

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة 1  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude Pour l'obtention du diplôme de Master en chimie

**Option : Chimie analytique**

**Thème :**

**Etude de la photo dépollution d'un polluant organique sur une  
jonction semi-conductrice**

Réalisé par :

**NADJI Ouissam**

**MECHAHEB Yosra**

Soutenu le 21 / 06 / 2023 devant le jury composé de :

**M'ZYENE FATIMA**

**MCB USDB 1**

**Présidente**

**KEZZIM AMINA**

**MCB USDB 1**

**Promotrice**

**SAADI SOUAD**

**MCB UMBB**

**Examinatrice**

2022-2023

## **Remerciement**

Nous remercions ALLAH tout Puissant de nous avoir donnée la force et le courage pour réaliser ce travail.

Nos plus vifs remerciements s'adressent à Madame KEZZIM AMINA qui nous a assurée l'encadrement avec compétence et responsabilité, ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordée et pour son soutien.

Nous tenons à remercier également les membres du jury Madame SAADI et Madame M'ZYENE pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous associons à ces remerciements l'ensemble du personnel des laboratoires de chimie, pour les moyens qu'ils ont mis à notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

A tous pour tout merci

## **DÉDICACE**

*Avant je remercie Allah le tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail malgré toutes les difficultés rencontrées*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents, que Allah les garde et les protège pour leurs soutiens moraux et financiers, pour leurs encouragements*

*A mes très chers frères: maamar et mahmoud*

*A mes très chères sœurs*

*A mes chers amis*

*A tous mes collègues d'études*

**YOSRA**

# Dédicace

*J'ai le grand honneur de dédie ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi ♥ mes chers parents ♥. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagner toujours.*

*A ma sœur ♥ Houda ♥ et mon frère ♥ Abdou ♥*

*Pour votre soutien et encouragements, vous occupez une place particulière dans mon cœur. Je vous dédie ce travail en vous souhaitant un avenir radieux, plein de bonheur et de succès.*

*A mes chères amies*

*A tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin.*

*À tous ceux que j'aime ♥*

**Ouissam♥**

## Résumé

Dans ce travail nous avons fait la synthèse et la caractérisation de deux catalyseurs  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Ces catalyseurs étaient utilisés avec succès pour la photodégradation du colorant rouge Congo. En premier lieu nous avons synthétisé les oxydes  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  par la méthode Co- précipitation avec l'agent précipitant  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  à  $550^\circ\text{C}$ . Ensuite nous avons caractérisé ces matériaux par différentes techniques :

La diffraction des rayons X révèle l'existence d'une phase pure pour les deux catalyseurs  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . La largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) est l'une des propriétés optiques qui a été obtenue lors du tracé de la partie linéaire sur le graphe  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de  $h\nu$  qui a permis de donner les valeurs suivantes : 1,74 eV pour  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et 2,40 eV pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) montre la présence des liaisons caractéristiques Fe-O et Zn-O situées à  $449,25\text{cm}^{-1}$  et  $559,23\text{cm}^{-1}$  respectivement pour  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , Al-O et Zn-O situées à  $505,93\text{cm}^{-1}$  et  $675,91\text{cm}^{-1}$  respectivement pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . La photodégradation de rouge Congo a été réalisée par une variation de différents paramètres tels que la masse du catalyseur, la concentration du polluant, le flux lumineux et le pH de la solution. Une élimination de 60% de polluant avec la jonction de 20%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  80%  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a été obtenue après 200 min d'irradiation à la température ambiante pour une concentration en rouge Congo de 10 ppm.

**Mots clés** : catalyseur, Co- précipitation, photodégradation.

## **Abstract**

In this work We have synthesized and characterized two catalysts  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . These catalysts were successfully used for the photodegradation of Congo red dye. First, we synthesized the oxides  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  by the Co-precipitation method with the precipitating agent  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  at  $550^\circ\text{C}$ . We then characterized these materials using different techniques:

X-ray diffraction reveals the existence of a pure phase for both  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  catalysts. The band gap width ( $E_g$ ) is one of the optical properties that were obtained when plotting the linear part on graph  $(\alpha h\nu)^n$  as a function of  $h\nu$ , which gave the following values: 1.74 eV for  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and 2.40 eV for  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . The Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) spectrum shows the presence of the characteristic Fe-O and Zn-O bonds located at  $449.25\text{cm}^{-1}$  and  $559.23\text{cm}^{-1}$  respectively for  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , Al-O and Zn-O located at  $505.93\text{cm}^{-1}$  and  $675.91\text{cm}^{-1}$  respectively for  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . The photodegradation of congo red was achieved by varying various parameters such as the mass of the catalyst, the concentration of the pollutant, the luminous flux and the pH of the solution. An elimination conversion of 60 % of pollutant with junction 20%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  80%  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  was obtained after 200 min of irradiation at room temperature for a Congo red dye concentration of 10 ppm.

**Keywords:** catalyst, Co- precipitation, photodegradation.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بتركيب وتوصيف محفزين  $ZnAl_2O_4$  و  $ZnFe_2O_4$ .

تم استخدام هذه المحفزات بنجاح في التحلل الضوئي لصبغة الكونغو الحمراء. أولاً قمنا بتصنيع أكاسيد  $ZnAl_2O_4$  و  $ZnFe_2O_4$  بطريقة الترسيب المشترك مع عامل الترسيب  $NH_5CO_3$  عند درجة مئوية 550. ثم قمنا بتمييز هذه المواد بتقنيات مختلفة:

يكشف حيود الأشعة السينية عن وجود طور نقي للمحفزين  $ZnAl_2O_4$  و  $ZnFe_2O_4$ . عرض النطاق الممنوع (Eg) هو أحد الخصائص البصرية التي تم الحصول عليها عند رسم الجزء الخطي على الرسم البياني  $(ahv)^n$  كدالة لـ  $hv$  والتي أعطت القيم التالية:  $ZnFe_2O_4$  لـ  $1.74 \text{ eV}$  و  $ZnAl_2O_4$  لـ  $2.40 \text{ eV}$ . أظهر التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) وجود روابط Zn-O و Fe-O المميزة الموجودة عند  $449.25 \text{ cm}^{-1}$  و  $559.23 \text{ cm}^{-1}$  على التوالي لـ  $ZnFe_2O_4$  و Al-O و Zn-O الموجود عند  $505.93 \text{ cm}^{-1}$  و  $675.91 \text{ cm}^{-1}$  على التوالي لـ  $ZnAl_2O_4$ . تم إجراء التحلل الضوئي للكونغو الأحمر من خلال تباين في المعلومات المختلفة مثل كتلة المحفز وتركيز الملوث والتدفق الضوئي ودرجة الحموضة للمحلول. تم الحصول على تحويل إزالة بنسبة 60% من الملوثات بنسبة 20%  $ZnAl_2O_4$  و 80%  $ZnFe_2O_4$  بعد 200 دقيقة من التثبيح في درجة حرارة الغرفة لتركيز أحمر الكونغو البالغ 10 ppm.

الكلمات المفتاحية: ،محفز، الترسيب المشترك، التحلل الضوئي.





## **Liste des abréviations**

**BC** : Bande de conduction.

**BV** : Bande de valence.

**C** : Concentration.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**e<sup>-</sup>** : Electron.

**Ec** : Energie de la bande de conduction.

**EF** : Energie de Fermi.

**Eg** : Energie de gap.

**Ev** : Energie de la bande de valence.

**eV** : Electron volt.

**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformateur de Fourier.

**h** : Trou.

**K** : Kelvin.

**Oh** : Octaédrique.

**POA** : Procédées d'oxydations avancées.

**RC** : Rouge congo.

**SC** : Semi-conducteur.

**Sol-gel** : Solution- gélification.

**T** : Température.

**Td** : Tétraédrique.

**UV-Visible** : Spectromètre UV-Visible.

$\sigma$  : Constante électrique

$\lambda$  : Longueur d'onde.

## Liste des figures

### ➤ Chapitre I : Recherche Bibliographique.

**Figure I.1:** Formule chimique des colorants azoïques.

**Figure I.2:** Formule chimique de triphénylméthanes.

**Figure I.3:** Formule chimique des colorants indigoïdes.

**Figure I.4:** Formule chimique des colorant xanthènes.

**Figure I.5:** Formule chimique des colorants anthraquinoniques.

**Figure I.6:** Structure du rouge Congo (formule chimique:  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ).

**Figure I.7 :** Caractéristiques du radical hydroxyle  $OH^\cdot$ .

**Figure I.8 :** Processus de la photo-catalyse.

**Figure I.9:** Diagramme de bandes d'énergie des isolants, semi-conducteurs et conducteurs (métaux).

**Figure I.10:** Conductivité électrique des différents matériaux.

**Figure I.11 :** Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide.

**Figure I.12 :** Effet photoélectrique.

**Figure I.13:** Représentation d'un semi-conducteur intrinsèque (cristal de silicium).

**Figure I.14 :** Semi-conducteur type P (exemple de silicium dopé par le Bore).

**Figure I.15 :** Semi-conducteur type N (exemple de silicium dopé par l'arsenic).

**Figure I.16 :** Niveau de Fermi dans les semi-conducteurs. (a) type p, (b) type n, (c) semi-conducteur intrinsèque.

**Figure I.17 :** Schéma représentant le gap direct et le gap indirect des semi-conducteurs.

**Figure I.18 :** Structure spinelle  $AB_2O_4$ .

**Figure I.19 :** Site octaédrique.

**Figure I.20:** Site tétraédrique.

**Figure I.21:** Représentation d'un spinelle normal et inverse.

**Figure I.22:** Structure ferrite spinelle.

**Figure I.23 :** Représentation de la structure cristalline du spinelle normal  $ZnAl_2O_4$ .

**Figure I.24 :** Etapes de synthèse sol – gel.

➤ **Chapitre II : Partie expérimentale.**

**Figure II.1 :** Schéma de la synthèse de  $ZnFe_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$ .

**Figure II.2:** Poudres de  $ZnFe_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$  synthétisées.

**Figure II.3:** Cycle thermique suivi pour la calcination de  $ZnFe_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$ .

**Figure II.4:** Schéma de principe du diffractomètre.

**Figure II.5:** Diffractomètre type BRÜKER D2 PHASER.

**Figure II.6 :** Spectromètre IR à transformé de Fourier.

**Figure II.7 :** Spectrophotomètre (Specord 200 Plus).

**Figure II.8:** Dispositif expérimental du test catalytique.

**Figure II.9:** Protocole expérimental de la photodégradation.

**Figure II.10:** Principe de Spectroscopie UV-Visible.

**Figure II.11 :** UV-vis SHIMADZU UV-1800.

➤ **Chapitre III : Résultats et discussion.**

**Figure III.1:** Spectre de diffraction X de l'oxyde  $ZnAl_2O_4$ .

**Figure III.2:** Spectre de diffraction X de l'oxyde  $ZnFe_2O_4$ .

**Figure III.3 :** Spectre FTIR des nanoparticules de  $ZnAl_2O_4$  synthétisé par Co-précipitation.

**Figure III.4 :** Spectre FTIR des nanoparticules de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  synthétisé par Co-précipitation

**Figure III.5 :** Transition optique directe de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

**Figure III.6 :** Transition directe de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

**Figure III.7:** Spectre d'absorption UV-Visible du RC en fonction de la longueur d'onde

**Figure III.8 :** Courbe d'étalonnage du RC

**Figure III.9 :** Effet de la quantité des catalyseurs sur la photodégradation de RC (RC=10ppm, SC= 50mg, T=25°C).

**Figure III.10 :** Principe de la photodégradation du RC sur l'hétéro-système  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

**Figure III.11 :** Effet de pH sur la photodégradation de RC (RC=10ppm, SC= 50mg avec 80%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ +20%  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , T=25°C).

**Figure III.12 :** Effet de la concentration sur la photodégradation de RC

(SC= 50mg avec 80%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ +20%  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , T=25°C).

**Figure III.13 :** Effet de l'intensité sur la photodégradation de RC (RC=10ppm, SC= 50mg avec 80%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ +20%  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , T=25°C).

