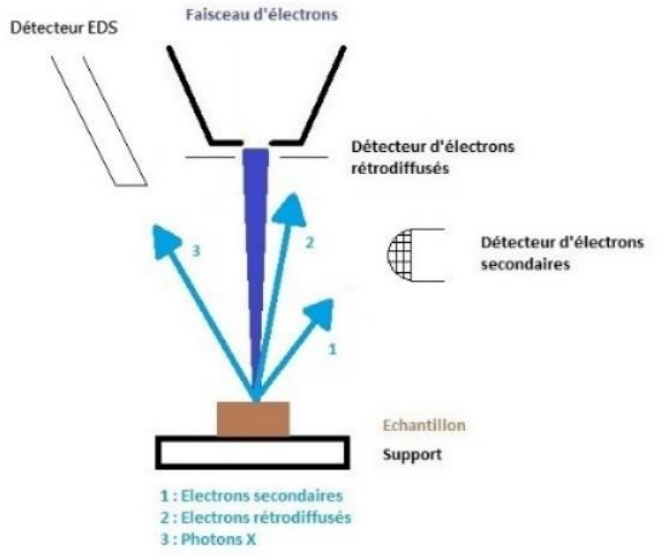


Figure II.10 : Schéma d'un Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Appareillage



Figure II.11 : Microscope Electronique A Balayage (MEB)

2.3.4 L'analyse UV (Spectroscopie UV-Visible) Et L'énergie De Gap (Bande Interdite)

Principe

La Spectroscopie UV-Visible est une technique analytique utilisée pour étudier l'absorption de la lumière dans les domaines ultraviolet et visible par un matériau. Lorsqu'un semi-conducteur est irradié, les électrons absorbent l'énergie lumineuse et passent de la bande de valence vers la bande de conduction.[74] Cette absorption est mesurée par le spectrophotomètre sous forme de spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, permettant d'obtenir des informations sur les propriétés optiques du matériau. À partir de ces données, il est possible de déterminer l'énergie de gap ou bande interdite (Eg), qui représente l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron entre les deux bandes énergétiques. La valeur du gap est généralement calculée par la méthode de Tauc à partir du spectre UV-Visible.[59] Cette énergie joue un rôle essentiel en photocatalyse, car elle détermine la capacité du matériau à absorber la lumière UV ou visible et influence directement son efficacité dans la dégradation des polluants organiques.

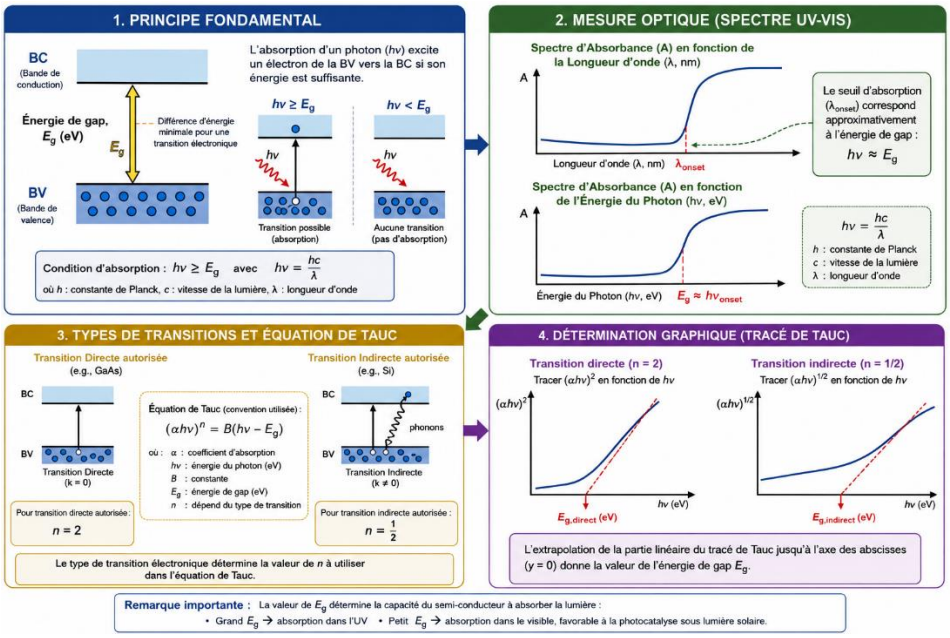


Figure II.12 : Schéma d'un L'analyse UV-Visible et l'énergie de gap

Appareillage



Figure II.13 : Spectroscopie UV-Visible

2.4 Étude Photocatalytique

2.4.1 Dégradation Du Bleu De Méthylène

Le Bleu de méthylène est l'un des colorants cationiques les plus couramment utilisés, appartenant à la famille des colorants phénothiaziniques. Il est également connu sous plusieurs appellations, notamment chlorure de méthylthioninium, Basic Blue 9 ou encore CI 52015. Son nom IUPAC est 3,7-bis(diméthylamino)-pHénothiazin-5-ium chlorure.[76] Il possède la formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et une masse molaire d'environ 319,85 g/mol. Ce colorant se présente généralement sous forme de poudre cristalline de couleur bleu foncé, très soluble dans l'eau et modérément soluble dans l'alcool.[77] En solution aqueuse, il produit une coloration bleu intense caractéristique. Sa longueur d'onde d'absorption maximale (λmax) se situe généralement autour de 664 nm, ce qui permet son suivi analytique par spectrophotométrie UV-Visible.[56]

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans plusieurs domaines tels que la teinture des textiles (coton, laine et soie), la coloration biologique, l'aquaculture et certaines applications médicales. En raison de sa stabilité chimique et de sa forte coloration, il est également utilisé comme polluant modèle dans les études de traitement des eaux, notamment pour évaluer l'efficacité des procédés d'adsorption et de photocatalyse destinés à la dégradation des colorants organiques dans les effluents industriels.[60]

2.4.2 Préparation Des Solutions Etalons Du Bleu De Méthylène

Les solutions étalons de bleu de méthylène ont été préparées à partir d'une solution mère de 100 $mg \cdot L^{-1}$ obtenue par dissolution de 0,010 g de colorant dans de l'eau distillée, puis dilution dans une fiole jaugée de 100 mL et homogénéisation.[78] À partir de cette solution, une série de solutions étalons de concentrations comprises entre 2 et 10 $mg \cdot L^{-1}$ a été préparée par dilution dans des fioles jaugées de 25 mL en prélevant des volumes appropriés de la solution mère et en complétant avec de l'eau distillée.[79] Une solution blanche constituée uniquement d'eau distillée a été utilisée comme référence. Les mesures d'absorbance ont été effectuées par spectrophotométrie UV-Visible à λ = 665 nm, à température ambiante, dans le domaine linéaire d'absorbance (A < 1).[80]

Tableau II.1 : Préparation des solutions étalons

Solution	C (mg/L)	V_1 solution mère (mL)	Eau distillée (mL)
S0 (Blanc)	0	0.00	25.00
S1	2	0.50	24.50
S2	4	1.00	24.00
S3	6	1.50	23.50
S4	8	2.00	23.00
S5	10	2.50	22.50

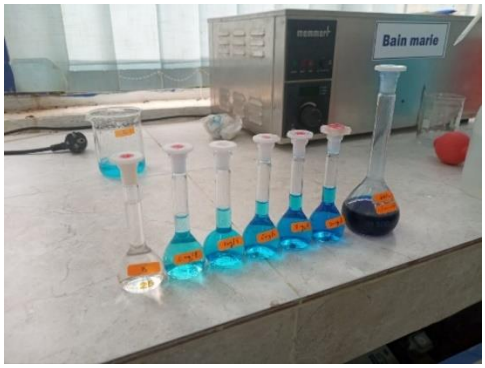


Figure II.11 : Préparation des solutions étalons du bleu de méthylène

2.4.3 Le Réacteur Photocatalytique Solaire Simulé (R.P.S.S)

Le **Réacteur Photocatalytique Solaire Simulé (R.P.S.S)** est un dispositif expérimental conçu et fabriqué manuellement par moi-même dans le cadre des travaux de recherche portant sur la photocatalyse et le traitement des eaux polluées. Ce système a été réalisé afin de reproduire artificiellement le rayonnement solaire dans un environnement expérimental contrôlé permettant l'étude de la dégradation photocatalytique des polluants organiques.

Le réacteur est constitué d'une enceinte fermée intégrant plusieurs composants scientifiques et techniques assurant la stabilité et l'efficacité du système expérimental.



Figure II.12 : les composants de montage

1. Système d'irradiation lumineuse

Le dispositif est équipé de deux sources lumineuses permettant la simulation de différentes conditions d'irradiation

• Lampe à vapeur de sodium

- Puissance 250 **W**
- Longueur d'onde maximale **λmax=589 nm**

Cette lampe est utilisée pour simuler le rayonnement solaire visible et fournir l'énergie lumineuse nécessaire à l'activation des matériaux photocatalytiques sous lumière visible.

• Lampe UV Philips PL-L

- Puissance 9 **W**
- Longueur d'onde maximale **λmax=253.7 nm**

Cette source ultraviolette permet d'étudier l'activité photocatalytiques des matériaux sous irradiation UV à haute énergie.

2. Agitateur magnétique

Le système comprend un agitateur magnétique placé à l'intérieur du réacteur afin d'assurer une agitation continue et homogène des solutions réactionnelles. Ce dispositif améliore le transfert de masse entre le photocatalyseur et les molécules polluantes, empêche la sédimentation des particules et garantit une exposition uniforme au rayonnement lumineux.

3. Système de refroidissement interne

Le réacteur est muni d'un système de refroidissement interne composé de ventilateurs intégrés. Ce système permet

- De limiter l'élévation de la température générée par les sources lumineuses ;
- De protéger les composants électriques ;
- De maintenir des conditions expérimentales stables ;
- D'améliorer la reproductibilité des résultats expérimentaux.

4. Appareil numérique de mesure et de contrôle

Le dispositif comporte un appareil numérique permettant la surveillance en temps réel

- De la température interne
- Du taux d'humidité
- Du temps expérimental

Ce système de contrôle joue un rôle essentiel dans le suivi précis des conditions opératoires durant les expériences photocatalytiques.



Figure II.13 : Le Réacteur Photocatalytique Solaire Simulé (R.P.S.S)

2.4.4 Test Photolyse

Les essais expérimentaux ont été effectués en utilisant le composite g-C_3N_4/V_2O_5 comme photocatalyseur, préparé avec différentes proportions de 0,5 %, 1 %, 2 % et 4 %. Le photocatalyseur a été dispersé dans 100 mL d'une solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration 10 ppm afin d'obtenir un milieu réactionnel homogène.

Dans un premier temps, le mélange a été agité dans l'obscurité pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre adsorption–désorption entre la surface du photocatalyseurs et les molécules du colorant. Ensuite, la source lumineuse a été mise en fonctionnement et, durant l'irradiation, des prélèvements de 1 mL ont été effectués toutes les 15 minutes. Les échantillons ont ensuite été immédiatement centrifugés afin de séparer le photocatalyseurs de la solution avant l'analyse.

Les variations de concentration du bleu de méthylène ont été déterminées par Spectroscopie UV-Visible en se basant sur le pic d'absorption caractéristique situé à 665 nm, obtenu à partir de La Courbe d'étalonnage. Afin de garantir la fiabilité des résultats ainsi que la photostabilité du photocatalyseurs, toutes les expériences ont été réalisées en triplicata dans les mêmes conditions expérimentales.

L'efficacité d'élimination du colorant a été calculée à l'aide de la relation suivante

Efficacité´ d'élimination du colorant (%) = $\frac{C0-C}{C0} \times 100$

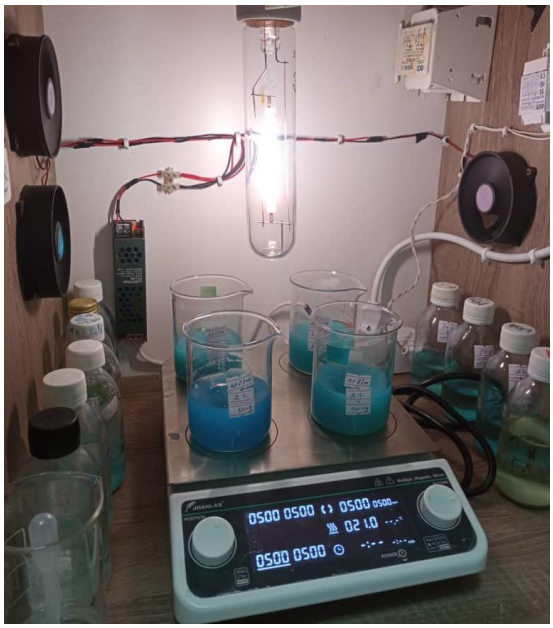


Figure II.14 : Montage expérimental de photo-dégradation

2.4.5 Effet Des Paramètres Opérationnels

Dans le cadre de cette étude, plusieurs paramètres influençant la dégradation photocatalytique du colorant Bleu de méthylène ont été étudiés séparément afin d'optimiser les conditions expérimentales de dégradation.

1- Effet de la dose du photocatalyseur

L'influence de la quantité de photocatalyseur sur l'efficacité de dégradation a été examinée en utilisant différentes doses : 50, 100, 150 et 200 mg/L.

2- Effet du pH de la solution

L'effet du pH sur la performance photocatalytique a été étudié en ajustant le pH des solutions à 3, 5,6, 7, 9 et 11 à l'aide de solutions de HCl et de NaOH.

3- Effet de la concentration initiale du colorant

Afin d'évaluer l'influence de la concentration du polluant sur le processus photocatalytique, différentes concentrations initiales de Bleu de méthylène ont été préparées : 10, 15, 20 et 30 mg/L.

4- Effet du temps de charge du photocatalyseur

L'effet du temps de charge du photocatalyseur sur son activité photocatalytique et sa capacité de stockage de l'énergie lumineuse a également été étudié. Les matériaux ont été irradiés sous lumière simulée pendant 1 h, 3 h et 5 h avant les essais de dégradation.

L'ensemble de ces paramètres a permis d'évaluer les performances photocatalytiques du matériau en fonction des conditions opératoires, dans le but de déterminer les conditions optimales assurant une dégradation maximale du polluant.

2.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire en détail les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour la synthèse, la caractérisation et l'évaluation photocatalytiques des matériaux élaborés dans le cadre de cette étude. Le g-C_3N_4 a été synthétisé avec succès par calcination thermique de l'urée à 550°C, une méthode simple, économique et reproductible. Les nanostructures de V_2O_5 ont quant à elles été obtenues par voie chimique, puis les composites g-C_3N_4/V_2O_5 ont été préparés à différents taux de dopage (0,5 ; 1 ; 2 et 4 % en masse) par mélange et calcination contrôlée. Les techniques de caractérisation sélectionnées DRX, FTIR et MEB offrent une approche complémentaire permettant d'accéder respectivement à la structure cristalline, aux groupements fonctionnels de surface et à la morphologie des matériaux synthétisés. Le protocole d'évaluation photocatalytique, conduit dans un réacteur photocatalytique solaire simulé (RPSS), a été minutieusement mis au point afin d'assurer la reproductibilité des mesures. L'utilisation du bleu de méthylène comme polluant modèle, suivi par spectrophotométrie UV-Visible, permet une quantification précise et sensible de la dégradation photocatalytique. L'ensemble du dispositif expérimental ainsi défini fournit un cadre rigoureux pour l'interprétation des résultats présentés au chapitre suivant.

Chapitre III :

Résultats Et Discussion

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Introduction

Le présent chapitre, intitulé « Résultats et Discussion », est consacré à l'analyse et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Il regroupe l'ensemble des caractérisations physicochimiques réalisées sur les matériaux synthétisés, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB), afin d'identifier les groupes fonctionnels, d'évaluer la structure cristalline, d'observer la morphologie de surface et de confirmer la formation des composites élaborés.

Ce chapitre présente également les performances photocatalytiques des différents matériaux préparés dans la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation lumineuse. Une attention particulière est portée à l'influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité de la photodégradation, notamment la composition des composites, le temps d'irradiation, les propriétés morphologiques ainsi que les caractéristiques de surface des photocatalyseurs.

Par ailleurs, une discussion approfondie du mécanisme photocatalytique proposé est développée afin de mieux comprendre le rôle des espèces réactives générées ainsi que les phénomènes de transfert, de migration et de séparation des charges au sein des hétérojonctions formées entre les semi-conducteurs. L'ensemble des résultats obtenus permet ainsi d'évaluer les performances des matériaux synthétisés et de mettre en évidence leur potentiel dans les applications de photocatalyse sous irradiation visible.

3.1 La Courbe d'étalonnage du bleu méthylène

La Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène (BM) a été établie par spectrophotométrie UV-Visible. La longueur d'onde maximale d'absorption a d'abord été déterminée par balayage spectral entre 200 et 800 nm, révélant un maximum d'absorption à 665 nm dans la région visible. Une série de solutions étalons, de concentrations comprises entre 2 et 10 $mg \cdot L^{-1}$, a ensuite été préparée par dilution successive de la solution mère. L'absorbance de chaque solution a été mesurée à 665 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. La Courbe d'étalonnage a été obtenue en traçant l'absorbance en fonction de la concentration initiale du colorant ($A = f(C_0)$). Les résultats correspondants sont présentés dans la figure suivante.

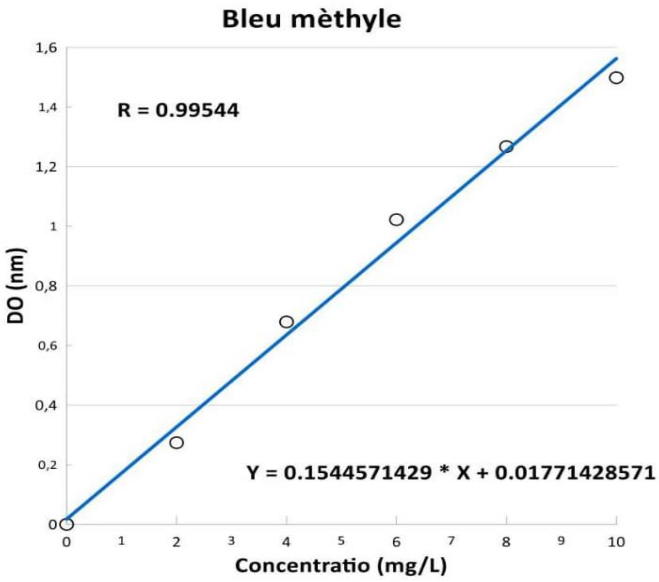


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à la longueur d'onde caractéristique.

3.2 Caractérisation Des Matériaux Synthétisés

3.2.1 Analyse Par Spectroscopie Infrarouge (FTIR) Du Composite g-C_3N_4/V_2O_5

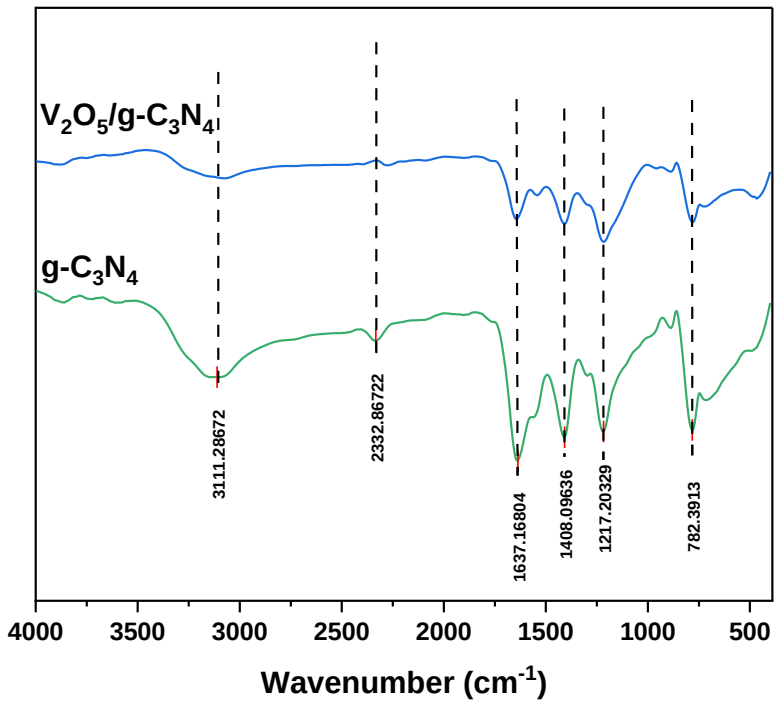


Figure III.2 : Spectres FTIR comparatifs des matériaux synthétisés.

L'analyse FTIR du composite g-C_3N_4/V_2O_5 montre la présence des bandes caractéristiques du g-C_3N_4 ainsi que celles attribuées au V_2O_5, confirmant ainsi la formation du composite. Les bandes observées entre 1200 et 1650 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C–N et C=N des unités aromatiques du g-C_3N_4, tandis que le pic situé autour de 810 cm^{-1} est associé au mode de respiration des unités heptazine caractéristiques de la structure graphitique du carbonitrure. Après incorporation du V_2O_5, de nouvelles bandes apparaissent dans la région des faibles nombres d'onde, attribuées aux vibrations V–O–V et V=O, ce qui confirme la présence des espèces vanadium dans le matériau. On observe également un léger déplacement et une diminution de l'intensité de certaines bandes du g-C_3N_4, traduisant une interaction interfaciale entre les deux phases et suggérant la formation d'une hétérojonction g-C_3N_4/V_2O_5 plutôt qu'un simple mélange physique, ce qui peut favoriser le transfert de charges et améliorer les propriétés photocatalytiques du composite.

3.2.2 Analyse Par Diffraction Des Rayons X (DRX) Du Composite g-C_3N_4/V_2O_5

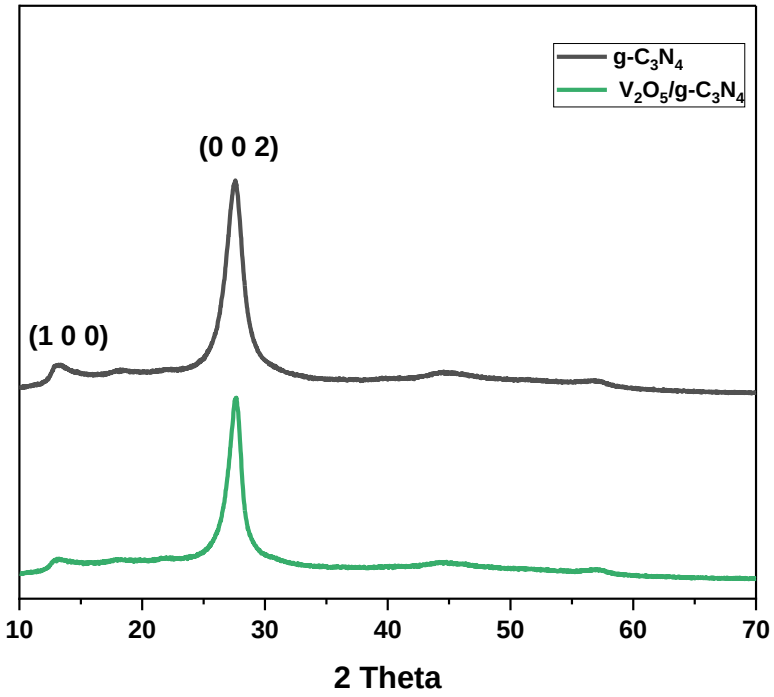


Figure III.3 : Diffractogramme DRX du g-C_3N_4 pur et du composite V_2O_5/g-C_3N_4.

L'analyse DRX du composite g-C_3N_4/V_2O_5 montre que la structure cristalline du g-C_3N_4 est conservée après l'incorporation du V_2O_5. Le diffractogramme du g-C_3N_4 présente deux pics caractéristiques situés approximativement à 13° et 27,4°, correspondant respectivement au plan cristallographique (100), associé à l'organisation intra-planaire des unités tri-s-triazine, et au plan (002), attribué à l'empilement inter-planaire des couches aromatiques conjuguées du matériau graphitique. Dans le composite V_2O_5/g-C_3N_4, ces pics restent visibles mais avec une légère modification d'intensité et un faible élargissement, indiquant une interaction entre les deux phases sans destruction de la structure du g-C_3N_4. L'absence de pics intenses attribués au V_2O_5 cristallin peut être expliquée par la faible teneur en V_2O_5 (2 %) et sa bonne dispersion sur la surface du g-C_3N_4. Cette modification des pics suggère la formation d'un composite hétérostructuré avec une forte interaction interfaciale entre V_2O_5 et g-C_3N_4, favorisant potentiellement le transfert des charges et l'amélioration des propriétés photocatalytiques du matériau.

3.2.3 Analyse Par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) Du Composite g-C_3N_4/V_2O_5

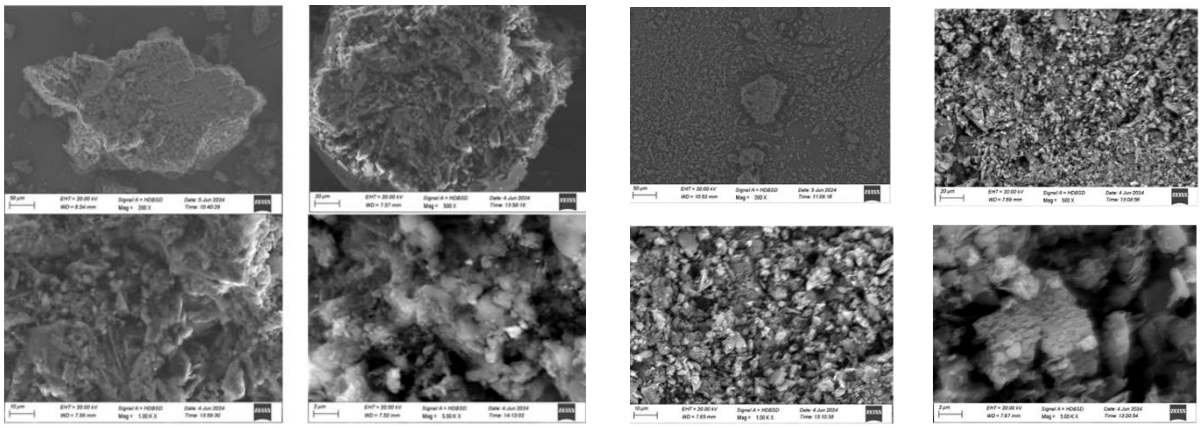


Figure III.4 : Images MEB illustrant la morphologie et la microstructure des matériaux élaborés.

Les micrographies MEB révèlent que le g-C_3N_4 pur possède une morphologie typiquement lamellaire constituée d'agrégats irréguliers et compacts formés par l'empilement de feuillets de tailles variées. À faible grossissement, la surface apparaît relativement homogène mais rugueuse, tandis qu'aux forts grossissements, on distingue des particules fines fortement agglomérées avec la présence de pores et d'interstices entre les grains, traduisant une structure poreuse susceptible d'augmenter la surface spécifique du matériau. Après l'introduction de 2 % de V_2O_5, la morphologie du composite subit une modification notable : les particules deviennent plus denses et plus compactes, avec une texture plus rugueuse et une organisation plus hétérogène. De petites particules attribuées au V_2O_5 apparaissent déposées et bien dispersées sur la surface des feuillets du g-C_3N_4, ce qui confirme l'ancrage des espèces de vanadium sur la matrice carbonée nitrurée. Cette dispersion relativement homogène favorise la création d'un contact interfacial étroit entre les deux semi-conducteurs et suggère la formation d'une hétérojonction V_2O_5/g-C_3N_4. En outre, l'augmentation de la rugosité et de la porosité de surface après modification peut offrir davantage de sites actifs et améliorer l'adsorption des molécules réactives. Ces changements structuraux et morphologiques indiquent que l'incorporation du V_2O_5 influence fortement l'architecture du g-C_3N_4 et pourrait contribuer à une meilleure séparation des paires électron-trou, à une diminution de leur recombinaison et, par conséquent, à une amélioration des performances photocatalytiques du composite.