## **LISTE DES TABLEAUX :**

### **➤ Chapitre I : Recherche Bibliographique.**

**Tableau I.1 :** Propriétés physico-chimiques du rouge Congo.

### **➤ Chapitre II : Partie expérimentale.**

**Tableau II.1 :** Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.

**Tableau II.2 :** Verreries et Matériels de laboratoire utilisés.

### **➤ Chapitre III : Résultats et discussions.**

**Tableau III.1:** Paramètres de maille calculée par la loi de Bragg (EqII-3).

**Tableau III.2 :** paramètres structuraux de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

## Tables des matières

<b>Remerciement</b> .....	
<b>DÉDICACE</b> .....	
<b>Résumé</b> .....	
<b>Liste des abréviations</b> .....	
<b>Liste des figures</b> .....	
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	
<b>Introduction générale</b> .....	<b>2</b>
<b>Chapitre I. Recherche Bibliographique</b> .....	<b>4</b>
I.1. Introduction .....	5
I.2. Différents types de polluants .....	5
I.2.1. Polluants inorganiques .....	5
I.2.2. Polluants organiques .....	5
I.2.2.1. Les colorants .....	5
a. Définition .....	5
b. Structure du colorant.....	6
c. Classification des colorants.....	6
➤ Classification chimique.....	6
➤ Classification tinctoriale .....	9
d. Rouge Congo .....	9
➤ Définition et structure de Rouge Congo .....	9
I.3. Méthodes de dépollution de l'eau.....	11
I.3.1 Procédés biologiques .....	11
I.3.2. Procédés de traitement thermique.....	11
I.3.3. Procédés physico-chimiques.....	11

I.3.4. Procédés d'oxydations avancées (POA) .....	12
I.3.4.1. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée.....	13
I.4. Photocatalyse .....	13
I.4.1. Photocatalyse en milieu hétérogène.....	14
I.4.2. Facteurs influant la photocatalyse hétérogène .....	14
I.4.3. Applications de la photocatalyse .....	14
I.4.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	15
I.4.4.1. Avantages de la photocatalyse .....	15
I.4.4.2. Inconvénients de la photocatalyse.....	15
I.5. Généralités sur les semi-conducteurs .....	15
I.5.1. Définition d'un Semi-conducteur (SC).....	16
I.5.2. Bandes énergétiques .....	17
I.5.3. Mode de conduction des semi-conducteurs .....	18
I.5.4. Types de semi-conducteurs.....	19
I.5.4.1. Semi-conducteurs intrinsèques (pur) .....	19
I.5.4.2. Semi-conducteurs extrinsèques (dopé) .....	199
a. Types de semi-conducteurs extrinsèques .....	20
I.5.5. Niveau de Fermi.....	22
I.5.6. Notion sur le gap.....	23
I.5.6.1. Le gap direct.....	23
I.5.6.2. Le gap indirect .....	23
I.6. Les spinelles .....	24
I.6.1. Description de la structure spinelle $AB_2O_4$ .....	24
I.6.2. Spinelles directs et inverses .....	25
I.6.3. Ferrite spinelle $AFe_2O_4$ .....	26
I.6.4. Aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$ .....	27



I.6.4.1. Structure de $ZnAl_2O_4$ .....	28
I.7. Méthodes de synthèse des semi-conducteurs .....	28
I.7.1. Synthèse par voie solide .....	29
I.7.2. Méthode sol-gel .....	29
I.7.3. Méthode hydrothermale .....	30
I.7.4. Méthode de Co-précipitation .....	30
I.7.4.1. Avantages de Co-précipitation.....	30
<b>Chapitre II .Partie expérimentale .....</b>	<b>31</b>
II.1 Introduction .....	32
II.2. Synthèse des semi-conducteurs .....	32
II.2.1. Produits chimiques et matériel utilisés pour la synthèse .....	32
II.2.1.1. Produits Chimiques.....	32
II.2.1.2. Matériel et verreries utilisé dans la synthèse .....	33
II.2.2. Synthèse des semi-conducteurs .....	33
II.3. Techniques de caractérisation .....	36
II.3.1. Diffraction des rayons X(DRX) .....	36
II.3.2. Infra-rouge (IR) .....	38
II.3.3. Méthode de Réflectance diffuse (gap).....	39
II.4. Etude de la photoactivité .....	41
II.4.1. Analyse spectrophotométrie UV-visible .....	42
<b>Chapitre III .Résultats et discussion .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1. Introduction.....	<b>45</b>
III.2. Caractérisation structurale de l'oxyde $ZnFe_2O_4$ et $ZnAl_2O_4$ .....	45
III.2.1. Analyse structural par diffraction de rayon X.....	45
III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	48
III.2.3. Détermination optique de la largeur de la bande interdite (Gap).....	49

III.3. Photodégradation du Rouge Congo sur $ZnFe_2O_4/ZnAl_2O_4$ .....	50
III.3.1. Courbe d'étalonnage du RC .....	50
III.3.2. Etude Photocatalytique.....	52
III.3.3. Effet de pH sur la photodégradation du RC .....	53
III.3.4. Effet de la concentration initiale $C_0$ de RC.....	54
III.3.5. Effet du flux lumineux sur la photodégradation du RC .....	55
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>57</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>58</b>

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'utilisation intensive de l'eau et la demande de plus en plus croissante par l'ensemble des activités agricoles et industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce sur la planète [1]. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Ce qui a causé l'apparition dans l'environnement des polluants émergents réfractaires (hormones, molécules pharmaceutique, colorant, produits phytosanitaires) difficilement dégradables par un système de traitement conventionnel.

Bien que les techniques d'épuration des eaux aient fortement progressées, elles se heurtent à certaines molécules difficilement biodégradables telles que les colorants en raison de la complexité de leur structure chimique et des cycles aromatiques qu'elles contiennent. Ces polluants sont difficilement biodégradables, un traitement adéquat est nécessaire pour dissiper l'impact des polluants sur les milieux naturels.

De nos jours on dénombre plusieurs processus de traitement des effluents aqueux contaminés tel que la filtration, les procédés membranaires, l'adsorption et la coagulation-précipitation... Parmi ces processus les procédés d'oxydation avancée (POAs) qui ressortent comme étant une approche alternative prometteuse dans le domaine des eaux usées [2]. Les POAs se focalisent sur la production des radicaux hydroxyles, avec leurs hyperréactivités ils vont décomposer les molécules organiques les plus résistantes en composés minéraux  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ou en molécules biodégradables [3].

La photocatalyse est l'un de ces POAs, basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux approprié. Divers semi-conducteurs ont été utilisés comme photocatalyseurs, notamment des oxydes de spinelle, qui s'avèrent très prometteurs dans le domaine de la purification photocatalytique de l'eau [4,5].

Dans le présent mémoire, nous nous sommes intéressés par les procédés d'oxydation avancée en choisissant le procédé photocatalyse pour suivre la

dégradation d'un polluant émergent à partir d'un matériau semi-conducteur de différente type spinelle :  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  synthétisés par Co-précipitation.

Ce mémoire sera structuré en trois chapitres en commençant par la présente introduction qui donne une idée générale sur le thème abordé :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée, les colorants, les semi-conducteurs et la structure spinelle.

Le deuxième chapitre présente la synthèse des spinelles  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  par co-précipitation utilisant le  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  comme agent précipitant, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques pour l'étude des propriétés structurales morphologique, optique et photocatalytique (DRX la diffraction des rayons X, FTIR la spectroscopie à transformé de fourrier, une caractérisation optique réflectance diffuse, et spectrophotométrie).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus de caractérisation physico-chimique et la photodégradation avec une variation des plusieurs paramètres (Concentration, pH, intensité et masses des catalyseurs).

Enfin, on achève par une conclusion ou elle regroupe l'essentielles des résultats envisagés au cours de cette étude.

# **Recherche Bibliographique**

## **I.1. Introduction**

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. L'eau de son côté apparaît comme un des éléments majeur des données environnementales. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce [6]. Par ailleurs la dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable demeurent aujourd'hui d'une préoccupation majeure. Celle-ci comporte plusieurs procédés pour le traitement des eaux : biologiques, thermiques, physico-chimiques, POAs.

## **I.2. Différents types de polluants**

L'évaluation de la pollution peut être basée sur la classification des propriétés effluents. La classification la plus évidente consiste à lister les composés existant dans l'eau selon leur taille [7]. En effet, l'eau à traiter contient De nombreux composés forment deux grandes catégories : la pollution matière inorganique et la pollution organique.

### **I.2.1. Polluants inorganiques**

Elle concerne les nitrates et les phosphates contenus dans les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, les produits ménagers, la peinture, les métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, arsenic...), les acides, ainsi que les hydrocarbures utilisés dans l'industrie [8].

### **I.2.2. Polluants organiques**

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels [8].

#### **I.2.2.1. Les colorants**

##### **a. Définition**

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps qui sont des composés organique insaturés et aromatiques. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales ou même animales. A

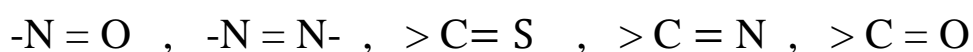
l'heure actuelle presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [9].

### b. Structure du colorant

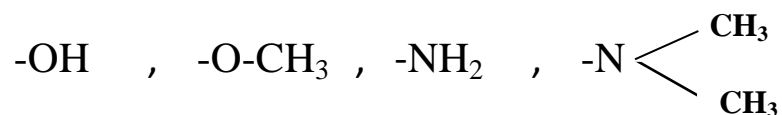
La couleur du colorant dépend essentiellement de sa structure. Tous les colorants comportent plusieurs liaisons conjuguées :

- Les groupements chromophores permettent une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet.

Les plus importants sont les suivants :



- Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible est dû dans la molécule du colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés à ces chromophores. Parmi ces substituants auxochromes [10], on peut citer les groupements :



### c. Classification des colorants

Les colorants peuvent être inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou Synthétique. Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

#### ➤ Classification chimique

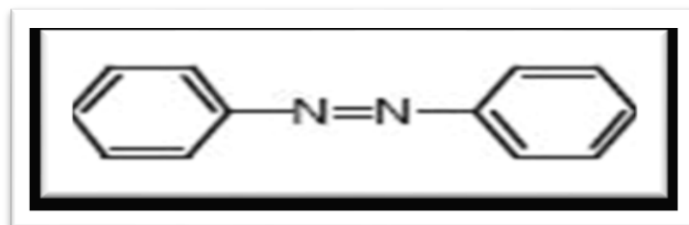
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [11].

- **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [12,13].



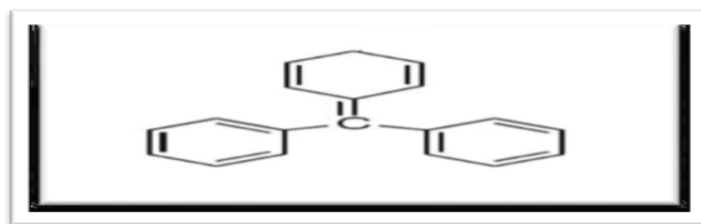
Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. [13]



**Figure I.1:** Formule chimique des colorants azoïques.

- **Les colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [14].

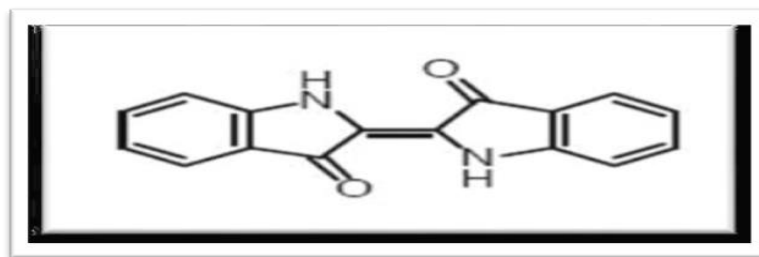


**Figure I.2:** Formule chimique de triphénylméthanés.

- **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en

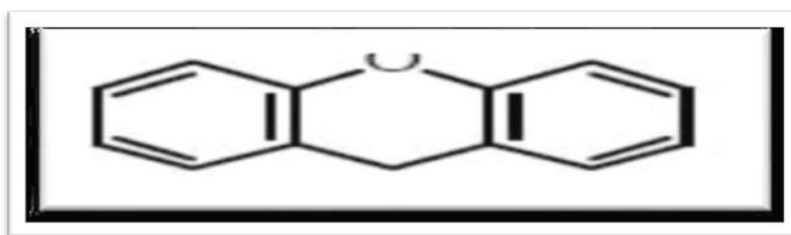
produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [14].



**Figure I.3:** Formule chimique des colorants indigoïdes.

- **Les colorants xanthènes**

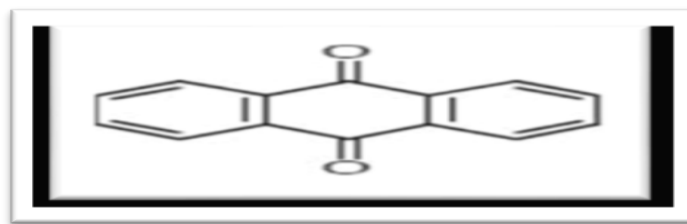
Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [14].



**Figure I.4:** Formule chimique des colorant xanthènes.

- **Les colorants anthraquinoniques**

Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de Cellulose [14].



**Figure I.5:** Formule chimique des colorants anthraquinoniques.

➤ **Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préféré le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales, entre autres les colorants acides, basiques... [15].

**d. Rouge Congo**

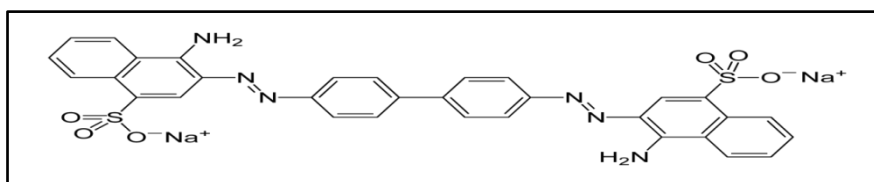
Les effluents de teintures organiques de l'industrie textile constituent un risque sérieux pour les cours d'eau. Environ 10 à 15 % des colorants utilisés sont libérés par le processus de teinture [16]. Ces matériaux nocifs persistent généralement dans l'environnement avec un taux de biodégradation trop lent en raison de leur forte concentration et de leur structure aromatique complexe. Parmi les nombreux colorants, Le rouge Congo est un colorant azoïque très toxique et acide qui est trop difficile à éliminer. De plus, ces effluents de colorants ont été abandonnés depuis longtemps en raison de leur effet cancérigène et de leurs effets graves sur la santé [17].

➤ **Définition et structure du Rouge Congo**

Le rouge congo est une molécule colorante (diazoïque). Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu.

Couleurs du rouge Congo	<i>Forme acide</i> <b>Bleu</b>	<i>Zone de virage</i> 3,0 ≤ pH ≤ 5,2	<i>Forme basique</i> <b>Rouge</b>
-------------------------	-----------------------------------	---	--------------------------------------

Le rouge Congo fait partie de la catégorie des poly-azoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés et diversement substitués [17]. Sa structure est représentée sur la figure I.6.



**Figure I.6:** Structure du rouge Congo (formule chimique:  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ).

**Tableau I.1 :** Propriétés physico-chimiques du rouge Congo.

<u>Nom UICPA</u>	<b>acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique</b>
<u>Synonymes</u>	C.I. 22120 C.I. Direct Red 28
<u>Apparence</u>	poudre rouge foncé
<u>Formule</u>	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ [Isomères]
<u>Masse molaire</u>	$696,663 \pm 0,04$ g/mol
<u>pKa</u>	environ 4
<u>T° fusion</u>	>360 °C
<u>Pression d'ébullition</u>	760 mmHg
<u>Solubilité</u>	25 g·L <sup>-1</sup> dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool

### **I.3. Méthodes de dépollution de l'eau**

Plusieurs procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants organiques sont décrits dans la littérature. Parmi ces procédés on distingue les procédés biologiques, thermiques, physico-chimiques et les procédés d'oxydation avancée (POAs).

#### **I.3.1 Procédés biologiques**

Le traitement biologique reste le procédé le plus efficace pour restaurer la qualité de l'eau en se débarrassant des polluants, malgré une élimination difficile des phosphates, des éléments toxiques et des polluants non biodégradables. Il permet d'éliminer tous les polluants dissous en utilisant des microorganismes. On distingue deux types de processus de biodégradation :

- Les bactéries utilisant les micropolluants comme source de carbone et d'énergie.
- La dégradation totalement ou partiellement des polluants par les bactéries en utilisant le cométabolisme qui ne s'en servent pas comme source de carbone.

Des aérateurs peuvent être utilisés pour brasser l'air et optimiser l'activité des bactéries. Les polluants sont digérés par des êtres vivants microscopiques et transformés en boues. Une partie de ces boues retourne dans les bassins pour éviter une très grande perte en bactéries. Les STEP utilisent rarement les traitements biologique et physico-chimique, c'est pourquoi il reste encore dans l'eau traitée (eaux de surfaces) quelques substances dangereuses mal ou pas éliminées [18].

#### **I.3.2. Procédés de traitement thermique**

Les traitements thermiques utilisent des hautes températures pour décomposer la matière organique en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé est l'incinération, procédé très efficace mais qui génère de grandes dépenses énergétiques et devrait, donc être limité au traitement d'effluents de petits volumes et fortement concentrés en matière organique [19].

#### **I.3.3. Procédés physico-chimiques**

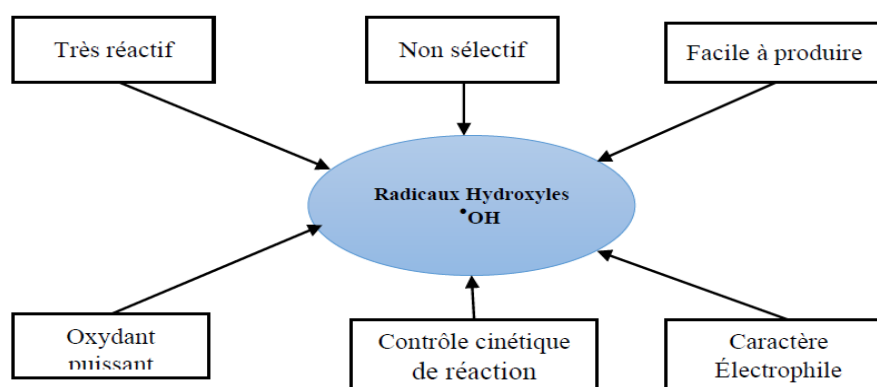
Les procédés physico-chimiques comptent un très grand nombre de méthodes physique et chimique qui sont souvent complémentaires. Parmi ces procédés, on

distingue la filtration, les procédés membranaires, l'adsorption et la coagulation-précipitation [20].

Ces procédés sont simples mais présentent l'inconvénient de ne pas dégrader le contaminant. Ce dernier se concentre dans la phase solide, et donc génère un nouveau déchet qui devra être éliminé ultérieurement par incinération ou par la mise en décharge [21].

### I.3.4. Procédés d'oxydations avancées (POA)

Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés basés sur la génération d'espèces radicalaires très oxydantes tels que  $\text{OH}^\cdot$  (radical hydroxyle), pour dégrader les polluants organiques biodégradables ou non biodégradables [22-23].



**Figure I.7 :** Caractéristiques du radical hydroxyle  $\text{OH}^\cdot$ .

Le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\cdot$ ), pouvant être produit par quatre procédés :

- **Procédés d'oxydation chimiques**
  - Procédés Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).
  - Peroxonation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ).
- **Procédés électrochimiques**

Ce procédé se divise en deux types :

  - **Directe** : oxydation anodique.
  - **Indirecte** : électro-Fenton.
- **Procédés électriques**

On trouve :

  - Sono-lyse.

➤ Faisceau d'électron.

➤ **Procédés photochimique**

On distingue deux phases et pour chaque phase on a :

**a. Phase homogène :**

- Photolyse directe (UV seul).
- Photolyse de  $H_2O_2$  ( $H_2O_2/UV$ ).
- Photolyse de l'ozone ( $O_3/UV$ ).
- Photo-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ).

**b. Phase hétérogène :**

- Photo-catalyse hétérogène ( $TiO_2/UV$ ).

### **I.3.4.1. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée**

Parmi les nombreux avantages des POA on cite :

- Simple à réaliser.
- Elimination rapide des polluants.
- Production in-situ des radicaux réactifs.
- Ne produisant pas des déchets secondaires.
- Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradable.

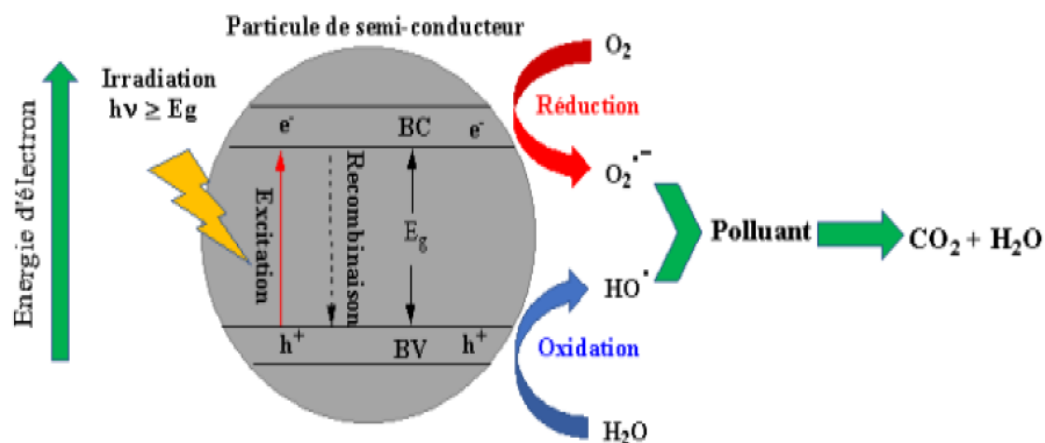
Les inconvénients de ces procédés sont :

- La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés.
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes.
- Ce sont des procédés émergents.

### **I.4. Photocatalyse**

La photo catalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme étant un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. La photo catalyse consiste en l'absorption par un semi-conducteur d'un photon d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite provoquant l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et formation d'une lacune (ou trou) dans la bande

de valence. La présence d'un couple d'oxydo-réduction approprié entraîne des réactions entre l'électron-photo génère et des espèces adsorbées réductibles, et entre le trou et des espèces adsorbées oxydables [24].



**Figure I.8 :** Processus de la photo-catalyse.

#### I.4.1. Photocatalyse en milieu hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_c - E_v$ ), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence ( $E_v$ ) à la bande de conduction ( $E_c$ ) [24].

#### I.4.2. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Parmi les facteurs influençant la dégradation photo-catalytique, nous pouvons citer [25] :

- La présence des accepteurs d'électrons ( $O_2, H_2O_2, S_2O_8^{2-} \dots$ ).
- Le pH de la solution aqueuse.
- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale en polluant.
- Le flux lumineux.
- La température.

#### I.4.3. Applications de la photocatalyse

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [26]:



- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments,..).
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

#### **I.4.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse**

##### **I.4.4.1. Avantages de la photocatalyse**

- Minéralisation totale des polluants à différentes températures.
- Processus pouvant être exécuté à basse température.
- Moins cher et très économique.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas cout énergétique.

##### **I.4.4.2. Inconvénients de la photocatalyse**

- Récupération difficile du photo-catalyseur après réaction.

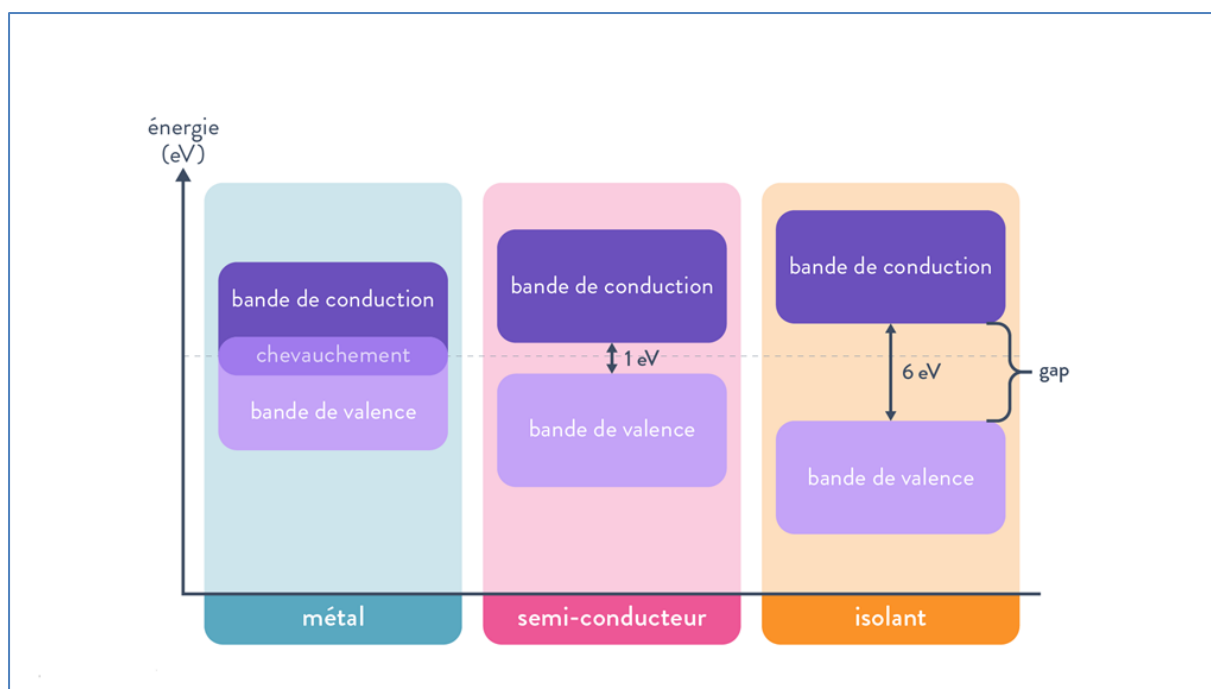
#### **I.5. Généralités sur les semi-conducteurs**

Les matériaux solides se divisent en deux catégories, les conducteurs (métaux) et les diélectriques (isolants et semi-conducteurs).

Électriquement, un matériau est constitué d'une bande pleine est la bande de valence EV, une bande vide est la bande de conduction EC. Il existe une bande interdite entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, cette bande interdite est appelée le gap du matériau, sa valeur s'écrit  $E_g$ . Avec  $E_g = EC - EV$

La différence entre l'isolant et le semi-conducteur est moins nette que la différence entre l'isolant et le conducteur. Cette différence est essentiellement liée au rapport qui existe entre le gap du matériau et l'énergie d'agitation thermique des électrons à la température ambiante. Lorsque  $E_g$  est très grand, l'énergie thermique, à la température

ambiante, n'est pas suffisante pour exciter un nombre conséquent d'électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction, le matériau est alors isolant ( $E_g > 200$  kT). Par contre lorsque le gap diminue ( $E_g < 100$  kT), un certain nombre d'électrons sont excités dans la bande de conduction par agitation thermique et le matériau présente une conductivité qui, sans être comparable à celle d'un métal, peut devenir appréciable. Le matériau est dit semi-conducteur [27].