3.2.4Analyse Par UV (Spectroscopie UV-Visible) Et L'énergie De Gap (Bande Interdite)

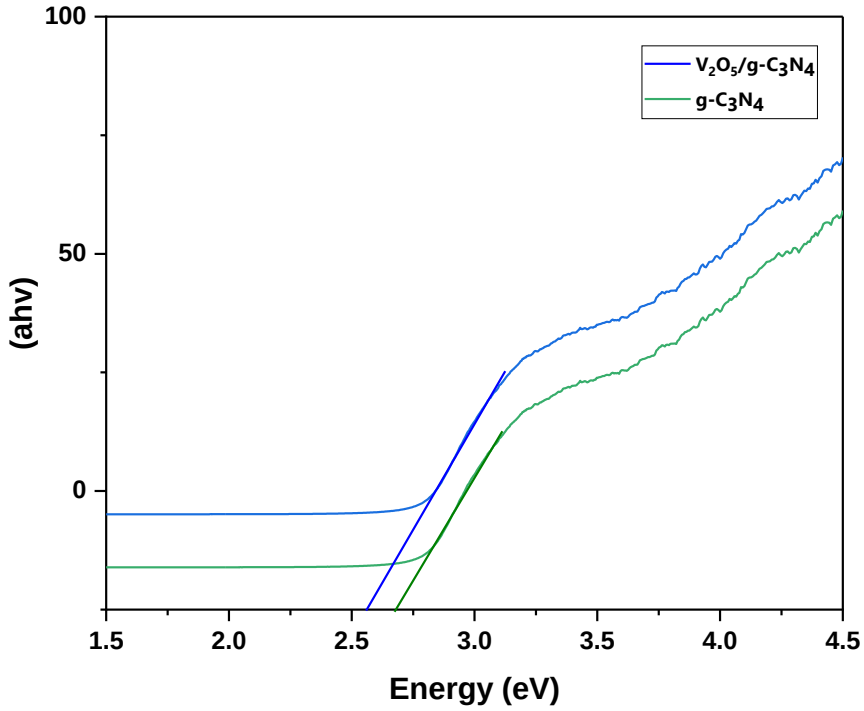


Figure III.5 : Évolution de l'énergie de bande interdite du g-C_3N_4 après incorporation de V_2O_5.

Le graphe de Tauc obtenu à partir des mesures UV-Visible montre que le g-C_3N_4 pur présente une bande interdite (Eg) d'environ 2,75–2,80 eV, valeur caractéristique de ce semi-conducteur, lui permettant d'absorber principalement dans le domaine du visible proche. Après l'incorporation de V_2O_5, le composite V_2O_5/g-C_3N_4 présente une légère diminution de l'énergie de gap, qui devient voisine de 2,60–2,65 eV. Ce déplacement vers les faibles énergies traduit un décalage vers le rouge (Red shift) de l'absorption optique, indiquant une amélioration de la capacité du matériau à absorber la lumière visible. Cette réduction du gap énergétique peut être attribuée à l'interaction électronique entre V_2O_5 et g-C_3N_4 ainsi qu'à la formation d'une hétérojonction entre les deux semi-conducteurs. La présence des espèces de vanadium introduit probablement des niveaux énergétiques intermédiaires dans la structure électronique du g-C_3N_4, facilitant la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. En conséquence, le composite V_2O_5/g-C_3N_4 nécessite moins d'énergie pour exciter les électrons, ce qui favorise la génération des charges photoinduites sous irradiation visible. Cette diminution de l'énergie de bande interdite contribue également à améliorer la séparation des paires électron-trou et à réduire leur recombinaison, ce qui

explique l'amélioration attendue des performances photocatalytiques du composite par rapport au g-C_3N_4 pur.

3.3 Résultats Photocatalytiques

3.3.1 Activité Photocatalytique Des Matériaux g-C_3N_4/V_2O_5

1. Analyse de la Phase d'Adsorption dans le Noir

Avant toute irradiation, une phase d'équilibrage à l'obscurité de 90 minutes est imposée. Cette étape est fondamentale car elle permet d'établir l'équilibre adsorption-désorption entre la surface du photocatalyseurs et les molécules de colorant, garantissant ainsi que la dégradation observée ultérieurement est exclusivement d'origine photocatalytique.

1.1. Comportement des matériaux purs

g-C_3N_4 seul et V_2O_5 seul Ces deux matériaux présentent une adsorption minimale dans le noir ($C_t/C_0 \approx 0.85$ à t = 0 min), indiquant une faible affinité de surface pour le bleu de méthylène dans ces conditions. Ce résultat est cohérent avec leurs structures de surface peu développées et leurs charges de surface inadaptées à l'adsorption cationique du colorant.

1.2. Comportement des composites dopés

L'introduction de V_2O_5 dans la matrice de g-C_3N_4 améliore sensiblement l'adsorption dans le noir, avec une tendance croissante en fonction du taux de dopage

- Composite 0,5% et 1% $C_t/C_0 \approx 0.63–0.64$ à t = 0 min, soit une adsorption d'environ 36–37% du colorant.
- Composite 2% $C_t/C_0 \approx 0.55$ à t = 0 min, adsorption d'environ 45%.
- Composite 4% $C_t/C_0 \approx 0.36$ à t = 0 min, adsorption remarquable d'environ 64%, la plus élevée de la série.

L'augmentation de l'adsorption avec le taux de dopage s'explique par la modification des propriétés de surface du composite l'incorporation de V_2O_5 induit des changements morphologiques (augmentation de la surface spécifique, création de nouveaux sites d'adsorption) et électrostatiques favorisant l'interaction avec les molécules cationiques du bleu de méthylène.

2. Analyse de l'Activité Photocatalytique sous Irradiation

Dès le déclenchement de l'irradiation lumineuse (t = 0), une dégradation progressive et différenciée du bleu de méthylène est observée pour l'ensemble des matériaux étudiés. L'analyse de l'évolution de C_t/C_0 en fonction du temps permet de distinguer plusieurs comportements caractéristiques.

2.1. Faible activité des matériaux purs

g-C_3N_4 seul (K = 0.00087 min^{-1}) Ce matériau affiche la performance photocatalytique la plus faible de la série. Après 180 minutes d'irradiation, la concentration résiduelle atteint $C_t/C_0 \approx 0.74$, soit une dégradation inférieure à 30%. Cette faible efficacité s'explique par la recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées, phénomène limitant bien documenté pour le nitrure de carbone graphitique non modifié.

V_2O_5 seul (K = 0.00137 min^{-1}) Légèrement supérieur à g-C_3N_4 seul, avec $C_t/C_0 \approx 0.67$ à 180 min. Bien que V_2O_5 possède une énergie de bande interdite favorable à l'absorption de la lumière visible, sa performance individuelle reste très limitée en raison d'une séparation de charges insuffisante.

2.2. Amélioration progressive avec le taux de dopage

Les composites V_2O_5/g-C_3N_4 montrent une amélioration spectaculaire des performances photocatalytiques par rapport aux matériaux purs. Une évolution non-monotone est observée en fonction du taux de dopage, avec l'existence d'une concentration optimale

Composite 0,5% (K = 0.01195 min^{-1}) Une amélioration significative est déjà observable à ce faible taux de dopage, avec $C_t/C_0 \approx 0.07$ à 180 min. La formation partielle de l'hétérojonction commence à produire ses effets bénéfiques sur la séparation des charges.

Composite 1% (K = 0.02114 min^{-1}) Les performances s'améliorent considérablement, avec une dégradation quasi-totale ($C_t/C_0 \approx 0.01$ à 180 min). La constante de vitesse est 24 fois supérieure à celle de g-C_3N_4 seul.

Composite 2%Optimal (K = 0.02319 min^{-1}) Ce taux de dopage représente le point de fonctionnement optimal du système. La constante de vitesse est maximale, soit 26,7 fois celle de g-C_3N_4 seul. L'équilibre entre la densité de l'hétérojonction, la surface active disponible et la séparation efficace des charges atteint son optimum à cette composition.

Composite 4% (K = 0.01853 min^{-1}) Une diminution de la constante de vitesse est observée malgré la forte adsorption initiale dans le noir. Cet apparent paradoxe s'explique par la

saturation des sites actifs photocatalytiques un excès de V_2O_5 favorise la formation d'agrégats qui deviennent des centres de recombinaison des charges, dégradant ainsi l'efficacité photocatalytique globale.

Tableau III.1 : Paramètres cinétiques de la photodégradation en fonction du taux de dopage en V_2O_5.

Échantillon	K (min^{-1})	R^2	Amélioration vs g-C_3N_4
g-C_3N_4 seul	0.00087	0.975	Référence
V_2O_5 seul	0.00137	0.955	×1.6
V_2O_5/g-C_3N_4 0,5%	0.01195	0.967	×13.7
V_2O_5/g-C_3N_4 1%	0.02114	0.983	×24.3
V_2O_5/g-C_3N_4 2% ★ Optimal	0.02319	0.953	×26.7
V_2O_5/g-C_3N_4 4%	0.01853	0.900	×21.3

Le coefficient R^2 le plus élevé est obtenu pour le composite à 1% (R^2 = 0.983), indiquant la meilleure linéarité et donc la conformité la plus stricte au modèle de pseudo-premier ordre. La légère diminution de R^2 pour le composite à 4% (R^2 = 0.900) suggère une cinétique plus complexe, probablement influencée par des phénomènes d'adsorption compétitive et de saturation de surface.

3. Effet de l'optimisation du taux de dopage

L'existence d'un taux de dopage optimal à 2% reflète un équilibre délicat entre plusieurs facteurs antagonistes

- Facteurs favorables (croissants avec le dopage) densité de l'hétérojonction, absorption lumineuse élargie, sites d'adsorption supplémentaires.
- Facteurs défavorables (apparaissant en excès) agrégation des particules de V_2O_5, obstruction des sites actifs de g-C_3N_4, formation de centres de recombinaison, diminution de la transparence photonique.

Au-delà de 2%, les effets négatifs l'emportent sur les effets bénéfiques, entraînant la diminution de K observée à 4%. Ce comportement est caractéristique de nombreux systèmes photocatalytiques composites et constitue une observation fondamentale pour l'optimisation des matériaux.

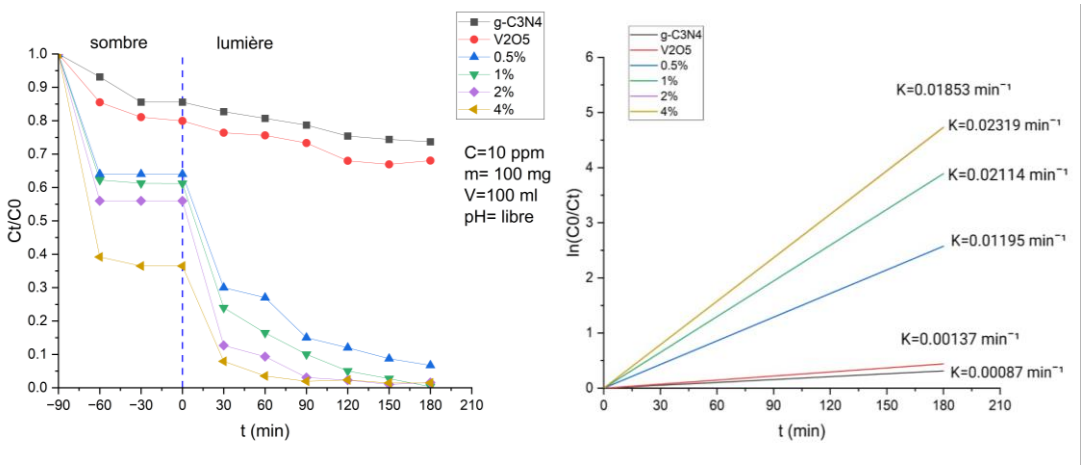


Figure III.6 : Influence du taux de dopage en V_2O_5 sur la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation visible.



Figure III.7 : Constantes de vitesse apparentes et coefficients de corrélation des différents photocatalyseurs.

3.3.2 Effet Du Ph De La Solution Sur La Dégradation Photocatalytique Du Bleu Méthylène

1. Analyse de la Phase d'Adsorption dans le Noir

L'observation de la courbe C_t/C_0 pendant la phase d'obscurité (de $t = -90$ min à $t = 0$) révèle une influence significative du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène à la surface du composite.

1.1. Rôle du Point de Charge Nulle (PCN)

L'adsorption d'un colorant cationique tel que le bleu de méthylène (BM^+) sur un semi-conducteur est gouvernée par les interactions électrostatiques entre la charge de surface du catalyseur et la charge de la molécule. Ce mécanisme repose sur la protonation/déprotonation des groupements de surface du composite, qui modifie sa charge globale selon le pH du milieu. Le point de charge nulle (PCN) du composite V_2O_5/g-C_3N_4 est estimé entre pH 5 et 6, ainsi :

- Pour **pH < PCN** : la surface du catalyseur est chargée positivement, ce qui génère une répulsion électrostatique avec BM^+ et défavorise son adsorption.
- Pour **pH > PCN** : la surface devient chargée négativement, favorisant l'attraction électrostatique avec BM^+ et améliorant son adsorption.

1.2. Résultats Expérimentaux de l'Adsorption

Cette théorie est parfaitement confirmée par les résultats expérimentaux :

- **pH = 3** → adsorption la plus faible (~26%), en raison de la répulsion entre la surface positivement chargée et le colorant cationique.
- **pH = 5** → adsorption intermédiaire (~35%), la surface s'approchant du PCN.
- **pH libre, 7, 9** → adsorption comparable (~40%), la surface étant légèrement négative.
- **pH = 11** → adsorption remarquable (~63%), la surface fortement négative maximisant l'attraction électrostatique avec BM^+.

2. Analyse de l'Activité Photocatalytique sous Irradiation

Dès le déclenchement de l'irradiation (t = 0), une dégradation progressive du bleu de méthylène est observée pour toutes les conditions de pH étudiées. La tendance générale révèle une amélioration monotone de la vitesse de dégradation avec l'augmentation du pH, avec des nuances mécanistiques importantes à chaque domaine.

L'effet du pH sur la photocatalyse hétérogène est **multifactoriel**. Outre les interactions électrostatiques décrites ci-dessus, deux autres mécanismes gouvernent les performances :

a) Production et disponibilité des radicaux •OH

Les radicaux hydroxyle (•OH), espèces oxydantes principales de la photocatalyse, sont produits selon deux voies :

1. Oxydation des OH^- par les trous photogénérés : $h^+ + OH^- \rightarrow \bullet OH$
2. Réduction de l'O_2 adsorbé par les électrons : $e^- \rightarrow O_2\bullet^- \rightarrow HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 \rightarrow \bullet OH$

En milieu basique, la voie (i) est largement favorisée par l'abondance des ions OH^-, ce qui explique l'augmentation de la constante cinétique K avec le pH.

b) Stabilité du colorant en fonction du pH

Le bleu de méthylène est un colorant cationique stable sur une large plage de pH. Cependant, en milieu très basique (pH > 10), une légère décoloration non-photocatalytique peut se produire par **hydrolyse alcaline**. Il convient donc de vérifier, par des témoins appropriés, que la dégradation observée est bien d'origine photocatalytique.

2.1. Milieu Acide Fort pH = 3

C'est la condition la moins favorable (**K = 0,00836 min^{-1}**, soit 3,9 fois inférieur à pH 11). La faible performance s'explique par plusieurs mécanismes conjugués :

- La répulsion électrostatique entre la surface protonée du catalyseur et le colorant cationique limite drastiquement l'adsorption, première étape obligatoire de la photocatalyse.
- En milieu acide fort, les trous photogénérés (h^+) sont consommés préférentiellement par les ions H_3O^+/H^+ plutôt que par les molécules de colorant.
- La concentration en ions hydroxyde (OH^-), précurseurs des radicaux •OH, est très

faible à pH 3, limitant ainsi la production de l'espèce radicalaire principale.

La dégradation finale atteint ~81% après 180 min, la moins bonne de la série.

2.2. Milieu Acide Modéré pH = 5

K = 0,01779 min^{-1} (R^2 = 0,944). Une amélioration significative est observée par rapport à pH 3. La surface s'approchant du PCN, les répulsions électrostatiques s'atténuent et les interactions entre le catalyseur et le colorant deviennent moins défavorables. Cependant, la disponibilité des ions OH^- reste limitée, contraignant encore la production de radicaux •OH par la voie (i). La dégradation atteint ~97% à 180 min.

2.3. pH Libre (~6,5) et pH = 7

pH libre : K = 0,02082 min^{-1} | pH = 7 : K = 0,02246 min^{-1} (R^2 = 0,994, le meilleur de la série). Ces deux conditions constituent la zone de transition autour de la neutralité. La surface est légèrement négative (pH > PCN), favorisant modérément l'adsorption du BM^+. L'équilibre entre la disponibilité des OH^- et la stabilité du catalyseur est optimal, les deux voies de production des radicaux •OH étant actives sans excès perturbateur. La dégradation quasi-totale est atteinte dès 90 min. Le R^2 = 0,994 à pH 7 indique la meilleure conformité au modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

2.4. Milieu Basique pH = 9

K = 0,02782 min^{-1} (R^2 = 0,957). L'augmentation du pH au-delà de la neutralité continue d'améliorer les performances. La concentration accrue en OH^- favorise la production de radicaux •OH selon la réaction $h^+ + OH^- \rightarrow$ •OH (voie i dominante). Parallèlement, l'attraction électrostatique entre la surface négative et BM^+ est renforcée, plaçant davantage de molécules de colorant à proximité des sites actifs. La dégradation totale est atteinte avant 120 min.

2.5. Milieu Basique Fort pH = 11 (Optimal cinétique)

K = 0,03261 min^{-1} (R^2 = 0,929). C'est la condition la plus favorable pour la vitesse de dégradation, avec une constante K 3,9 fois supérieure à celle obtenue à pH 3. L'abondance des ions OH^- maximise la production de radicaux •OH via la voie (i). La forte adsorption initiale dans le noir (~63%) place les molécules de colorant à proximité immédiate des

sites actifs, réduisant la distance de diffusion. La dégradation quasi-totale est atteinte dès t = 30 min, confirmant la cinétique très rapide à ce pH.

Toutefois, il convient de nuancer : bien que pH 11 offre la constante K la plus élevée, il est nécessaire de s'assurer par des témoins que la décoloration observée n'est pas partiellement due à l'hydrolyse alcaline du colorant. Par ailleurs, du point de vue de l'application industrielle, le pH libre (~6,5) ou pH 7 constitue le meilleur compromis efficacité/coût, permettant d'atteindre une dégradation quasi-totale en 180 min sans addition de réactifs chimiques coûteux.

Tableau III.2 : Influence du pH sur les performances et les paramètres cinétiques de photodégradation.

pH	K (min^{-1})	R^2	Adsorption (%) (phase sombre)	Dégradation finale (180 min)
3 (acide fort)	0.00836	0.980	~26%	~81%
5 (acide faible)	0.01779	0.944	~35%	~97%
Libre (~6.5)	0.02082	0.977	~40%	~98%
7 (neutre)	0.02246	0.994	~40%	~99%
9 (basique)	0.02782	0.957	~41%	~99%
11 (basique fort) ★	0.03261	0.929	~63%	~99%

La linéarité des droites $\ln(C_0/Ct) = f(t)$ est vérifiée pour l'ensemble des pH étudiés, avec des coefficients R^2 compris entre 0.929 et 0.994, validant l'applicabilité du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood à tous les régimes de pH. La légère diminution de R^2 aux pH extrêmes (pH 3 et pH 11) est attribuable à des phénomènes non-linéaires en début d'irradiation, liés respectivement à la faible adsorption initiale (pH 3) et à la cinétique très rapide en début de réaction (pH 11).

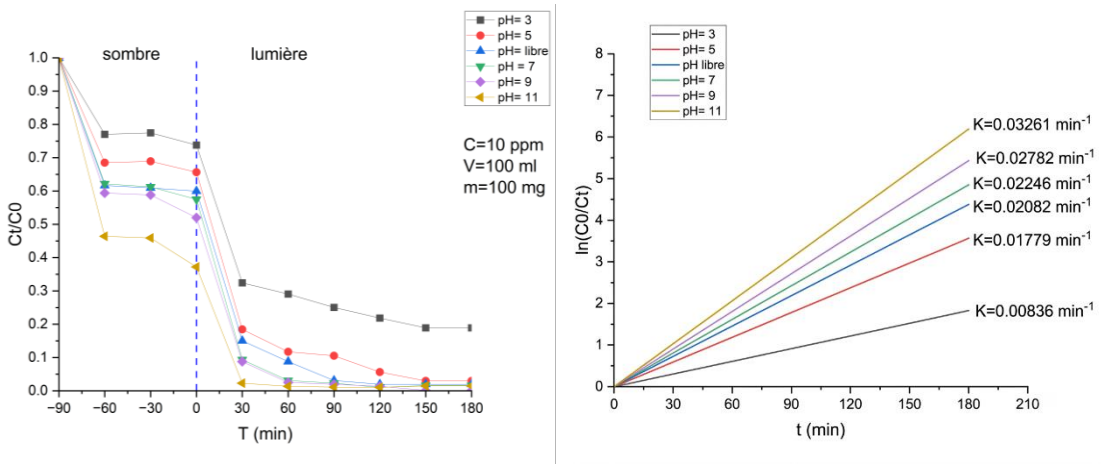


Figure III.8 : Effet du pH sur la cinétique de photodégradation du bleu de méthylène.



Figure III.9 : Variation des constantes de vitesse de photodégradation en fonction du pH.

3.3.3 Effet De La Masse Initiale Du Composite 2% g-C_3N_4/V_2O_5

1. Adsorption en Phase Obscure

La phase d'obscurité, d'une durée de 30 minutes dans cette série d'expériences durée réduite par rapport aux études précédentes en raison des cinétiques plus rapides à pH = 11 révèle une dépendance directe et monotone du taux d'adsorption à la masse de catalyseur engagée. Les valeurs mesurées à t = 0 s'établissent comme suit : ~41 % pour 50 mg ($C_t/C_0 \approx 0,59$), ~52 % pour 100 mg ($C_t/C_0 \approx 0,48$), ~64 % pour 150 mg ($C_t/C_0 \approx 0,36$) et ~74 % pour 200 mg ($C_t/C_0 \approx 0,26$).

Cette évolution s'explique par l'augmentation proportionnelle du nombre de sites d'adsorption disponibles à la surface du composite lorsque la masse de catalyseur croît. Dans les conditions de pH = 11 utilisées ici, la surface du catalyseur est fortement chargée négativement (pH >> PCN), maximisant l'attraction électrostatique avec le colorant cationique BM^+. L'accroissement de la masse amplifie donc cet effet d'adsorption favorable. Il convient de souligner que la forte adsorption observée à 200 mg (~74 %) place une quantité considérable de colorant à proximité immédiate des sites actifs, conditionnant favorablement la phase de dégradation photocatalytique ultérieure.

2. Activité Photocatalytique sous Irradiation

L'analyse des courbes C_t/C_0 en phase lumière révèle des cinétiques remarquablement rapides pour l'ensemble des masses testées, conséquence directe des conditions opératoires optimisées (pH = 11, composite 2% V_2O_5/g-C_3N_4). Une dégradation totale ou quasi-totale est atteinte pour toutes les masses étudiées, avec cependant des vitesses significativement différentes dont l'interprétation requiert la considération de mécanismes à la fois favorables et antagonistes.

De manière générale, l'effet de la masse de catalyseur sur les performances photocatalytiques résulte de la compétition entre deux catégories de mécanismes. D'une part, l'augmentation de la masse de 50 à 150 mg améliore les performances selon trois voies : (i) l'accroissement du nombre de sites photocatalytiques actifs disponibles pour l'absorption des photons et la génération de paires e^-/h^+ ; (ii) l'augmentation de la surface spécifique totale en contact avec la solution, favorisant l'adsorption du colorant et sa réaction avec les espèces réactives

oxygénées (ERO) ; (iii) la production accrue de •OH et $O_2^{\bullet -}$, proportionnelle au nombre de centres actifs irradiés. D'autre part, au-delà d'une masse optimale, plusieurs phénomènes limitants apparaissent et contrebalancent ces effets bénéfiques, comme détaillé en 2.4.

2.1. Masse de 50 mg Référence basse

K = 0,02644 min^{-1} (R^2 = 0,914). À cette masse, le nombre limité de sites actifs par unité de volume de solution constitue le facteur limitant principal, se traduisant par une dégradation progressive mais relativement lente, la dégradation totale n'étant atteinte que vers 120 minutes d'irradiation. Il est néanmoins notable que cette performance demeure nettement supérieure à celle obtenue en conditions de pH neutre lors des études précédentes, confirmant l'effet synergique du milieu basique sur l'activité photocatalytique.

2.2. Masse de 100 mg Amélioration significative

K = 0,03245 min^{-1} (R^2 = 0,883). Le doublement de la masse (50 → 100 mg) entraîne une augmentation de 23 % de la constante cinétique apparente, traduisant directement l'effet favorable de l'accroissement du nombre de sites photocatalytiques actifs et de la surface irradiée disponible (mécanismes i et ii). La dégradation totale est atteinte vers 105 minutes. La légère diminution de R^2 par rapport à la masse de 50 mg suggère un début de déviation au modèle de pseudo-premier ordre strict, imputable à la cinétique plus rapide en début de réaction.

2.3. Masse de 150 mg Masse Optimale

K = 0,06616 min^{-1} (R^2 = 0,965, valeur maximale de la série). Cette masse constitue le point de fonctionnement optimal du système. Un saut cinétique remarquable est observé : K est 2,5 fois supérieur à celui de 50 mg et 2,04 fois supérieur à celui de 100 mg. La dégradation quasi-totale est atteinte dès 45 minutes d'irradiation. Ce résultat exceptionnel traduit l'atteinte d'un équilibre optimal entre la densité de sites actifs, suffisamment élevée pour assurer une production maximale d'ERO ; la pénétration de la lumière dans la suspension, non encore limitée par l'effet d'écran des particules ; le transfert de masse du colorant vers les sites actifs, favorisé par la forte adsorption préalable (~64 %) ; et la disponibilité en O_2 dissous pour la voie radicalaire superoxyde ($O_2^{\bullet -}$). La valeur R^2 = 0,965 atteste par ailleurs de la meilleure conformité au modèle cinétique de pseudo-premier ordre, indiquant que la réaction se

déroule dans des conditions proches de l'idéalité cinétique. La concentration massique optimale correspondante peut être exprimée comme suit :

$$\mathbf{C_{cat} = (m_{cat}/V) = 150\ mg/100\ mL = 1{,}5\ g\backslash cdotpL{-}1}$$

Cette valeur de **1,5 g·L⁻¹** constitue la concentration massique optimale du composite V_2O_5/g-C_3N_4 (2 %) pour la dégradation du bleu de méthylène dans les conditions opératoires définies.