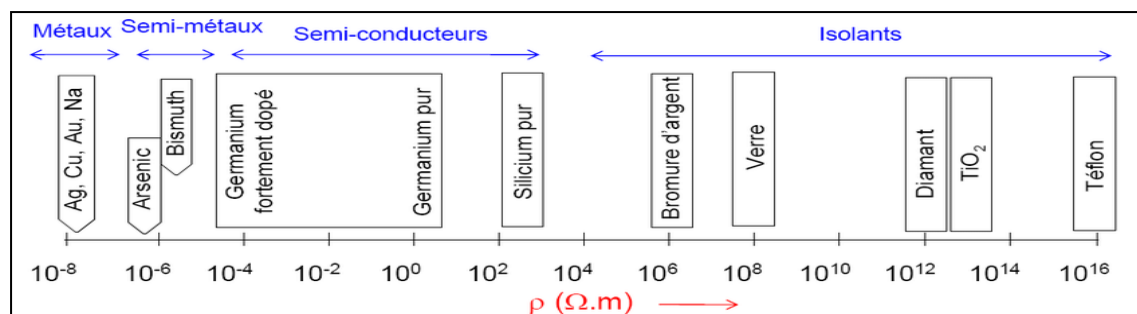


**Figure I.9 :** Diagramme de bandes d'énergie des isolants, semi-conducteurs et conducteurs (métaux).

### I.5.1. Définition d'un Semi-conducteur (SC)

Les semi-conducteurs sont des matériaux, inorganiques ou organiques, qui ont la capacité de contrôler leur conduction en fonction de la structure chimique, de la température, de l'illumination et de la présence de dopants.

Le terme "semi-conducteur" fait référence à des matériaux de structure cristalline ayant une conductivité électrique entre celle d'un métal ( $\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et un isolant ( $\sim 10^{-22}$  et  $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Ils ont un écart énergétique (bande interdite) inférieur à 4eV (environ 1eV) [28].

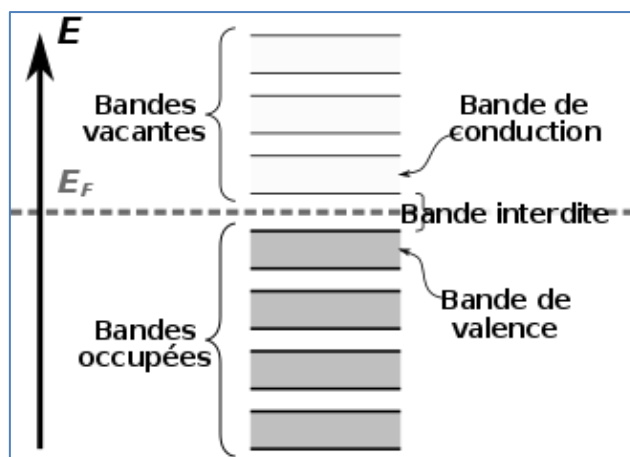


**Figure I.10:** Conductivité électrique des différents matériaux.

### I.5.2. Bandes énergétiques

De nombreuses bandes d'énergie sont reconnues par la théorie des bandes de solides, mais les trois bandes les plus significatives dans les solides sont les suivantes:

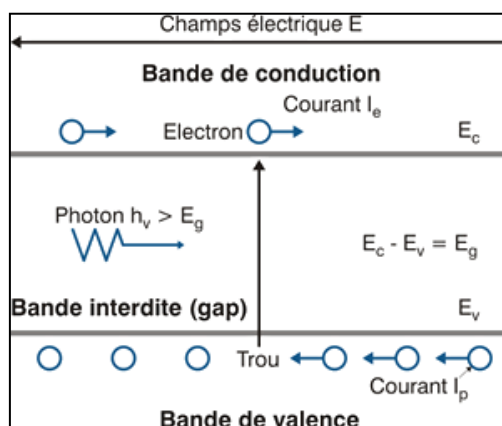
- **Bande de Valence** : La bande d'énergie qui comprend les niveaux d'énergie des électrons de valence est appelée bande de valence (BV). Cette bande se situe en dessous de la bande de conduction. En outre, les électrons de cette bande sont faiblement liés au noyau de l'atome [29].
- **Bande de conduction** : La bande d'énergie située juste au-dessus de la bande de valence est appelée bande de conduction (BC). Elle est soit complètement vide, soit partiellement remplie. C'est dans la bande de conduction que se trouvent les électrons les moins liés au noyau et donc susceptibles de devenir des électrons libres, sous l'action d'un champ électrique extérieur par exemple [30].
- **Bande interdite** : La bande interdite d'un matériau ou gap est l'intervalle situé entre la bande de valence et la bande de conduction [31]. Nous déterminons la conductivité électrique d'un solide en fonction de la distance d'interférence  $E_g = E_C - E_V$ . En outre, nous pouvons déterminer la catégorisation des matériaux en tant que conducteurs, semi-conducteurs et isolants [32].



**Figure I.11 :** Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide.

### I.5.3. Mode de conduction des semi-conducteurs

L'atome a un électron moins chargé sur sa surface externe lorsqu'un électron quitte la bande de valence et se relocalise dans la bande de conduction. En conséquence, l'atome est porteur d'une charge électrique positive  $q = +1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ . Un tel manque d'électron au niveau d'une liaison de covalence est appelé un trou. Son énergie se situe dans la bande de valence. L'idée essentielle est que ce trou peut participer de la manière suivante à la conduction dans la bande de valence : un électron d'une liaison voisine du trou pourra facilement se déplacer pour venir compléter cette liaison sous l'effet d'une faible énergie laissant par la même, un trou à son ancien emplacement. Tout se passe comme si le trou s'était déplacé dans la direction opposée à celle de l'électron. La conduction est donc la résultante d'un mouvement d'électron dans la bande de conduction ou par un mouvement de trous dans la bande de valence [33,34]. La Figure I.12 montre le déplacement électronique sous l'effet photonique :



**Figure I.12 :** Effet photoélectrique.

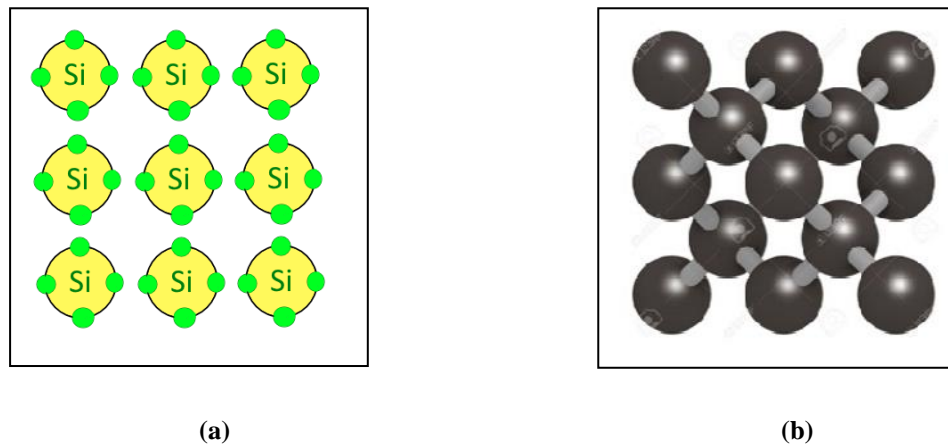
Lorsqu'un photon heurte la cellule, Il transfère son énergie aux électrons semi-conducteurs. Si l'énergie absorbée est suffisante pour permettre le passage de la bande interdite ( $h\nu > E_{gap} = E_c - E_v$ ). Ces électrons entrent dans la bande de conduction après avoir quitté la bande de valence [35].

#### I.5.4. Types de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs peuvent être classés en deux catégories : les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques.

##### I.5.4.1. Semi-conducteurs intrinsèques (pur)

Un matériau semi-conducteur intrinsèque est un matériau de structure cristalline constitué par un seul atome.



**Figure I.13:** Représentation d'un semi-conducteur intrinsèque (cristal de silicium).

(a) 2D      (b) 3D

Les semi-conducteurs chimiquement purs, c'est-à-dire sans impuretés, sont appelés semi-conducteurs intrinsèques. Le nombre de trous et d'électrons est donc déterminé par les propriétés du matériau lui-même et non par les impuretés [36]. Pour une température différente de  $0K$ , des électrons peuvent devenir libres c'est à dire passer de la bande de valence à la bande de conduction, où leur concentration est notée  $n$ . Ces électrons laissent des trous dans la BV (avec une concentration notée  $p$ ) [37]. Dans les semi-conducteurs intrinsèques, le nombre d'électrons excités est égal au nombre de trous  $n = p$ .

##### I.5.4.2. Semi-conducteurs extrinsèques (dopé)

Après quelques expériences, les scientifiques ont observé une augmentation de la conductivité d'un semi-conducteur lorsqu'une petite quantité d'impureté lui était

ajoutée. Ces matériaux sont des semi-conducteurs extrinsèques ou semi-conducteurs à impuretés. Un autre terme pour ces matériaux est **semi-conducteur dopé**. Le processus est le dopage et les impuretés sont des dopants.

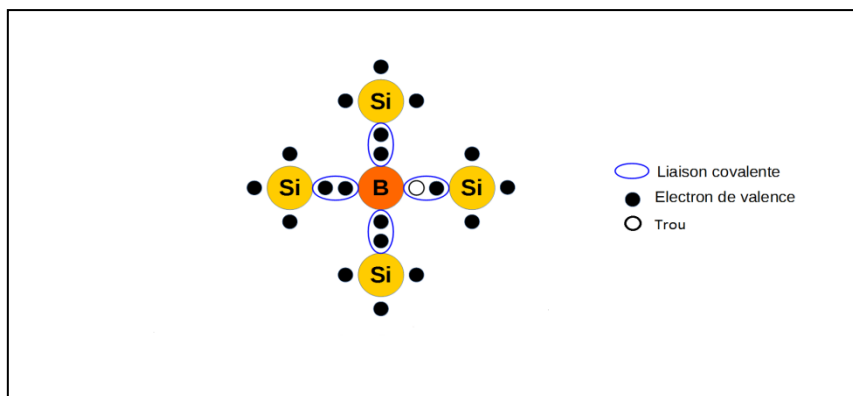
Une des conditions essentielles du dopage est que la quantité d'impureté introduite ne modifie pas la structure du réseau du semi-conducteur. Pour cela, la taille des atomes du dopant et du semi-conducteur doit être la même. Cette méthode de dopage permet de modifier le nombre d'électrons et de trous [38].

### a. Types de semi-conducteurs extrinsèques

Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

- **Semi-conducteurs extrinsèque type P**

Le semi-conducteur de type P est formé lorsqu'une impureté trivalente (ayant trois électrons de valence) telle que le gallium et l'indium est ajoutée à un semi-conducteur pur en petite quantité, ce qui a pour effet de créer un grand nombre de trous dans le semi-conducteur. Ces dopants producteurs de type p sont appelés accepteurs, car chaque atome crée un trou qui peut accepter un électron lié. Un trou de charge positive est formé lorsque les trois électrons de valence de dopant se lient à trois des quatre électrons de valence du semi-conducteur et qu'il manque un électron pour que la liaison covalente soit complète, d'où le nom de trou donné à l'électron manquant [39]. Le matériau obtenu est un semi-conducteur extrinsèque de type **P** (P pour positive car il y a un manque d'é et la charge apparente est donc positive).



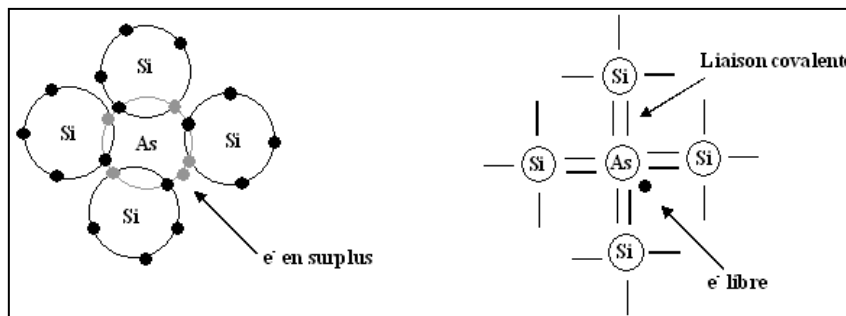
**Figure I.14** : Semi-conducteur type P (exemple de silicium dopé par le Bore).

Dans ce semi-conducteur, les porteurs de charge majoritaires sont des trous, tandis que les porteurs de charge minoritaires sont des électrons. La densité du trou est plus

élevée que celle de l'électron, et le niveau accepteur se situe principalement plus près de la bande de valence.

- **Semi-conducteurs extrinsèque type N**

Le semi-conducteur de type N est décrit comme un type de semi-conducteur extrinsèque dopé avec un élément d'impureté pentavalent (ayant cinq électrons de valence). Le dopant pentavalente est ajouté dans le semi-conducteur de type N afin d'augmenter le nombre d'électrons pour la conduction. Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sont des exemples des dopants pentavalents. L'impureté est ajoutée en très faible quantité dans le semi-conducteur de type N, de sorte que la structure cristalline du semi-conducteur intrinsèque de base n'est pas perturbée. L'atome de dopant Pentavalent établit des liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium, en laissant un électron non lié à un atome de silicium. On dit que chaque atome d'impureté pentavalente donne un électron au semi-conducteur de type N, c'est pourquoi on l'appelle impureté donneuse. Il y a donc plus d'électrons que de trous dans le semi-conducteur de type N [40]. Le matériau obtenu est un semi-conducteur extrinsèque de type N (N pour négatif de par la charge en excès qui est des  $e^-$ ).



**Figure I.15 :** Semi-conducteur type N (exemple de silicium dopé par l'arsenic).

Par conséquent, l'énergie d'ionisation nécessaire pour libérer le cinquième électron est très faible, et les électrons peuvent se déplacer librement dans le réseau du semi-conducteur [41].

Les porteurs de charge majoritaires dans ce type sont les électrons, alors que les porteurs de charge minoritaires ce sont les trous.

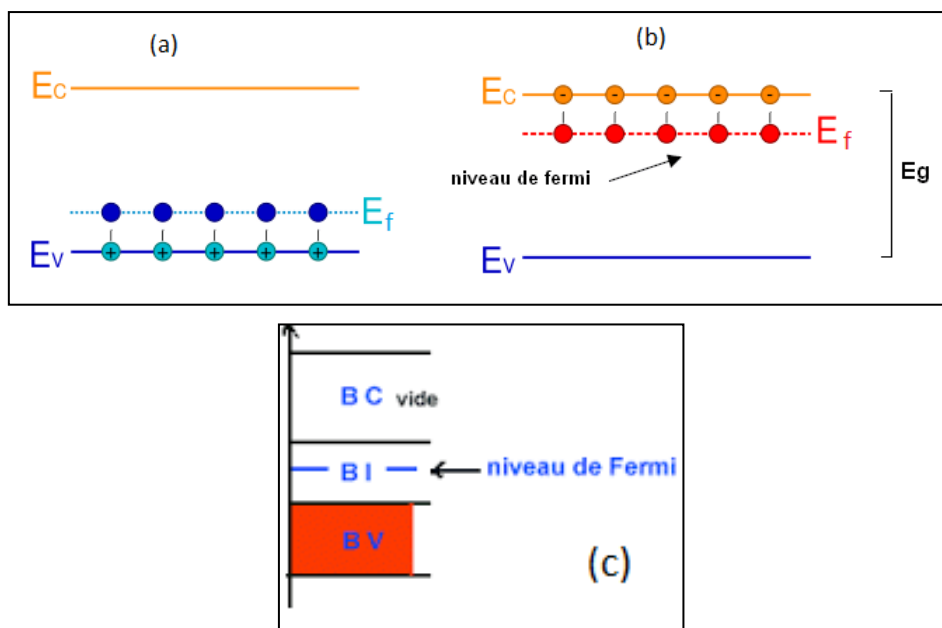
### I.5.5. Niveau de Fermi

Le niveau d'énergie le plus haut qu'un électron peut occuper à la température du 0 absolu est connu sous le nom de niveau de Fermi. Ce dernier se situe entre la bande de valence et la bande de conduction, car à la température du zéro absolu, les électrons sont tous dans l'état d'énergie le plus bas. En raison de l'absence d'énergie suffisante à **0K**, le niveau de Fermi peut être considéré comme la mer de fermions (ou d'électrons) au-dessus de laquelle aucun électron n'existe.

Le niveau de Fermi change lorsque les solides sont chauffés et que des électrons sont ajoutés ou retirés du solide [42].

- Pour les matériaux intrinsèques, nous savons que la concentration de trous dans la bande de valence est égale à la concentration d'électrons dans la bande de conduction. Par conséquent, le niveau de Fermi  $E_F$  doit se situer au milieu de la bande interdite dans un semi-conducteur intrinsèque. **Figure I.16 (c)**.
- Dans un semi-conducteur de type n, il y a une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction par rapport à la concentration de trous dans la bande de valence [43]. Donc le niveau fermi est proche de la bande de conduction. **Figure I.16 (b)**.
- Pour type p, le niveau de Fermi se situe près de la bande de valence. **Figure I.16 (a)** [43].





**Figure I.16** : Niveau de Fermi dans les semi-conducteurs. (a) type p, (b) type n, (c) semi-conducteur intrinsèque.

### I.5.6. Notion sur le gap

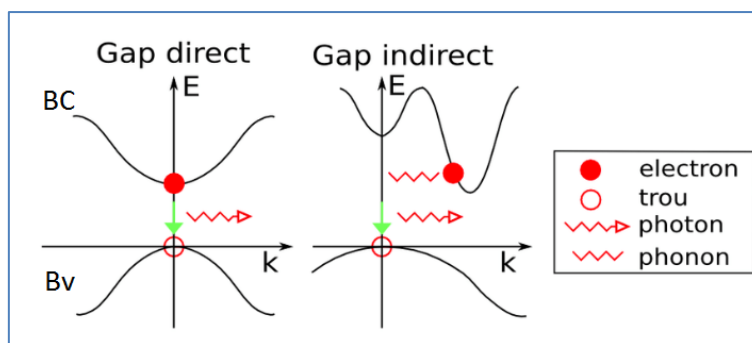
Un gap (bande interdite) est la distance entre la bande de valence des électrons et la bande de conduction. En substance, la bande interdite représente l'énergie minimale requise pour exciter un électron jusqu'à un état de la bande de conduction où il peut participer à la conduction [43]. La notion de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique  $E = f(k)$  d'un semi-conducteur, donnant la variation de l'énergie  $E$  en fonction du vecteur d'onde  $k$ .

#### I.5.6.1. Le gap direct

Les semi-conducteurs intrinsèques à bande interdite directe sont lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent pour la même valeur de  $k$ .

#### I.5.6.2. Le gap indirect

Les semi-conducteurs à bande interdite indirecte sont définis comme des matériaux pour lesquels le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se produisent pas à la même valeur de  $k$ .



**Figure I.17 :** Schéma représentant le gap direct et le gap indirect des semi-conducteurs.

## I.6. Les spinelles

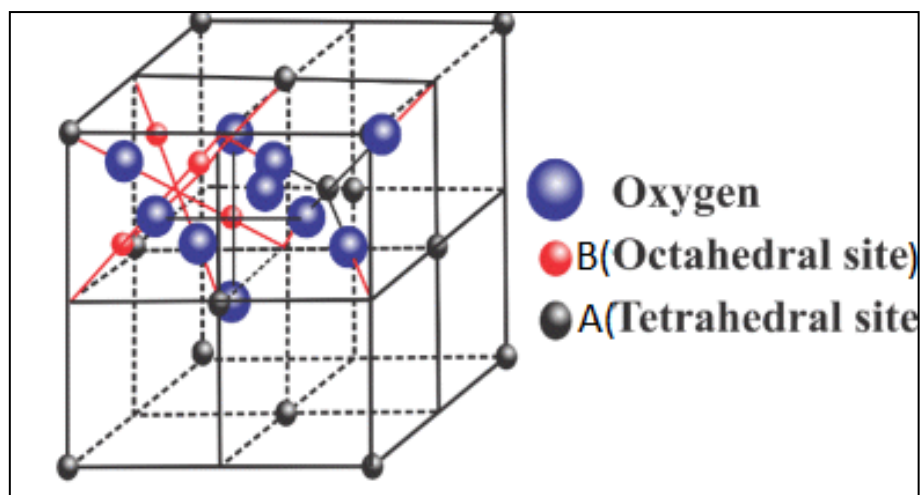
### I.6.1. Description de la structure spinelle $AB_2O_4$

En (1915), La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa [44,45]. Une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [46,47].

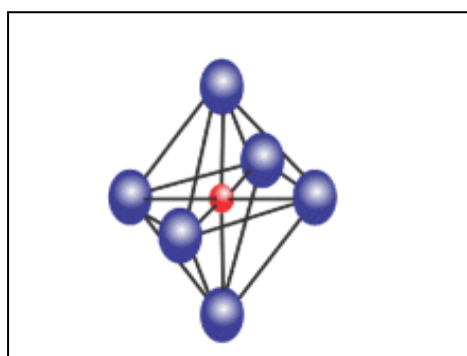
La structure cristallographique des spinelles de formule générale  $AB_2O_4$  est un arrangement cubique à faces centrées d'ions oxygène, les ions métalliques occupant la moitié des sites octaédriques et un huitième des sites tétraédriques interstitiels dans le sous-réseau des anions [48].

Les sites tétraédriques sont occupés par des ions **A** et tous les sites octaédriques sont occupés par des ions **B**.

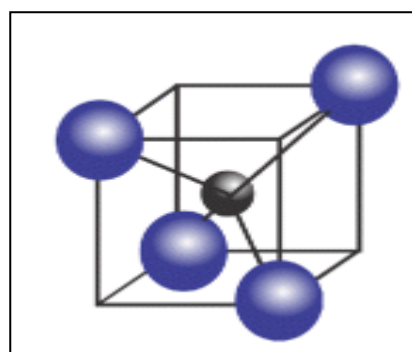
Le groupe spatial de la cellule unitaire du spinelle est **Fd3m** (numéro 227 dans les Tables Internationales). La maille cristallographique est définie par 32 anions (atomes d'oxygène  $O^{2-}$ ) et 24 cation métallique 16 d'atome B et 8 d'atome A. cette maille comporte 32 sites octaédriques (entourés de 6 ions d'oxygène) dont 16 sont occupés par les ions métalliques et 64 sites tétraédriques (entouré de 4 atome d'oxygène) dont 8 sont occupés par les ions métalliques. Chaque maille élémentaire de formule générale  $A_8B_{16}O_{32}$ . Elle contient donc 8 motifs élémentaires de type  $AB_2O_4$  où A correspond aux cations divalents et B aux cations trivalents [49].



**Figure I.18 :** Structure spinelle  $AB_2O_4$ .



**Figure I.19 :** Site octaédrique.



**Figure I.20:** Site tétraédrique.

### I.6.2. Spinelles directs et inverses

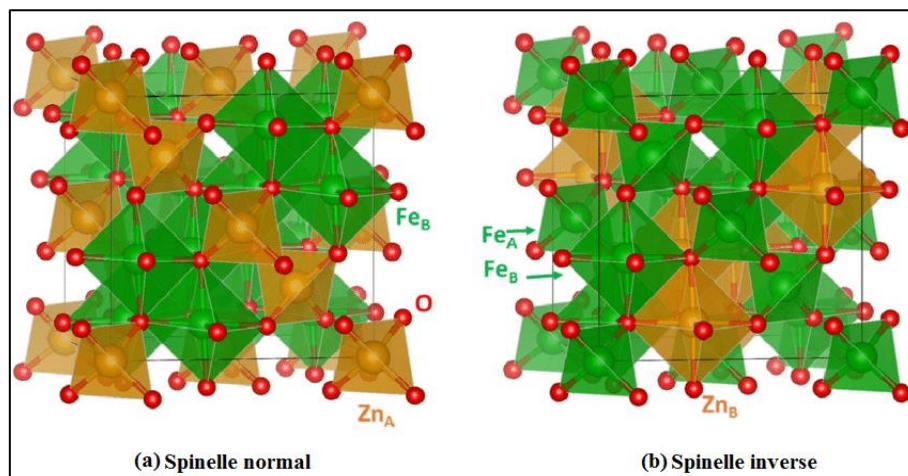
- **Spinnelle directe (normal) :** La structure spinelle elle-même, ou la structure spinelle normale (celle du spinelle), dans laquelle les cations A (ions bivalentes) occupent des sites tétraédriques et les cations B (ions trivalentes) occupent les sites octaédriques.
- **Spinnelle inverse :** La structure spinelle inverse est un dérivé de la structure spinelle normale des réseaux minéraux. Elle s'applique également aux minéraux ayant la formule générale  $AB_2X_4$ . Contrairement à la structure spinelle normale, dans la structure spinelle inverse, tous les cations A et la moitié des cations B occupent des sites octaédriques, tandis que l'autre moitié des cations B occupe des sites tétraédriques de formule  $B(AB)O_4$ . Exemple de spinelle inverse  $Fe_3O_4$  ou  $Fe^{(II)}Fe^{(III)}_2O_4$ . [50]

Les spinelles inverses sont caractérisés par leur taux d'inversion ( $\lambda$ ) que l'on définit par la fraction d'atome B dans des sites tétraédriques selon la formule suivante :



$\lambda$  est prend valeurs comprises entre 0 et 0,5.

- Pour lesquels  $\lambda=0$  tous les ions divalents se placent en sites tétraédriques et les ions trivalents en sites octaédriques donc le spinelle est dite « normal ».
- Pour  $\lambda=0.5$ , où les ions divalents sont en sites octaédriques tandis que les ions trivalents sont répartis de manière équitable entre A et B en sites tétraédriques. Le spinelle est inverse.
- Pour  $0 < \lambda < 0.5$ , les cations A et B se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques, Un paramètre d'inversion  $\lambda=0.33$  correspond à une distribution aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques. Donc le spinelle est dit statiquement désordonné.



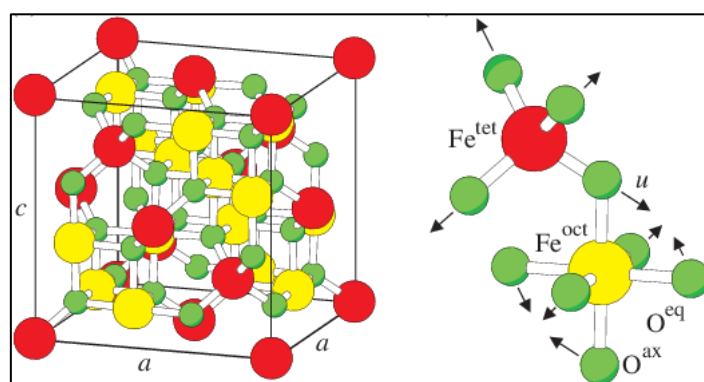
**Figure I.21:** Représentation d'un spinelle normal et inverse.

### I.6.3. Ferrite spinelle $\text{AFe}_2\text{O}_4$

Comme pour les autres structures cristallines de spinelles, le point le plus intéressant de la plupart des ferrites spinelles est leur composition chimique et leur structure.