2.4. Masse de 200 mg Régime de Saturation

K = 0,05804 min⁻¹ (R^2 = 0,857, valeur minimale de la série). En dépit d'une adsorption en phase obscure encore plus élevée (~74 %), la constante cinétique diminue par rapport à la masse optimale, passant de 0,06616 à 0,05804 min^{-1}, soit une baisse de 12 %. Ce phénomène de saturation, caractéristique des systèmes photocatalytiques en suspension, résulte de la conjonction de plusieurs effets antagonistes liés à l'excès de catalyseur. L'effet d'écran constitue le mécanisme dominant : les particules en excès absorbent et diffusent la lumière incidente avant qu'elle n'atteigne les particules situées en profondeur dans la suspension, réduisant ainsi l'efficacité globale de l'irradiation. À cela s'ajoutent l'agglomération des particules à forte concentration, qui réduit la surface spécifique effective exposée à la réaction, ainsi que la recombinaison accrue des paires e^-/h^+, la proximité entre particules facilitant le transfert inter-particulaire de charges et augmentant le taux de recombinaison non radiative. La réduction de R^2 à 0,857 confirme par ailleurs la déviation croissante au modèle cinétique idéal sous ces conditions.

Tableau III.3 : Effet de la masse du photocatalyseur sur les paramètres cinétiques et l'efficacité de dégradation.

Masse du catalyseur	K (min^{-1})	R^2	Adsorption (%) (phase sombre)	Temps de dégradation totale
50 mg	0.02644	0.914	~41%	~120 min
100 mg	0.03245	0.883	~52%	~105 min
150 mg ★ Optimal	0.06616	0.965	~64%	~45 min
200 mg	0.05804	0.857	~74%	~45 min

L'ensemble des droites $\ln(C_0/Ct) = f(t)$ présente une bonne linéarité (R^2 entre 0.857 et 0.965), validant le modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour toutes les masses testées. La masse optimale de 150 mg se distingue non seulement par la constante K la plus élevée, mais également par le meilleur coefficient R^2

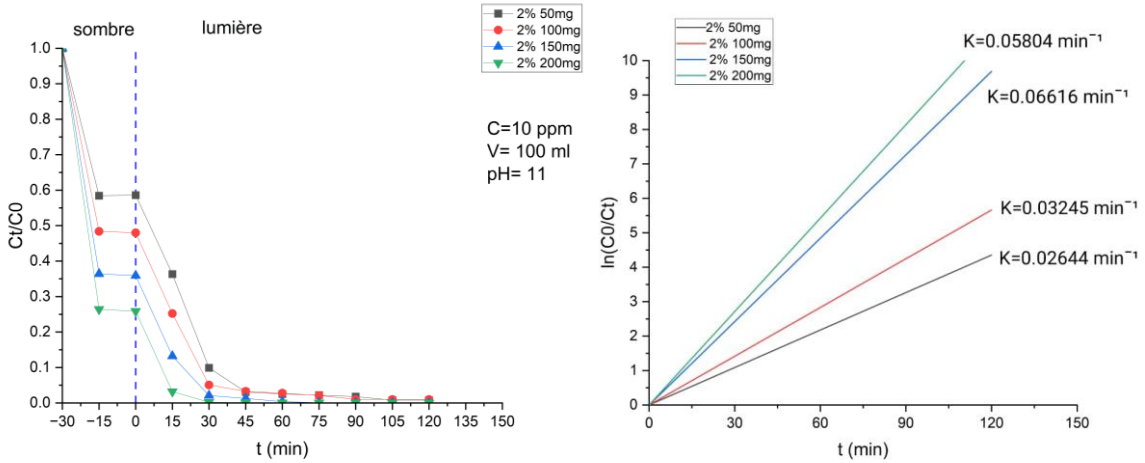


Figure III.10 : Influence de la masse du photocatalyseur 2 % V_2O_5/g-C_3N_4 sur la photodégradation du bleu de méthylène.



Figure III.11 : Évolution des constantes de vitesse en fonction de la masse du photocatalyseur.

3.3.4 Effet De La Concentration Initiale Du Bleu Méthylène

1. Adsorption en Phase Obscure

La phase d'obscurité de 30 minutes révèle une tendance inverse à celle observée lors de l'étude de l'effet de masse : le taux d'adsorption relative, exprimé en pourcentage de C_0, diminue de manière significative avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Les valeurs mesurées à t = 0 s'établissent comme suit : ~64 % pour C_0 = 10 ppm ($C_t/C_0 \approx 0,36$), ~23 % pour C_0 = 15 ppm ($C_t/C_0 \approx 0,77$), ~9 % pour C_0 = 20 ppm ($C_t/C_0 \approx 0,91$) et ~8 % pour C_0 = 30 ppm ($C_t/C_0 \approx 0,92$).

Ce comportement s'explique par la saturation progressive des sites d'adsorption disponibles à la surface du composite. La capacité maximale d'adsorption du matériau exprimée en mg de colorant par gramme de catalyseur constitue une propriété intrinsèque fixe. À C_0 = 10 ppm, le nombre de molécules de colorant est faible devant le nombre de sites disponibles, permettant à la quasi-totalité des sites d'adsorber du BM^+ et conduisant à un taux relatif élevé. À C_0 = 30 ppm en revanche, les molécules de colorant sont en excès par rapport aux sites d'adsorption : seule une fraction limitée de C_0 est adsorbée, d'où un taux relatif très faible malgré une adsorption absolue supérieure. Ce phénomène est parfaitement décrit par l'isotherme de Langmuir, selon lequel la capacité d'adsorption tend vers un plateau (q_max) à mesure que la concentration en solution augmente.

2. Activité Photocatalytique sous Irradiation

L'analyse des courbes C_t/C_0 sous irradiation révèle une tendance claire et systématique : la vitesse de dégradation photocatalytique diminue significativement avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Cette relation inverse entre la constante cinétique apparente K et C_0 constitue un comportement universel en photocatalyse hétérogène, explicable par quatre mécanismes complémentaires opérant simultanément.

Mécanisme I Compétition pour les sites actifs

L'augmentation de C_0 accroît le nombre de molécules en compétition pour un nombre fixe de sites actifs à la surface du catalyseur. Le rapport [sites actifs] / [molécules de colorant] diminue, réduisant la probabilité d'interaction productive entre les espèces radicalaires générées et les molécules de colorant adsorbées.

Mécanisme II Effet d'écran optique interne

À concentration élevée, les molécules de bleu de méthylène en solution absorbent une fraction significative du rayonnement incident avant qu'il n'atteigne la surface du catalyseur. L'intensité lumineuse effective à la surface du semi-conducteur décroît selon la loi de Beer-Lambert avec l'augmentation de C_0, réduisant le flux de photons disponibles pour la génération de paires e^-/h^+.

Mécanisme III Saturation des espèces radicalaires (•OH)

Le taux de production des radicaux •OH est déterminé par le flux de photons absorbés par le catalyseur et non par la concentration en colorant. Lorsque C_0 augmente, le nombre de molécules à dégrader dépasse la capacité de production de radicaux du système, créant un goulot d'étranglement cinétique : la quantité de •OH disponible devient insuffisante pour assurer la dégradation rapide de la totalité du colorant présent.

Mécanisme IV Adsorption compétitive des intermédiaires de dégradation

À forte concentration initiale, les intermédiaires de dégradation formés lors de la minéralisation partielle du colorant (composés aromatiques, carboxylates, etc.) peuvent occuper les sites actifs du catalyseur, entrant en compétition avec les molécules de BM^+ résiduelles et ralentissant ainsi la cinétique globale. Ces quatre mécanismes sont cohérents avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood généralisé, selon lequel la vitesse de dégradation s'exprime comme :

$$R = \frac{K1 \times Kads \times C0}{1 + Kads \times C0}$$

Où k_1 est la constante de vitesse intrinsèque de la réaction photocatalytique et K_ads la constante d'adsorption du colorant sur le catalyseur. À faible concentration ($K_{ads} \times C_0 << 1$), cette expression se simplifie en une cinétique apparente de pseudo-premier ordre avec $K = k_1 \times K_{ads}$, ce qui explique simultanément la validité du modèle de pseudo-premier ordre aux quatre concentrations testées et la diminution de K avec C_0.

2.1. C_0 = 10 ppm Condition Optimal

K = 0,03605 min^{-1} (R^2 = 0,769). Cette concentration fournit la constante cinétique la plus élevée de la série, avec une dégradation totale atteinte dès t ≈ 30 min et une demi-vie $t_{1/2}$ ≈ 19 min. La forte adsorption préalable (~64 %) place les molécules de colorant directement au contact des sites photocatalytiques actifs (Mécanisme I favorable), maximisant la probabilité de réaction avec les espèces radicalaires générées sous irradiation. La valeur de R^2 relativement faible (0,769) ne traduit pas une inadéquation du modèle, mais résulte de la cinétique très rapide en début de réaction : la quasi-totalité du colorant étant dégradée en moins de 30 minutes, la faible concentration résiduelle dans la seconde partie de l'expérience génère une déviation de la représentation $\ln(C_0/Ct) = f(t)$ par rapport à la linéarité du pseudo-premier ordre strict.

2.2. C_0 = 15 ppm Dégradation Avancée

K = 0,01258 min^{-1} (R^2 = 0,991, valeur maximale de la série). Par rapport à C_0 = 10 ppm, K diminue d'un facteur 2,9, traduisant l'entrée en jeu progressif des mécanismes limitants décrits ci-dessus. La dégradation progresse de manière régulière pour atteindre ~93 % à 180 min. La valeur R^2 = 0,991 témoigne d'une conformité quasi-parfaite au modèle cinétique de pseudo-premier ordre sur l'ensemble de la durée d'irradiation, confirmant la stabilité du mécanisme réactionnel à cette concentration et l'absence de perturbation significative par les intermédiaires de dégradation (Mécanisme IV peu actif).

2.3. C_0 = 20 ppm Dégradation Partielle

K = 0,00773 min^{-1} (R^2 = 0,979). Une diminution supplémentaire de K d'un facteur 1,6 par rapport à C_0 = 15 ppm est observée. La dégradation n'atteint que ~82 % à 180 min, laissant une concentration résiduelle significative d'environ 3,6 ppm. L'effet d'écran optique (Mécanisme II) devient à ce stade non négligeable, la densité optique de la solution à C_0 = 20 ppm réduisant sensiblement le flux photonique effectif atteignant la surface du catalyseur.

2.4. C_0 = 30 ppm Régime Limité

K = 0,00534 min^{-1} (R^2 = 0,976). Cette valeur constitue la constante cinétique la plus faible de la série, soit 6,8 fois inférieure à celle obtenue à C_0 = 10 ppm, avec une demi-vie estimée

à $t_{1/2} \approx 130$ min contre 19 min à 10 ppm. La dégradation n'atteint que ~70 % après 180 minutes, avec une concentration résiduelle d'environ 9 ppm, démontrant que le système photocatalytique atteint ses limites de capacité à cette concentration. Les quatre mécanismes limitants (Mécanismes I à IV) opèrent simultanément et de manière cumulative, conduisant à un goulot d'étranglement cinétique sévère.

Tableau III.4 : Influence de la concentration initiale du colorant sur les performances photocatalytiques.

Concentration initiale C_0	K (min^{-1})	R^2	Adsorption (%) (phase sombre)	Dégradation (180 min)	$t_{1/2}$ (min)
10 ppm ★	0.03605	0.769	~64%	~100%	~19
15 ppm	0.01258	0.991	~23%	~93%	~55
20 ppm	0.00773	0.979	~9%	~82%	~90
30 ppm	0.00534	0.976	~8%	~70%	~130

Note $t_{1/2}$ désigne le temps de demi-vie, calculé par la relation $t_{1/2} = \ln(2)/K$, représentant le temps nécessaire pour dégrader 50% de la concentration initiale en colorant.

Tableau III.5 : Synthèse de l'optimisation des paramètres opératoires de la photodégradation.

Étape d'optimisation	Conditions	K (min^{-1})
1. Dopage optimal (2%)	m=100 mg, pH libre, C_0=10 ppm	0.02319
2. + Optimisation pH (pH = 11)	m=100 mg, pH = 11, C_0=10 ppm	0.03261
3. + Optimisation masse (150 mg)	m=150 mg, pH = 11, C_0=10 ppm	0.06616
4. Étude C_0 (10 ppm optimal)	m=150 mg, pH = 11, C_0=10 ppm	0.03605*

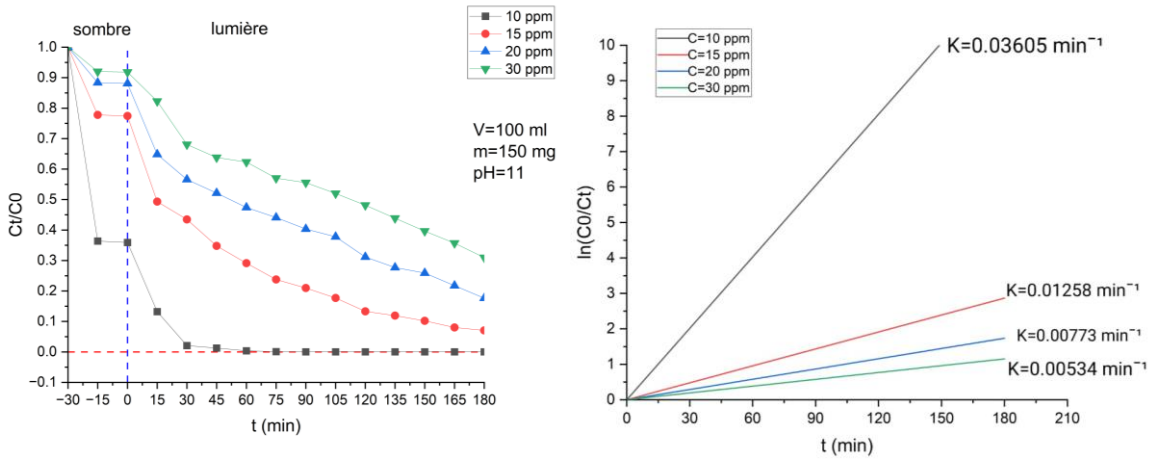


Figure III.12 : Influence de la concentration initiale du colorant sur la photodégradation photocatalytique.

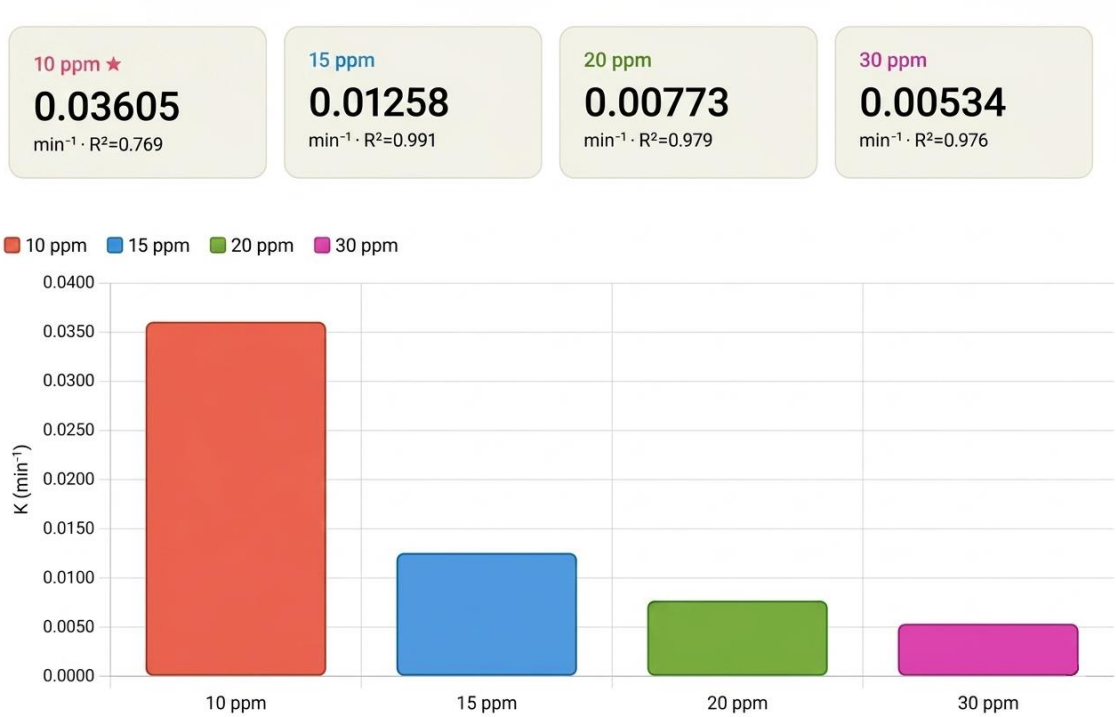


Figure III.13 : Variation des constantes de vitesse en fonction de la concentration initiale du bleu de méthylène.

3.3.5 Étude Du Phénomène De Charge/Décharge Du Composite g-C_3N_4/V_2O_5 Et Son Effet Sur La Dégradation Du Bleu Méthylène

1. Principe du Cycle Charge/Décharge Photocatalytique

1.1. Phase de Charge Pré-irradiation Solaire

Durant la phase de charge, le composite 2% V_2O_5/g-C_3N_4 est soumis à un rayonnement solaire simulé. L'absorption de photons d'énergie supérieure à la bande interdite (E_g) du composite génère des paires électron-trou selon :

$$h\nu + \underset{catalyseur}{2\%\,V_2O_5/\text{g-}C_3N_4} \rightarrow e^-_{(BC)} + h^+_{(BV)}$$

Une fraction de ces charges est capturée et stabilisée dans des états de pièges associés aux défauts structuraux du composite : lacunes d'oxygène dans V_2O_5, défauts azotés dans g-C_3N_4, et états d'interface de l'hétérojonction V_2O_5/g-C_3N_4. La nature de ces sites de stockage est multiforme et complémentaire.

Les lacunes d'oxygène (VO) dans V_2O_5 constituent des défauts ponctuels créant des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite, agissant comme pièges à électrons profonds thermiquement libérables à température ambiante sur des échelles de temps de l'ordre de l'heure, en cohérence avec les cinétiques nocturnes observées expérimentalement. Les défauts azotés dans g-C_3N_4 lacunes d'atomes d'azote et groupements amine de surface constituent quant à eux des pièges superficiels à trous (h^+), qui libèrent ces derniers dans l'obscurité pour générer des radicaux •OH par oxydation directe des ions OH^- adsorbés, mécanisme particulièrement efficace à pH = 11. Les états d'interface de l'hétérojonction V_2O_5/g-C_3N_4 représentent les sites de piégeage les plus efficaces et les plus nombreux du composite : la zone de charge d'espace et les états interfaciaux spécifiques générés à l'interface entre les deux semi-conducteurs sont directement maximisés par l'optimisation du taux de dopage à 2% V_2O_5/g-C_3N_4. Enfin, les couples redox de surface de type quinone/hydroquinone présents sur g-C_3N_4 contribuent à l'activité nocturne prolongée par stockage et cession réversibles d'électrons via des mécanismes électrochimiques de surface.

La durée de la pré-irradiation détermine directement la quantité de charges stockées dans ces sites, et donc le potentiel d'activité photocatalytique nocturne.

1.2. Phase de Décharge Activité Catalytique dans l'Obscurité

Dans l'obscurité, les charges piégées sont libérées progressivement selon une cinétique thermiquement activée et initient les réactions redox suivantes :

$$e^-_{(piégé)} + O_{2(ads)} \rightarrow O_2^{\bullet -} \rightarrow HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \rightarrow \bullet OH \quad \text{(voie superoxyde)}$$

$$h^+_{(piégé)} + OH^-_{(ads)} \rightarrow \bullet OH \quad \text{(voie hydroxyle directe, favorisée à pH = 11)}$$

$$\bullet OH + BM_{(ads)} \rightarrow \text{intermédiaires} \rightarrow \text{minéralisation nocturne}$$

Le cycle complet peut être schématisé comme suit :

$$\underbrace{\text{CHARGE}}_{\text{lumière, 1–5 h}} \xrightarrow{e^-/h^+ \text{ stockés dans défauts}} \underbrace{\text{DÉCHARGE}}_{\text{obscurité, 210 min}} \xrightarrow{\bullet OH,\, O_2^{\bullet -}} \text{dégradation de BM}$$

2. Résultats Expérimentaux et Interprétation

2.1. Vue d'Ensemble

L'analyse des courbes $C_t/C_0 = f(t)$ en phase obscure révèle une tendance remarquable et systématique : la vitesse de décomposition nocturne du bleu de méthylène augmente avec la durée de pré-irradiation. Cette observation constitue la preuve expérimentale directe du stockage et de la libération différée de charges photocatalytiques dans le composite 2% V_2O_5/g-C_3N_4. Contrairement aux photocatalyseurs conventionnels qui cessent toute activité dès l'extinction de la source lumineuse, le composite 2% V_2O_5/g-C_3N_4 maintient une activité de dégradation significative et durable dans l'obscurité, conditionnée par la durée de la pré-irradiation.

2.2. Analyse Détaillée par Durée de Pré-irradiation

a) Référence sans pré-irradiation (0 h)

K = 0,00185 min^{-1} (R^2 = 0,815). En l'absence de pré-irradiation, le catalyseur ne possède aucune charge stockée. La décroissance de C_t/C_0 dans l'obscurité correspond exclusivement à l'adsorption physico-chimique conventionnelle du colorant physisorption et chimisorption sans contribution photocatalytique. L'élimination n'atteint que ~36 % après 210 min. La valeur modérée du R^2 (0,815) reflète l'hétérogénéité des mécanismes d'adsorption passifs, qui ne suivent pas une cinétique de pseudo-premier ordre aussi rigoureuse que les processus photocatalytiques. Cette condition établit la ligne de base de l'activité nocturne intrinsèque du matériau non chargé.

b) Pré-irradiation de 1 heure

K = 0,00339 min^{-1} (R^2 = 0,890). Dès 1 h de pré-irradiation, une activité nocturne améliorée est clairement observable : K est 1,83 fois supérieur à la référence, et l'élimination nocturne atteint ~52 % en 210 min. Une heure d'irradiation est suffisante pour amorcer le remplissage des états de pièges du composite principalement les sites superficiels de g-C_3N_4 et les lacunes V_O de V_2O_5 —, bien que la capacité de stockage ne soit encore que partiellement exploitée. L'absence de plateau sur la courbe C_t/C_0 à 210 min confirme que les charges piégées continuent d'être libérées au-delà de la durée d'observation.

c) Pré-irradiation de 3 heures

K = 0,00599 min^{-1} (R^2 = 0,980). Un saut qualitatif majeur est observé par rapport à 1 h : K augmente d'un facteur 1,77 par rapport à 1 h et d'un facteur 3,24 par rapport à la référence. L'élimination nocturne atteint ~73 % en 210 min. Ce résultat traduit un remplissage substantiel des sites de piégeage après 3 h d'irradiation, notamment les états d'interface de l'hétérojonction, qui constituent les pièges les plus profonds et les plus nombreux du composite. L'excellent R^2 = 0,980 confirme que la libération des charges stockées suit une cinétique de pseudo-premier ordre bien définie, caractéristique d'un mécanisme de dépiégeage homogène et contrôlé.

d) Pré-irradiation de 5 heures Condition Optimale

K = 0,00646 min^{-1} (R^2 = 0,983, valeur maximale de la série). Cette durée constitue la condition de pré-irradiation la plus efficace : K est 3,49 fois supérieur à la référence (0 h) et l'élimination nocturne atteint ~76 % en 210 min. La courbe C_t/C_0 ne présente toujours pas de plateau à 210 min, indiquant que la décharge n'est pas encore complète à ce stade et que des charges piégées demeurent disponibles au-delà de la durée d'observation. La valeur R^2 = 0,983 atteste de la meilleure conformité au modèle cinétique de pseudo-premier ordre de toute la série.

Il convient de souligner que la faible différence de K entre 3 h et 5 h de pré-irradiation (0,00599 vs 0,00646 min^{-1}, soit +8 %) suggère que le taux de remplissage des états de pièges tend vers un plateau entre ces deux durées, reflétant la densité finie des sites de piégeage disponibles dans la structure du composite. Ce comportement est cohérent avec un modèle de remplissage progressif des pièges selon une loi de saturation : les sites les plus accessibles (pièges superficiels) sont remplis en premier lors de la phase initiale d'irradiation, tandis que les pièges plus profonds notamment les états d'interface nécessitent des durées d'irradiation plus longues pour atteindre leur capacité maximale.

Tableau III.6 : Effet du temps de pré-irradiation sur l'activité photocatalytique et les paramètres cinétiques.

Durée d'irradiation (charge)	K_nuit (min-1)	R^2	Elimination nocturne (%)	Ct/C0 final	Amélioration vs 0h
0 h (réf) non irradie	0.00185	0.815	~36%	~0.64	x1.0
1 h pré-irradie	0.00339	0.890	~52%	~0.48	x1.8
3 h pré-irradie	0.00599	0.980	~73%	~0.27	x3.2
5 h pré-irradie	0.00646	0.983	~76%	~0.24	x3.5

L'amélioration progressive du coefficient R^2 avec la durée de pré-irradiation (de 0.815 a 0.983) est un résultat particulièrement significatif il démontre que la pré-irradiation n'améliore pas seulement la vitesse d'élimination, mais transforme également la nature du mécanisme nocturne, le faisant passer d'une adsorption multi-mécanismes hétérogène (0h) a une décharge cinétiquement contrôlée et uniforme (5h). Cela reflète l'homogénéisation progressive du mécanisme nocturne dominant.

Tableau III.7 : Comparaison des performances catalytiques des photocatalyseurs avant et après pré-irradiation.

Propriété	Catalyseur 0h (réf)	Catalyseur 5h pré-irradie	Impact
Charges stockées	Aucune	e-/h+ pièges dans défauts	Réactions redox nocturnes
ERO générées ds noir	Négligeables	.OH, O2.- (libération progressive)	Dégradation sans lumière
K nuit (min-1)	0.00185	0.00646	x3.5
R2 cinétique	0.815	0.983	Meilleure homogénéité
Elimination BM (210 min)	~36%	~76%	+40 points

Cette étude analyse l'effet du temps de pré-irradiation du photocatalyseur (0, 1, 3 et 5 h) sur la dégradation d'un colorant en conditions sombres (C_0 = 10 ppm, V = 100 mL, m = 150 mg, pH = 11). Les résultats montrent que la pré-irradiation améliore progressivement l'activité catalytique nocturne, avec une constante cinétique K passant de 0,00185 min^{-1} (0 h) à 0,00646 min^{-1} (5 h), soit une multiplication par 3,5. Le taux d'élimination du colorant augmente de ~36 % à ~76 % après 210 min, tandis que le coefficient R^2 s'améliore de 0,815 à 0,983, indiquant une cinétique de dégradation plus uniforme et mieux contrôlée. Ce comportement est attribué au stockage de charges photogénérées (e^-/h^+) dans les défauts cristallins du matériau, libérées progressivement dans l'obscurité sous forme d'espèces réactives de l'oxygène ($\cdot OH$, $O_2\cdot^-$). Par ailleurs, l'effet du pH révèle que le milieu basique (pH = 11) est optimal, avec K = 0,03261 min^{-1}, confirmant que les conditions alcalines favorisent significativement la photodégradation. Ces résultats démontrent que la pré-irradiation transforme le mécanisme nocturne d'une simple adsorption vers une dégradation photocatalytique différée et efficace.