Ferrite spinelle est une structure cristalline complexe d'oxyde avec un noyau cubique à facettes et une formule unitaire  $\text{AFe}_2\text{O}_4$ . Elle peut être de la combinaison d'un cation trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et d'un autre cation métallique divalent, tel qu'un cation

métallique de transition ou de post-transition ( $A = \text{Mn, Mg, Co, Ni, Zn}$ ) [51,52]. Ces cations, qui diffèrent à la fois par leur nature chimique, leur état de charge et leur énergie de stabilisation, peuvent être classés selon deux sites cristallographiques différents (sites tétraédriques et sites octaédriques) situés entre les cations et les ions oxygène qui les entourent [53]. Plus précisément, une cellule  $A\text{Fe}_2\text{O}_4$  se compose de 32 atomes d'oxygène étroitement emballés avec 64 sites tétraédriques divalents et 32 sites octaédriques trivalents, en particulier, pour maintenir un état électriquement équilibré entre les anions dans la structure,  $A^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  occupent généralement 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques, respectivement [54,55]. En outre, sur la base des positions de ces cations, une structure de ferrite spinelle peut être classée en trois groupes : normale, inverse et mixte. En fait, l'occupation des sites dépend principalement de la contribution électrostatique à l'énergie du réseau, des rayons des cations, des charges des cations et des effets du champ cristallin. Dans une structure de ferrite spinelle typique, les cations  $A^{2+}$  sont situés sur des sites tétraédriques, tandis que les cations  $\text{Fe}^{3+}$  se trouvent sur des sites octaédriques, par exemple dans  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , ce qui est similaire à d'autres structures cristallines spinelles telles que  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [56],  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Dans la structure spinelle inverse, les cations  $\text{Fe}^{3+}$  sont également répartis entre les sites tétraédriques et octaédriques, tandis que les cations  $A^{2+}$  n'occupent que les sites octaédriques, par exemple dans  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , etc. Dans une structure spinelle mixte, les cations  $A^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  occupent aléatoirement les deux sites, comme dans  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [57].



**Figure I.22:** Structure ferrite spinelle.

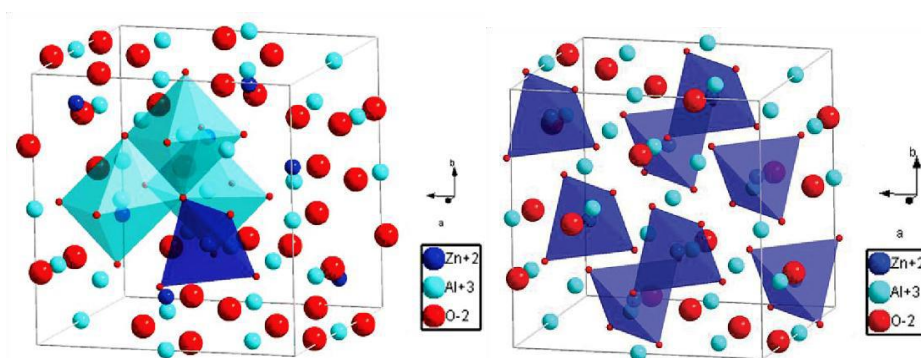
#### I.6.4. Aluminate de zinc $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Les spinelles à base d'aluminate de zinc ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) ont attiré plus d'attention en raison de leurs larges applications potentielles dans le domaine de la catalyse, du

stockage d'énergie, des céramiques diélectriques, des diodes électroluminescentes (LED), etc. Contrairement à ZnO, TiO<sub>2</sub> et les matériaux organiques, les cristaux de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont une résistance mécanique, une stabilité thermique et une résistance acide-alcalin plus élevées, ce qui permet aux dispositifs à base de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de maintenir d'excellentes performances physiques et chimiques dans de mauvaises conditions. En raison du large de bande interdite ( $E_g = 3,8$  eV) [58], la longueur d'onde d'émission peut être réglée par des terres rares ou des éléments de transition, tels que Eu, Tb, Dy, Mn, Ti, etc [59].

#### I.6.4.1. Structure de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aussi appelé Gahnite [60] est un membre moins courant du groupe des spinelles à symétrie cubique (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) et de formule générale AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, où dans la plupart de cas A et B sont respectivement des cations divalents et trivalents. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est caractérisé par un paramètre de réseau  $a$  ( $a = b = c = 8,066$  Å), un paramètre interne  $u$  ( $u=3/8$ ) et  $Z=8$  [61]. Des atomes de zinc sont présents dans 8 sites tétraédriques et des atomes Al dans 16 sites octaédriques tandis que les atomes d'oxygène O sont situés à 32 [62]. La structure spinelle consiste en un réseau grossièrement cubique ( $\alpha=\beta=\gamma=90$ ) d'atomes d'oxygène, avec les cations en coordination tétraédrique (Td) et octaédrique (Oh) (Figure I.23) [57].



**Figure I.23** : Représentation de la structure cristalline du spinelle normal ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### I.7. Méthodes de synthèse des semi-conducteurs

Les méthodes de synthèse traditionnelles nécessitent souvent des mélanges Oxydes, hydroxydes ou carbonates. L'avantage de ces méthodes est qu'elles sont faciles à mettre en œuvre et peu coûteuses. Haute température ( $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ) et manutention Ensuite, il faut beaucoup de temps et plusieurs thermiques pour faire les différentes étapes. Les techniques de préparation les plus usuelles basées sur la chimie des solutions sont les

procédés sol gel [63, 64], solide et hydrothermale et les procédés de Co-précipitation [65, 66].

### I.7.1. Synthèse par voie solide

C'est la méthode de préparation la plus classique et largement utilisée dans l'industrie. Cela inclut de faire Un mélange de plusieurs oxydes solides à des températures inférieures à leur Chacun fond pour que la réaction ait lieu à l'état solide. Une telle réaction D'abord créé à l'interface entre les particules solides puis continué par diffusion Réactifs du noyau à l'interface réactive. Une augmentation de la température accélère ce processus Diffusion à travers les solides. Cette diffusion est souvent l'étape décisive.

### I.7.2. Méthode sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application principale application.

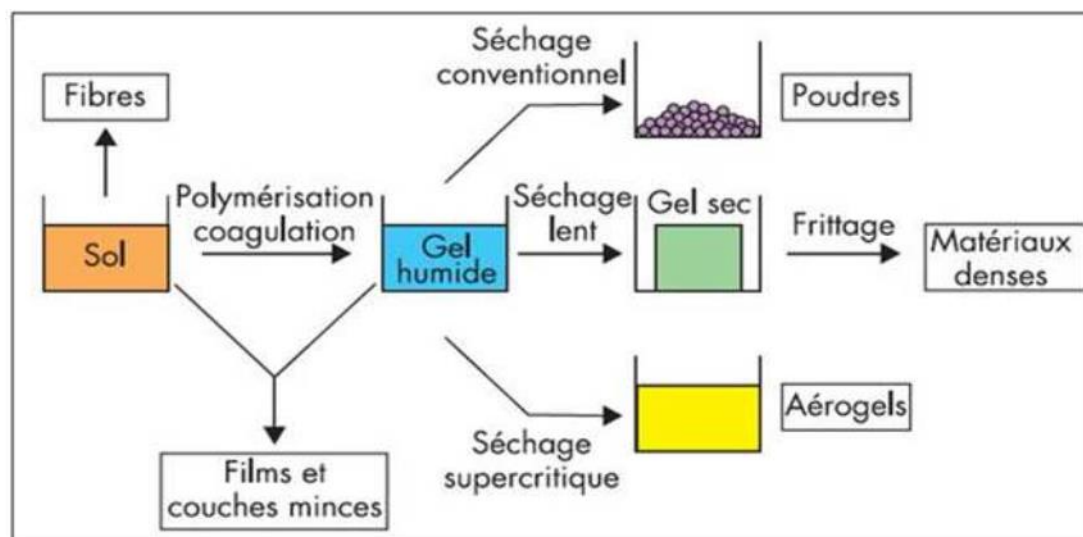


Figure I.24 : Etapes de synthèse sol – gel.



### **I.7.3. Méthode hydrothermale**

Un processus hydrothermal est défini comme une réaction hétérogène "Autoclave" à système fermé, où des précurseurs solides sont présents, par exemple Chlorures et nitrates et solvants tels que l'eau distillée, l'eau gazeuse ou Acide acétique, etc. Le mélange réactionnel a été chauffé entre 100 et 300°C et pressions internes jusqu'à 150 bar. Ces conditions sont utilisées pour Les substances relativement insolubles se dissolvent et cristallisent dans les conditions suivantes Température et pression normales (dans de l'eau à basse température et à basse pression atmosphère) [67].

### **I.7.4. Méthode de Co-précipitation**

La Co-précipitation est une méthode de synthèse la plus simple à mettre en œuvre, elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composent métallique dans une solution le précipité obtenu est lavé filtré séché puis calciné pour obtenir les oxydes mixtes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.

#### **I.7.4.1. Avantages de Co-précipitation**

- Haute pureté du produit.
- Contrôle de la morphologie des produits.
- Faible traitement thermique.
- Faible coût [68,69].



# **Partie expérimental**

## II.1 Introduction

D'une manière générale, les propriétés des matériaux sont liées à la méthode par laquelle ils sont synthétisés. En effet, selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des matériaux de caractéristiques morphologiques différentes et des phases de composition variable.

## II.2. Synthèse des semi-conducteurs

### II.2.1. Produits chimiques et matériel utilisés pour la synthèse

#### II.2.1.1. Produits Chimiques

La synthèse des ferrites spinelles dans notre travail a requis l'utilisation de produits chimiques d'origine commerciale, dont les caractéristiques sont énumérées dans le tableau suivant :

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Origine
Nitrate de Zinc Hexahydraté	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.47	$\geq 99$	Panreac
Nitrate d'aluminium Nanohydraté	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.14	$\geq 98.5$	Biochem
Nitrate de Fer Nanohydraté	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404.0	$\geq 98$	Biochem
Bicarbonate d'ammonium	$NH_4HCO_3$	79.06	$\geq 98$	Biochem
Eau distillée	$H_2O$	18	100	/

**Tableau II.1** : Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.

## II.2.1.2. Matériel et verreries utilisés dans la synthèse

Matériel	Verreries
Balance électronique	Bécher à 500 ml
Agitateur magnétique	Burette graduée
pH mètre	Barreaux magnétique
Pompe à vide Buchner	Mortier
Etuve	
Four à calcination	

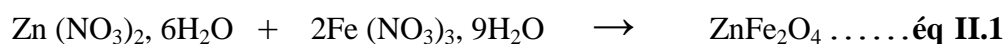
Tableau II.2 : Verreries et Matériels de laboratoire utilisés.

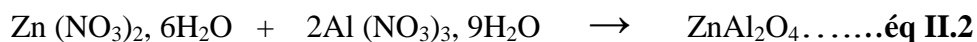
## II.2.2. Synthèse des semi-conducteurs

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie Bibliographique, les spinelles généralement peuvent être synthétisés par différentes voies.

Pour la synthèse de nos semi-conducteurs  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nous avons choisi la technique de Co-précipitation. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Ces catalyseurs sont synthétisés à base des nitrates selon les réactions suivantes :





Les étapes de la co-précipitation sont les suivants :

- **Etape 1 : Dissolution**

Les proportions stœchiométriques de  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$  et  $\text{M}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  sont dissoutes chacune dans 60ml d'eau distillé a une température ambiante.

Puis mélangés dans un bécher de 500ml. La solution homogène obtenue est mise sous agitation pendant 10 minutes.

- **Etape 2 : Précipitation**

Ensuite, dans le même bécher contenant nos solutions on ajoute goutte à goutte l'agent précipitant ( $\text{NH}_5\text{CO}_3$ ) sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'un pH qui égale à 9. Ce dernier est le responsable de la formation de précipité.

- **Etape 3 : Filtration et lavage**

Une fois la valeur de pH est 9, le précipité former est filtré sous vide pour éliminer les impuretés, puis laver plusieurs fois par l'eau distillé jusqu'avoir un pH de filtrat neutre (pH=7). Le produit récupérer est séché dans l'étuve à 80°C pendant 24h.

- **Etape 4 : Calcination**

La poudre obtenue est bien broyée puis calciné à 550°C avec une vitesse de 2°C/min pendant 4h.