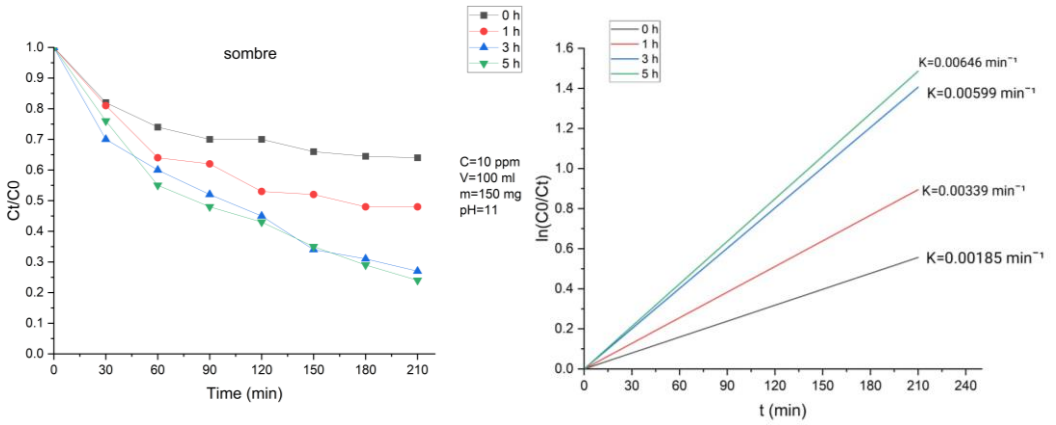


Figure III.14 : Effet du temps d'activation préalable du photocatalyseur sur la dégradation en conditions d'obscurité.



Figure III.15 : Évolution des constantes de vitesse en fonction du temps d'activation du photocatalyseur.

3.4. Conclusion

Ce troisième chapitre a permis de mettre en évidence l'efficacité du composite g-C_3N_4/V_2O_5 dans la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation lumineuse. Les résultats expérimentaux obtenus ont confirmé la validité des hypothèses formulées au cours de l'étude bibliographique et démontré l'intérêt scientifique de l'élaboration d'une hétérojonction entre les deux semi-conducteurs. Les analyses physicochimiques réalisées par FTIR, DRX, MEB et UV-Visible ont confirmé la formation effective du composite g-C_3N_4/V_2O_5 ainsi que l'existence d'interactions interfaciales favorables entre les deux matériaux. Les observations morphologiques ont révélé une amélioration de la rugosité et de la porosité de surface, favorisant l'augmentation des sites actifs photocatalytiques. De plus, la réduction de la bande interdite énergétique du composite a démontré une meilleure aptitude à absorber la lumière visible, contribuant ainsi à l'amélioration de son activité photocatalytique. Les essais de dégradation du bleu de méthylène ont montré que le composite contenant 2 % massique de V_2O_5 présente les meilleures performances photocatalytiques. Cette amélioration est attribuée à l'effet synergique de l'hétérojonction, qui favorise la séparation et le transfert des charges photogénérées tout en limitant leur recombinaison. L'optimisation des paramètres opératoires a également permis d'identifier les conditions expérimentales les plus favorables en termes de pH, de masse du catalyseur et de concentration initiale du polluant. L'un des apports majeurs de cette étude réside dans la mise en évidence du phénomène de stockage et de restitution des charges photogénérées par le composite après pré-irradiation. Cette capacité à maintenir une activité photocatalytique dans l'obscurité confère au matériau un caractère innovant et ouvre des perspectives prometteuses pour des applications de dépollution sous irradiation solaire intermittente. Les résultats obtenus démontrent que le composite g-C_3N_4/V_2O_5 constitue un photocatalyseur performant et prometteur pour le traitement des eaux contaminées par les colorants organiques. Cette étude confirme l'intérêt de l'ingénierie des hétérojonctions semi-conductrices dans l'amélioration des procédés photocatalytiques et ouvre la voie à de futures investigations portant sur la stabilité, la réutilisation et l'application du matériau à l'échelle industrielle.

Conclusion Générale Et Perspectives

Le présent travail de recherche a été consacré à la conception, à la synthèse et à l'évaluation d'un composite photocatalytique innovant à base de nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4) et de pentoxyde de vanadium (V_2O_5), destiné au traitement des eaux contaminées par des polluants organiques, notamment le bleu de méthylène. Cette étude s'inscrit dans le contexte des préoccupations environnementales croissantes liées à la pollution des ressources hydriques par les effluents industriels, en particulier ceux issus du secteur textile, caractérisés par leur forte charge en composés organiques persistants et difficilement biodégradables. Dans cette perspective, la photocatalyse hétérogène a été retenue comme une technologie avancée particulièrement prometteuse en raison de sa capacité à générer des espèces radicalaires hautement réactives capables de minéraliser les polluants organiques en composés inoffensifs. Le choix du système g-C_3N_4/V_2O_5 repose sur la complémentarité des propriétés électroniques et structurales des deux semi-conducteurs, permettant d'améliorer l'absorption de la lumière visible ainsi que la séparation des charges photogénérées.

Les matériaux élaborés ont été synthétisés avec succès par des méthodes simples et reproductibles, puis caractérisés par différentes techniques physicochimiques, notamment la FTIR, la DRX, le MEB et la spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus ont confirmé la formation effective de l'hétérojonction g-C_3N_4/V_2O_5 ainsi qu'une modification favorable des propriétés structurales, morphologiques et optiques du composite. La réduction de la bande interdite énergétique et l'amélioration de l'absorption dans le domaine visible traduisent l'effet synergique généré par l'association des deux matériaux.

Les essais photocatalytiques réalisés sur le bleu de méthylène ont démontré une amélioration remarquable des performances du composite par rapport au g-C_3N_4 pur. L'optimisation des paramètres opératoires a permis d'identifier un taux de dopage optimal de 2 % massique de V_2O_5, associé aux meilleures constantes cinétiques de dégradation. Les résultats expérimentaux ont également confirmé que les mécanismes réactionnels suivent le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Langmuir–Hinshelwood, mettant en évidence l'efficacité de la séparation des charges électron-trou et la génération accrue d'espèces réactives de l'oxygène.

Conclusion Générale Et Perspectives

L'un des apports scientifiques majeurs de cette étude réside dans la mise en évidence du phénomène original de charge/décharge photocatalytique du composite g-C_3N_4/V_2O_5. Les résultats ont montré que le matériau est capable de stocker les charges photogénérées sous irradiation puis de les restituer progressivement dans l'obscurité, maintenant ainsi une activité photocatalytique nocturne significative. Ce comportement innovant ouvre des perspectives particulièrement prometteuses pour le développement de photocatalyseurs à mémoire lumineuse destinés aux applications de dépollution sous irradiation solaire intermittente. Au-delà des performances obtenues, cette étude met en évidence l'intérêt de l'ingénierie des hétérojonctions semi-conductrices dans l'amélioration des procédés photocatalytiques appliqués au traitement des eaux. Les résultats obtenus confirment que le composite g-C_3N_4/V_2O_5 constitue un matériau photocatalytique performant, stable et prometteur pour l'élimination des colorants organiques en milieu aqueux.

En définitive, ce travail ouvre des perspectives de recherche importantes portant notamment sur l'optimisation des propriétés du composite, l'étude approfondie des mécanismes réactionnels, l'évaluation de la stabilité et de la recyclabilité du matériau, ainsi que son application à d'autres familles de polluants et à des systèmes de traitement à plus grande échelle. Ces orientations futures pourraient contribuer au développement de solutions technologiques durables et innovantes pour la préservation des ressources en eau et la lutte contre la pollution environnementale.

Perspectives

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ouvrent plusieurs perspectives scientifiques et technologiques prometteuses pour l'amélioration des performances photocatalytiques du composite g-C_3N_4/V_2O_5 et son éventuelle valorisation à l'échelle industrielle. Dans un premier temps, des travaux complémentaires pourraient être consacrés à l'optimisation des propriétés structurales et électroniques du matériau par différentes stratégies de modification, telles que le dopage par des métaux de transition ou des métaux nobles, la nanostructuration du g-C_3N_4 ou encore l'élaboration d'hétérojonctions ternaires associant plusieurs semi-conducteurs. Ces approches permettraient d'améliorer davantage la séparation des charges photogénérées, d'élargir l'absorption lumineuse vers le visible et le proche infrarouge, et d'augmenter la densité des sites actifs photocatalytiques.

Par ailleurs, une étude plus approfondie des mécanismes photocatalytiques pourrait être envisagée à travers l'identification précise des espèces réactives générées durant la réaction ainsi que l'analyse des phénomènes de transfert et de piégeage des charges. L'utilisation de techniques avancées telles que la photoluminescence résolue en temps, la résonance paramagnétique électronique ou les analyses électrochimiques permettrait d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans l'activité photocatalytique et dans le phénomène de stockage photonique observé. Il serait également pertinent d'étendre l'application du composite à d'autres catégories de polluants organiques émergents, tels que les antibiotiques, les pesticides, les composés pharmaceutiques ou les phénols, afin d'évaluer la polyvalence du matériau dans différentes matrices aqueuses. Des essais sous irradiation solaire naturelle ainsi que des études de stabilité et de recyclabilité sur plusieurs cycles d'utilisation seraient indispensables pour confirmer la durabilité du photocatalyseur dans des conditions proches des applications réelles.

Enfin, le passage vers une application industrielle nécessitera le développement de réacteurs photocatalytiques adaptés aux procédés continus, ainsi que l'immobilisation du photocatalyseur sur des supports solides afin de faciliter sa récupération et sa réutilisation. Des études technico-économiques et environnementales devront également être réalisées afin d'évaluer la viabilité industrielle du procédé et son impact environnemental global. Ainsi, les perspectives dégagées à l'issue de ce travail constituent une base solide pour la poursuite des recherches dans le domaine de la photocatalyse environnementale et pour le développement futur de technologies innovantes dédiées à la dépollution durable des ressources hydriques.

Références Bibliographiques

1. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - a mini review. Global NEST Journal. 2013;10:376–385. doi:10.30955/gnj.000598
2. Haroun MH. Etude et modélisation des différents procédés pour l'élimination de polluants présents dans les effluents aqueux [thèse de doctorat]. Alger : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) ; 2025.
3. Touati L. Cours de pollution des eaux [cours]. Constantine : Université Frères Mentouri Constantine 1, Département Biologie & Écologie Végétale ; 2021.
4. Ouarda B, Chaouch K. Elimination du Bleu de Méthylène et de la Rhodamine B par une biomasse locale [mémoire de master]. Mostaganem : Université de Mostaganem - UMAB ; 2021.
5. Chen Y, Chen Y, Zheng N, et al. Root-associated microbes drive caffeine mineralization for water pollution control. Chem Eng J. 2025;525:169943. doi:10.1016/j.cej.2025.169943
6. Mrabet D. Synthèse de matériaux nanocomposites par assemblage de nanoparticules métalliques (Au, Cu) et d'oxydes de métaux (TiO2, ZrO2) pour application en catalyse [mémoire de maîtrise]. Québec, Canada: Université Laval; 2008
7. Benkhaya S, M'Rabet S, El Harfi A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. Inorg Chem Commun. 2020;115:107891. doi:10.1016/j.inoche.2020.107891
8. Abu Al-Rub FA, Fares MM, Mohammad AR. Use of nanohybrid nanomaterials in water treatment: highly efficient removal of ranitidine. RSC Adv. 2020;10:37050–37063. doi:10.1039/D0RA05530A
9. Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. Sci Total Environ. 2020;717:137222. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137222
10. Bhat AP, Gogate PR. Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides. J Hazard Mater. 2021;403:123657.
11. Sriram G, Kigga M, Uthappa UT, et al. Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions: A review. Adv Colloid Interface Sci. 2020;282:102198. doi:10.1016/j.cis.2020.102198

12. Kaveeshwar AR, Kumar PS, Revellame ED, et al. Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon. J Clean Prod. 2018;193:1–13. doi:10.1016/j.jclepro.2018.05.041
13. Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. J Environ Chem Eng. 2018;6:4676–4697. doi:10.1016/j.jece.2018.06.060
14. Karim AB, Mounir B, Hachkar M, et al. Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. Rev Sci Eau. 2010;23:375–388. doi:10.7202/045099ar
15. Dursun S, Koyuncu SN, Kaya İC, et al. Production of CuO–WO3 hybrids and their dye removal capacity/performance from wastewater by adsorption/photocatalysis. J Water Process Eng. 2020;36:101390. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101390
16. Natarajan S, Bajaj HC, Tayade RJ. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. J Environ Sci. 2018;65:201–222.
17. Khan FSA, Mubarak NM, Tan YH, et al. A comprehensive review on magnetic carbon nanotubes and carbon nanotube-based buckypaper for removal of heavy metals and dyes. J Hazard Mater. 2021;413:125375. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125375
18. Han M, Xu B, Zhang M, et al. Preparation of biologically reduced graphene oxide-based aerogel and its application in dye adsorption. Sci Total Environ. 2021;783:147028. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147028
19. Kaci MM, Nasrallah N, Atmani F, et al. Enhanced photocatalytic performance of CuAl2O4 nanoparticles spinel for dye degradation under visible light. Res Chem Intermed. 2021;47:3785–3806. doi:10.1007/s11164-021-04496-6
20. Sarantopoulos C. Photocatalyseurs à base de TiO2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux [thèse].
21. Dahdouh N, Amokrane S, Murillo R, et al. Removal of Methylene Blue and Basic Yellow 28 Dyes from Aqueous Solutions Using Sulphonated Waste Poly Methyl Methacrylate. J Polym Environ. 2020;28:271–283. doi:10.1007/s10924-019-01605-w