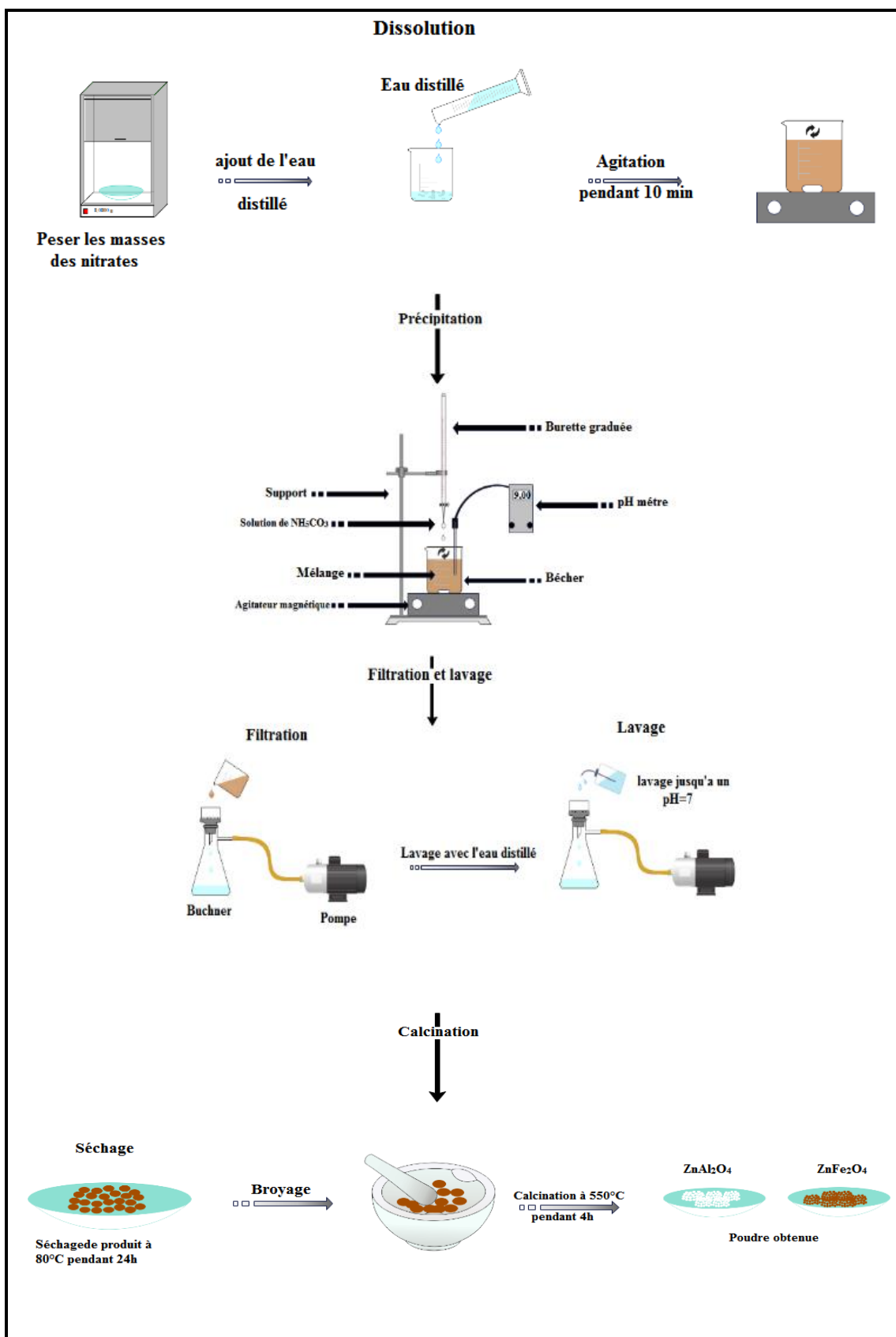
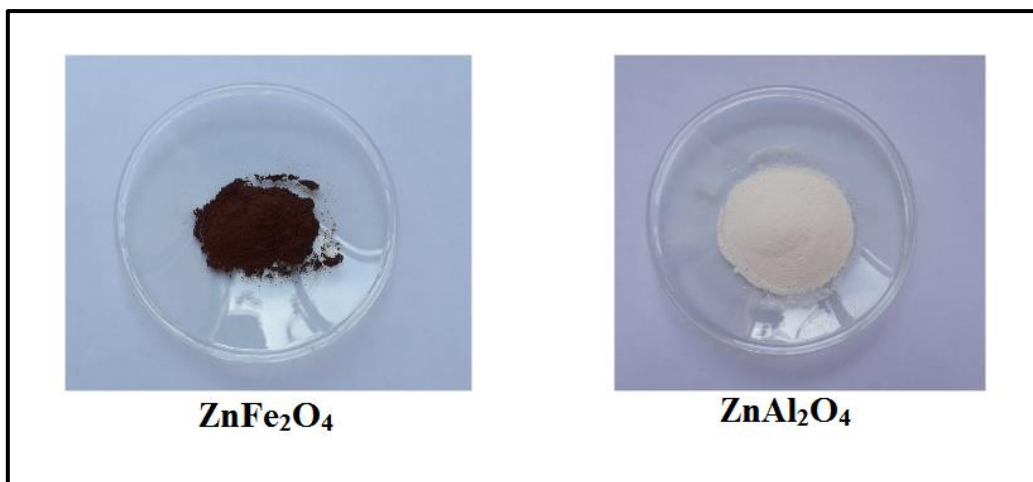
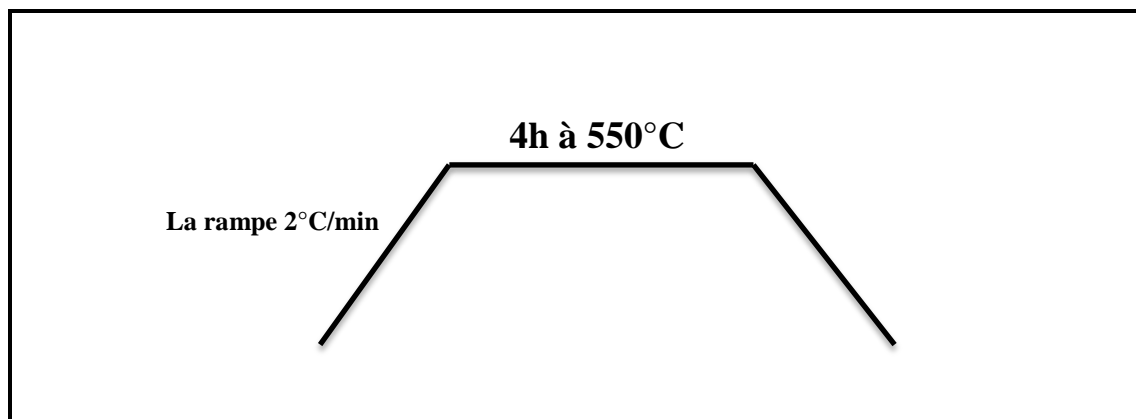


Figure II.1 : Schéma de la synthèse de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .



**Figure II.2:** Poudres de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  synthétisées.



**Figure II.3:** Cycle thermique suivi pour la calcination de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

## II.3. Techniques de caractérisation

### II.3.1. Diffraction des rayons X(DRX)

- **Principe de fonctionnement**

- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.

- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton) [70].

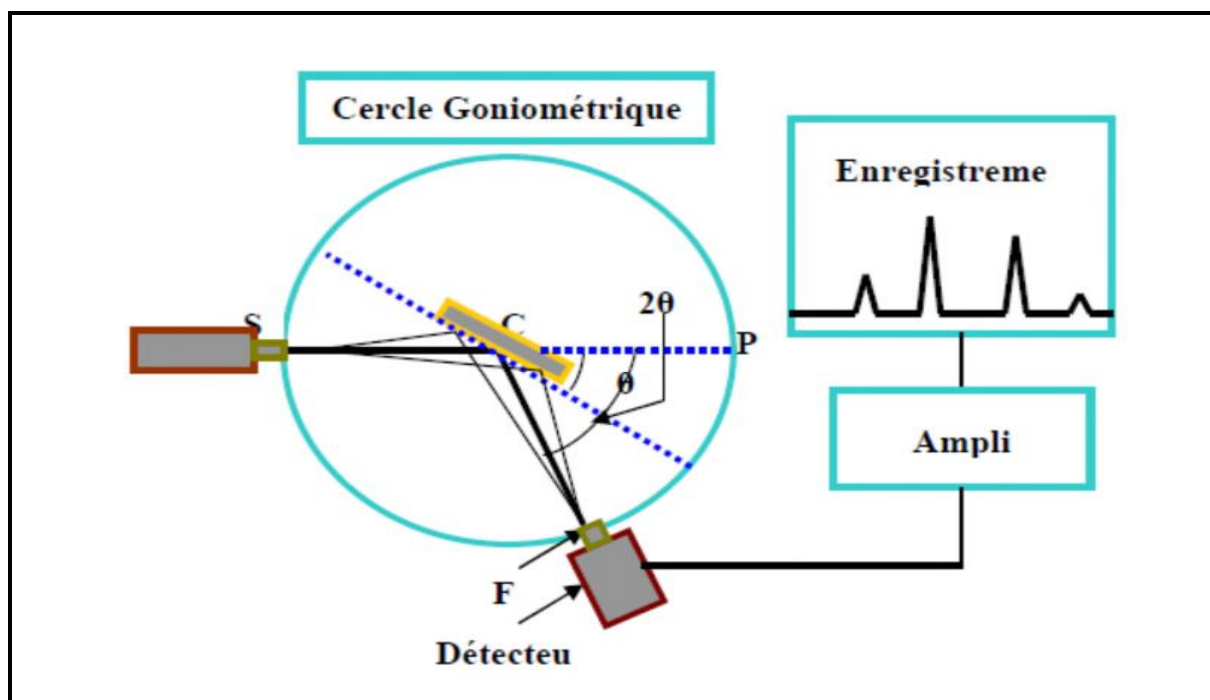


Figure II.4: Schéma de principe du diffractomètre.

Les conditions nécessaires à l'interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{éq II.3}$$

- $d$  ( $hkl$ ): distance inter-réticulaires d'indice de Miller ( $hkl$ ), (Å).
- $\theta$  Angle de diffraction (degré).
- $\lambda$  longueur d'onde du rayonnement de l'anticathode en cuivre (1.54178 Å)
- $n$  Ordre de diffraction (nombre entier).
- **Conditions d'analyse**

L'appareil utilisé est un diffractomètre type BRÜKER D2 PHASER (Figure II.5) se comporte:

- 1) Un tube scellé à anode de cuivre, alimenté par une haute tension (50 kV et 35 mA) émettant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ).
- 2) Un goniomètre automatique vertical, équipé d'un scintillateur NaI comme détecteur, un monochromateur courbe en graphite placé entre l'échantillon,
- 3) Un détecteur et un micro-ordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation des mesures.

Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 10 à 90° ( $2\theta$ ) avec un pas de 0,02° et une durée d'acquisition de 1s par pas.



**Figure II.5:** Diffractomètre type BRÜKER D2 PHASER.

### II.3.2. Infra-rouge (IR)

Phénomènes d'absorption infrarouge dans les solides inorganiques, Permet d'identifier certains composants donnant ainsi des informations structurales et leurs propriétés vibratoires. En effet, le rayonnement infrarouge excite le mode vibrations spécifiques (déformation, allongement) et propriétés des liaisons chimiques, La comparaison entre le rayonnement incident et le rayonnement transmis par l'échantillon permet d'identifier les produits chimiques qu'il contient.

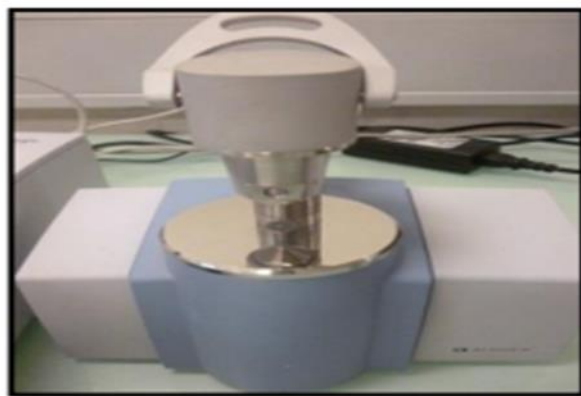
- **Principe de fonctionnement**

La spectroscopie infrarouge appelé en anglais (FTIR) Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, est une technique de mesure basé sur l'analyse d'un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer une topographie des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [71].



- **Conditions d'analyse**

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée en utilisant un spectromètre de type BRUKER model ALPHA à transformée de Fourier dans le domaine de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectromètre est couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leurs traitements (Figure II.6).



**Figure II.6 :** Spectromètre IR à transformée de Fourier.

### II.3.3. Méthode de Réflectance diffuse (gap)

La réflectance diffuse à spectrophotomètre UV-visible est une technique classique permettant la détermination des propriétés optiques des solides. Pour les semi-conducteurs elle est utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite (band gap) et le coefficient d'absorption  $\alpha$ .

- **Principe de fonctionnement**

Les semi-conducteurs absorbent la lumière au-dessous d'un seuil de longueur d'onde caractéristique au  $\lambda_g$  où elle correspond à la bande interdite du SC ( $E_g$ ) suivant la relation :

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda_g \text{ (nm)}} \dots \dots \dots \text{éq II.4}$$

La largeur de la bande interdite  $E_g$  est évaluée à partir du tracé de la réflectance diffuse  $R$  (%) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ). Le point d'inflexion correspond à  $\lambda_0$  et en utilisant l'expression. En plus,  $\alpha$  augmente avec l'énergie du photon suivant une équation de type [72]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots \text{éq II.5}$$

Où :

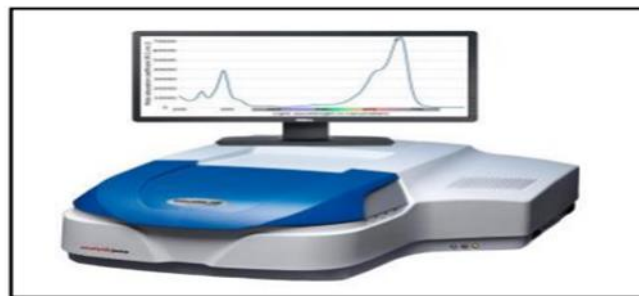
- A : est une constante.
- $\nu$  : est la fréquence.
- h : la constante de Planck.