22. Mekatel E, Dahdoub N, Amokrane S, Nibou D, Trari M. Removal of Maxilon Red Dye by Adsorption and Photocatalysis: Optimum Conditions, Equilibrium, and Kinetic Studies. Iran J Chem Chem Eng. 2021;40(1).
23. Kaci MM, Nasrallah N, Atmani F, et al. Enhanced photocatalytic performance of CuAl2O4 nanoparticles spinel for dye degradation under visible light. Res Chem Intermed. 2021;47:3785–3806. doi:10.1007/s11164-021-04496-6
24. Alwera S, Talismanov VS, Alwera V, Domyati D. Synthesis and characterization of Sn-doped CeO2-Fe2O3 nanocomposite and application in photocatalytic degradation of Sudan I. Asian J Chem. 2022;34(3)
25. Masula K, Sreedhar P, Vijay Kumar P, et al. Synthesis and characterization of NiO–Bi2O3 nanocomposite material for effective photodegradation of the dyes and agricultural soil pollutants. Mater Sci Semicond Process. 2023;160:107432. doi:10.1016/j.mssp.2023.107432
26. Cheikh E, Naceur O. Gestion des risques professionnels liés aux stations de traitement des eaux usées urbaines au niveau de (HBK) [mémoire de licence]. Ouargla (Algérie) : Université Kasdi Merbah Ouargla, Faculté des Sciences et Technologie ; 2018.
27. Alim MH, Ait Saada S. Dégradation d'un colorant textile par photocatalyse hétérogène [projet de fin d'études d'ingénieur d'État]. Alger (Algérie) : École Nationale Polytechnique ; 2013.
28. Amourache-Benazzouz M. Étude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L. : implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études [thèse de doctorat]. Guelma (Algérie) : Université 8 Mai 1945 Guelma ; 2019.
29. Zaviska F, Drogui P, Mercier G, Blais J-F. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. Rev Sci Eau. 2009;22:535–564. doi:10.7202/038330ar
30. TOUATI L. Cours de pollution des eaux. Niveau Master 1 Écologie Fondamentale & Appliquée. Université Frères Mentouri Constantine 1, Département Biologie & Écologie Végétale; Année universitaire 2020/2021.
31. Moulla K, Bourebaba L. Elimination du colorant bleu de méthylène par photo-dégradation catalytique en présence de TiO2 dopé par le fer [master's thesis].

Bejaïa: Université A. Mira - Bejaïa, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie; 2021.

32. Kumari H, Sonia, Chahal S, et al. Photocatalytic Degradation of RB dye via Cerium substituted SnO2 Photocatalysts. Mater Sci Eng B. 2023;296:116654. doi:10.1016/j.mseb.2023.116654
33. Madoui K. Etude Des Propriétés Photophysiques De TiO2-SiO2 En Présence D'un Colorant Et Son Application [doctoral thesis]. Sétif: Université Ferhat Abbas - Sétif 1, Génie Mécanique; 2020.
34. Azizpour M, Ghaedi H, Jalilzadeh Yengejeh R, Saberi M. Performance Evaluation of the Photo-Fenton Process in the Removal of Vancomycin Antibiotic from Aqueous Solutions and Assessment of the Impact of Influential Parameters on the Process. Iran J Chem Chem Eng (IJCCE). 2024;43(11).
35. Chouat A. Synthèse et caractérisation d'un photocatalyseur hétérogène à base de phosphore noir assisté par Ni2P comme un co-catalyseur pour la génération d'hydrogène à partir de l'eau [thesis]. 2022 Sep.
36. Djaroum A, Djelloul S. Photodégradation catalytique d'un produit pharmaceutique [master's thesis]. Mostaganem: Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés; 2020.
37. Herrmann J-M. Bases de la photocatalyse hétérogène : de la théorie aux applications environnementales. Actual Chim. 2015.
38. Boczkaj G, Fernandes A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. Chem Eng J. 2017;320:608–633. doi:10.1016/j.cej.2017.03.084
39. Nosaka Y, Nosaka AY. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. Chem Rev. 2017;117:11302–11336. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00161
40. Alaounia N, Ouchefoun M, Djaoued Y. Optimisation des Paramètres Opératoires Influençant l'Activité Photocatalytique de Dioxyde de Titane Utilisé Comme Photocatalyseur pour l'Elimination de Méthyle Orange2010.
41. Lacombe S, Tran-Thi TH, Guillard C, Herrmann JM, Keller-Spitzer V, Keller N, et al. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. In: Lacombe S, Tran-Thi TH (coordinatrices). [Unknown source]. [cited 2026 Jun 13].

42. Martucci A, Pasti L, Marchetti N, et al. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. Microporous Mesoporous Mater. 2012;148:174–183. doi:10.1016/j.micromeso.2011.07.009
43. Al-Hamdi AM, Sillanpää M, Bora T, Dutta J. Efficient photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution by SnO2:Sb nanoparticles. Appl Surf Sci. 2016;370:229–236. doi:10.1016/j.apsusc.2016.02.123
44. Jallouli N, Pastrana-Martínez LM, Ribeiro AR, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO2/UV-LED system. Chem Eng J. 2018;334:976–984. doi:10.1016/j.cej.2017.10.045
45. Hasegawa H, Ohno H. Unified disorder induced gap state model for insulator–semiconductor and metal–semiconductor interfaces. J Vac Sci Technol B. 1986;4:1130–1138. doi:10.1116/1.583556
46. Scaife DE. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy. Sol Energy. 1980;25:41–54. doi:10.1016/0038-092X(80)90405-3
47. Wang Q, Li Y, Huang F, et al. Recent Advances in g-C3N4-Based Materials and Their Application in Energy and Environmental Sustainability. Molecules. 2023;28:432. doi:10.3390/molecules28010432
48. Bhanderi D, Lakhani P, Modi CK. Graphitic carbon nitride (g-C3N4) as an emerging photocatalyst for sustainable environmental applications: a comprehensive review. RSC Sustain. 2024;2:265–287. doi:10.1039/D3SU00382E
49. Paul DR, Gautam S, Panchal P, et al. ZnO-Modified g-C3N4: A Potential Photocatalyst for Environmental Application. ACS Omega. 2020;5:3828–3838. doi:10.1021/acsomega.9b02688
50. Moulla K, Bourebaba L. Elimination du colorant bleu de méthylène par photo-dégradation catalytique en présence de TiO2 dopé par le fer [master's thesis]. Bejaïa: Université A. Mira - Bejaïa, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie; 2021.
51. Zhang X, Zhan J, Jia X, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation by V2O5/g-C3N4 heterojunction for rapid degradation of chloramphenicol: Role of the built-in electric field. Sep Purif Technol. 2025;361:131506. doi:10.1016/j.seppur.2025.131506
52. Safrany Renard M. Propriétés électrochimiques et réponse structurale du polymorphe γ'-V2O5 vis-à-vis de l'insertion du lithium et du sodium [doctoral

thesis]. Créteil: Université Paris-Est Créteil Val de Marne, Ecole doctorale SIE - Sciences, Ingénierie et Environnement; 2017.

53. Loh JYY, Sharma G, Kherani NP, Ozin GA. Post-Illumination Photoconductivity Enables Extension of Photo-Catalysis after Sunset. Adv Energy Mater. 2021;11:2101566. doi:10.1002/aenm.202101566
54. Zang Y-N, Yang S-S, Ding J, et al. A biochar-promoted V2O5/g-C3N4 Z-Scheme heterostructure for enhanced simulated solar light-driven photocatalytic activity. RSC Adv. 2021;11:15106–15117. doi:10.1039/D1RA02712C
55. Senthilvelan S, Chandraboss VL, Karthikeyan B, et al. TiO2, ZnO and nanobimetallic silica catalyzed photodegradation of methyl green. Mater Sci Semicond Process. 2013;16:185–192. doi:10.1016/j.mssp.2012.04.018
56. Driza M, Brahim A. Synthèse verte des nano-composites Sépiolite/Palladium. Application à la dégradation du Bleu de méthylène [mémoire de master]. Ain Temouchent : Université Ain Temouchent Belhadj Bouchaib ; 2025.
57. Hebbache A, Haddour S. Utilisation de photocatalyseurs de type pérovskite LaFeO3 pour la dégradation photocatalytique des résidus pharmaceutiques. Application pour la dégradation de l'ibuprofène [master's thesis]. Bejaïa: Université A. Mira - Bejaïa, Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés; 2020.
58. Zekri MEM. Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau [thèse de doctorat]. Paris : Université Paris Sud - Paris XI ; 2012. Disponible sur : https://theses.hal.science/tel-01074023v1
59. Botta F, Dulio V. Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM (Rapport final). Partenariat 2012 – Convention ONEMA-INERIS 2012-2013 relative à la mise en œuvre de l'étude prospective sur les contaminants émergents; 2014 Jun.
60. Nosaka Y, Nosaka AY. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. Chem Rev. 2017;117:11302–11336. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00161
61. Huchon R. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias"). Application à la conception d'un photoréacteur pilote [doctoral thesis]. Lyon: Université Claude Bernard - Lyon 1; 2006.

62. Macedo OBD, Oliveira ALMD, Santos IMGD. Zinc tungstate: a review on its application as heterogeneous photocatalyst. Cerâmica. 2022;68:294–315. doi:10.1590/0366-69132022683873265
63. Jayaraman T, Arumugam Raja S, Priya A, et al. Synthesis of a visible-light active V2O5–g-C3N4 heterojunction as an efficient photocatalytic and photoelectrochemical material. New J Chem. 2015;39:1367–1374. doi:10.1039/C4NJ01807A
64. Zhu C, He W, Gu M, et al. Synergistic Enhancement of LiNO3-NaNO3-KNO3-NaNO2 Thermophysical Properties Through Dual Nano-Additives: SiO2 and MgO. Nanomaterials. 2025;15:1094. doi:10.3390/nano15141094
65. Lai Z, Ashwini MA, Sagadevan S, et al. Synergic Combination of gC3N4/V2O5/PANI Ternary Nanocomposite for Energy and Environmental Applications. J Inorg Organomet Polym. 2026;36:2406–2423. doi:10.1007/s10904-025-04038-2
66. Rico-Oller B, Boudjemaa A, Bahruji H, et al. Photodegradation of organic pollutants in water and green hydrogen production via methanol photoreforming of doped titanium oxide nanoparticles. Sci Total Environ. 2016;563–564:921–932. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.101
67. Dong J, Zhang Y, Hussain MI, et al. g-C3N4: Properties, Pore Modifications, and Photocatalytic Applications. Nanomaterials. 2021;12:121. doi:10.3390/nano12010121
68. Liu Q, Fan C, Tang H, et al. One-pot synthesis of g-C3N4/V2O5 composites for visible light-driven photocatalytic activity. Appl Surf Sci. 2015;358:188–195. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.010
69. Bouali AR, Frid BSM. Etude de la dégradation des composés organiques par l'application de la photocatalyse hétérogène [master's thesis]. Tlemcen: Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen, Faculté des Sciences – Département de Chimie; 2022.
70. Djeloud A. Dégradation photocatalytique du rouge de méthylène par l'hétérojonction Cu2O/ZnO [master's thesis]. Djelfa: Université Ziane Achour - Djelfa, Faculté des Sciences Exactes et Informatique, Département de Physique; 2024.

71. Kusdianto K, Puri NR, Shimada M, et al. Synergistic Effect of Calcination Temperature and Silver Doping on Photocatalytic Performance of ZnO Material. Materials. 2025;18:3362. doi:10.3390/ma18143362
72. De Souza JIF, Gomes-da-Silva NC, Yoshihara NMA, et al. New forms of Graphitic Carbon Nitride: The Case of S-gC3N4-Au and the Perspectives of a Theragnostic. J Nanostructure Chem. 2026;16. doi:10.57647/JNSC.2026.1601.02
73. Hussain MHA, Soylu GSP. Metal Oxide Nanoparticles Synthesized in Ionic Liquids: Characterization and Photodegradation of Methyl Orange. ACS Omega. 2025;10:9962–9975. doi:10.1021/acsomega.4c07627
74. Luo Y, Al Amin M, Gibson CT, et al. Raman imaging of microplastics and nanoplastics generated by cutting PVC pipe. Environ Pollut. 2022;298:118857. doi:10.1016/j.envpol.2022.118857
75. Herrmann J-M. Bases de la photocatalyse hétérogène. Actual Chim. 2015.
76. Azizpour M, Ghaeidi H, Jalilzadeh Yengejeh R, Saberi M. Performance Evaluation of the Photo-Fenton Process in the Removal of Vancomycin Antibiotic from Aqueous Solutions and Assessment of the Impact of Influential Parameters on the Process. 2024;4047-4066.
77. Enfrin M, Lee J, Gibert Y, et al. Release of hazardous nanoplastic contaminants due to microplastics fragmentation under shear stress forces. J Hazard Mater. 2020;384:121393. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121393
78. Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. Sci Total Environ. 2020;717:137222. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137222
79. Benkhaya S, M'Rabet S, El Harfi A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. Inorg Chem Commun. 2020;115:107891. doi:10.1016/j.inoche.2020.107891
80. Hawash HB, Moneer AA, Galhoum AA, et al. Occurrence and spatial distribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment, their characteristics, and adopted legislations. J Water Process Eng. 2023;52:103490. doi:10.1016/j.jwpe.2023.103490