Cette relation décrit le phénomène d'absorption dans un domaine particulier.

Le tracé de  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de  $(h\nu)$  permet aussi la détermination de la largeur de la bande interdite;  $\alpha$  est le coefficient d'absorption optique et  $(h\nu)$  l'énergie du photon. Les mesures de réflectance diffuse peuvent déterminer aussi la nature de la transition (directe si  $n = 2$  et indirecte si  $n = 1/2$ ) [73]. Dans le cas d'une transition directe, un photon est absorbé par le SC avec création d'un électron et d'un trou, cette transition correspond à la largeur minimale de la bande interdite. La transition indirecte fait intervenir un photon et un phonon\* car les extrema des bandes de valence et de conduction sont plus éloignés.

- A: constante, dépend des propriétés du matériau.
- **Conditions d'analyse**

Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus) fonctionne dans la gamme (190-1100 nm). Il est équipé d'une sphère d'intégration et tétra-fluoroéthylène (STFE) qui est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (R%) en fonction de la longueur d'onde (Figure II.7).

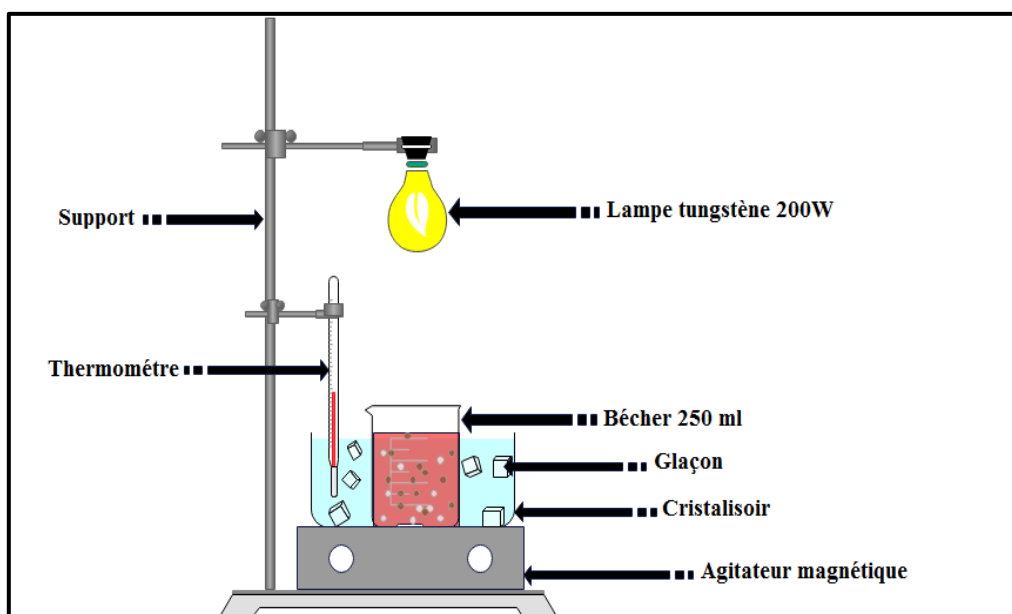


**Figure II.7** : Spectrophotomètre (Specord 200 Plus).

## II.4. Etude de la photoactivité

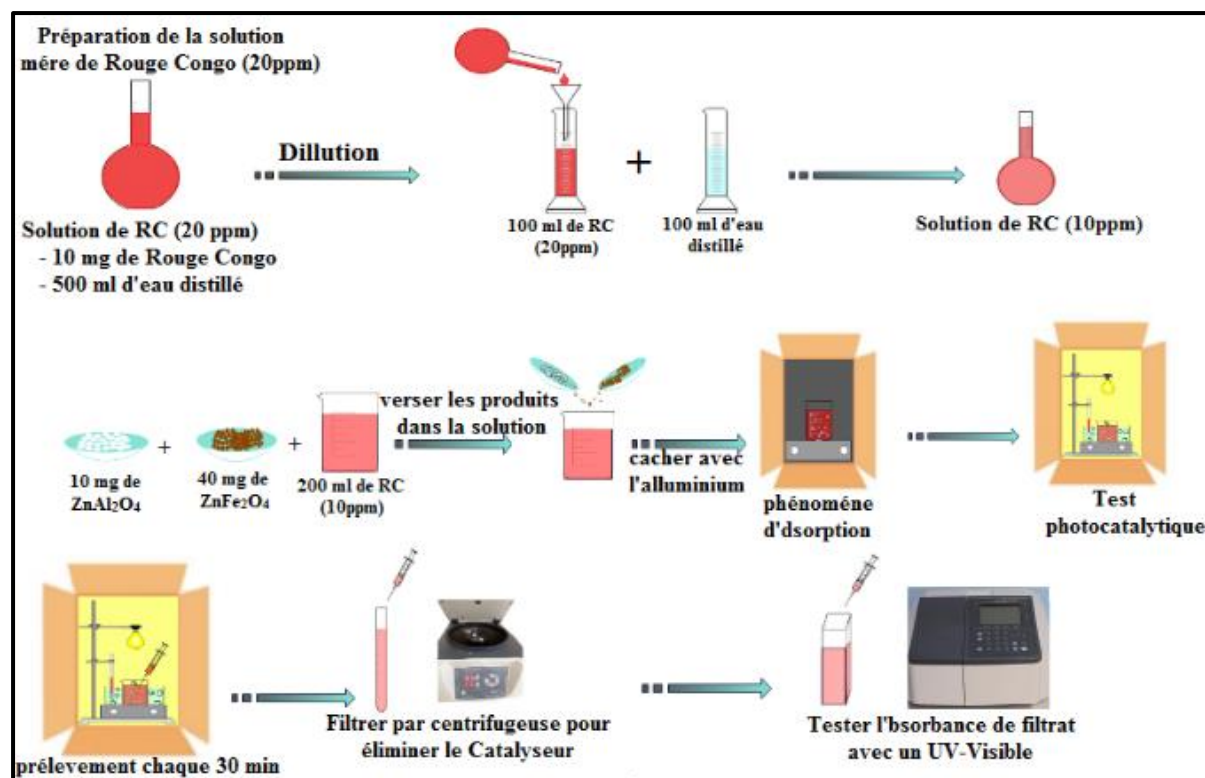
Les tests photocatalytiques sont effectués au moyen d'un montage mis au point au laboratoire et représenté par la figure II.8.

La photodégradation de Rouge Congo est réalisée dans un photo-réacteur à double paroi cylindrique en verre en présence d'une jonction des photocatalyseurs semi-conducteurs  $ZnFe_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$  avec une variation de différents paramètres (masses, Concentration, pH et intensité) sous une source d'irradiation lumineuse. Les différentes conditions de la photodégradation sont les suivantes : La température du milieu réactionnel est maintenue à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . La poudre est maintenue en suspension à l'aide d'un agitateur magnétique. La source d'irradiation lumineuse est une lampe de tungstène 200 W (visible). Les solutions récupérées après adsorption et photodégradation sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde maximale  $\lambda = 497$ .



**Figure II.8:** Dispositif expérimentale du test catalytique.

Le protocole expérimental de la dégradation photocatalytique de Rouge Congo est illustré par la figure II.9.



**Figure II.9:** Protocole expérimental de la photodégradation.

#### II.4.1. Analyse spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible a été utilisée pour quantifier la concentration du Rouge Congo durant les tests d'adsorption et de la photocatalys.

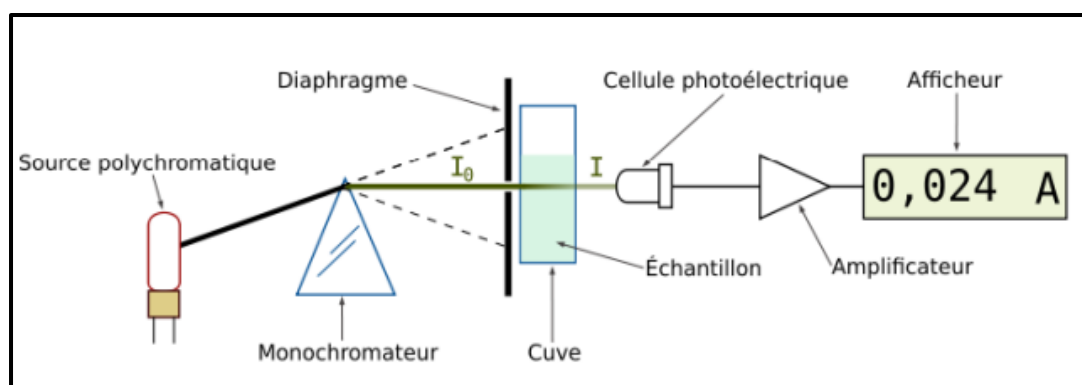
On insère une cuve contenant l'échantillon dans le spectrophotomètre. Ce dernier envoie dans la cuve un faisceau lumineux monochromatique dont la longueur d'onde est mesurée avec précision.

Le spectrophotomètre peut mesurer l'intensité lumineuse entrant dans la cuve  $I_0$  et l'intensité lumineuse sortant de la cuve  $I$ . En effet, l'échantillon de la cuve absorbe une partie de la lumière incidente. Par conséquent, la lumière sortant de la cuve sera moins intense.

La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de longueur  $l$ . On obtient alors la relation de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \times l \times c \dots \dots \dots \text{éq II.6}$$

- $A$  absorbance (densité optique).
- $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire) (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).
- $l$  la largeur de la cuve (cm).
- $C$  la concentration de l'échantillon ( $mol \cdot L^{-1}$ ).



**Figure II.10:** Principe de Spectroscopie UV-Visible.

L'appareil utilisé dans notre étude est un spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU UV-1800 à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur avec une cellule de 10 mm comme le montre la Figure II.11.



**Figure II.11 :** UV-vis SHIMADZU UV-1800.

# **Résultats et discussion**

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations présentées dans la partie expérimentale. En seconde lieu, l'étude photocatalytique d'échantillons  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

### III.2. Caractérisation structurale des oxyde $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

#### III.2.1. Analyse structural par diffraction de rayon X

Les figures (III.1) et (III.2) révèle l'existence de la phase spinelle de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  synthétisée par la méthode Co-précipitation. L'échantillon synthétisé adopte une symétrie cubique type spinelle avec le groupe d'espace  $Fd-3m$ . Le traitement du diffractogramme est réalisé à l'aide du logiciel Highscore plus. Les positions et les intensités des raies de diffraction sont comparées à celle données par la fiches JCPDS [ASTM] : [00-022-1012] pour  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et [00-005-0669] pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

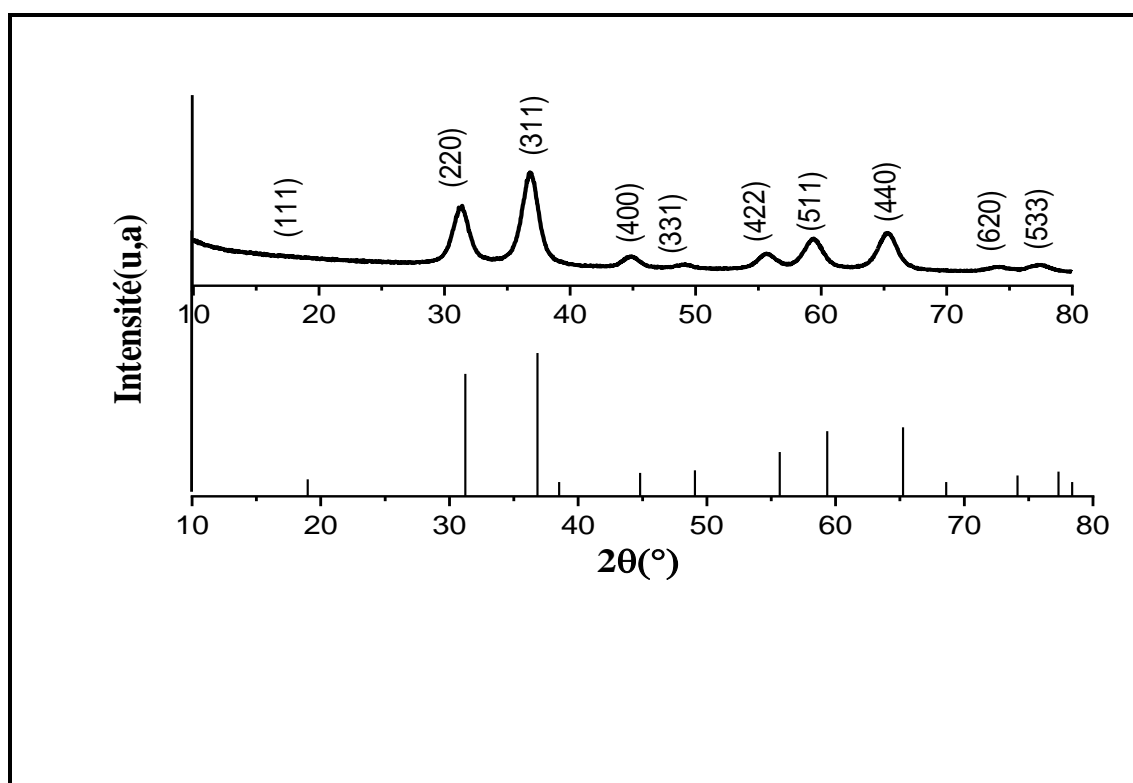


Figure III.1: Spectre de diffraction X de l'oxyde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

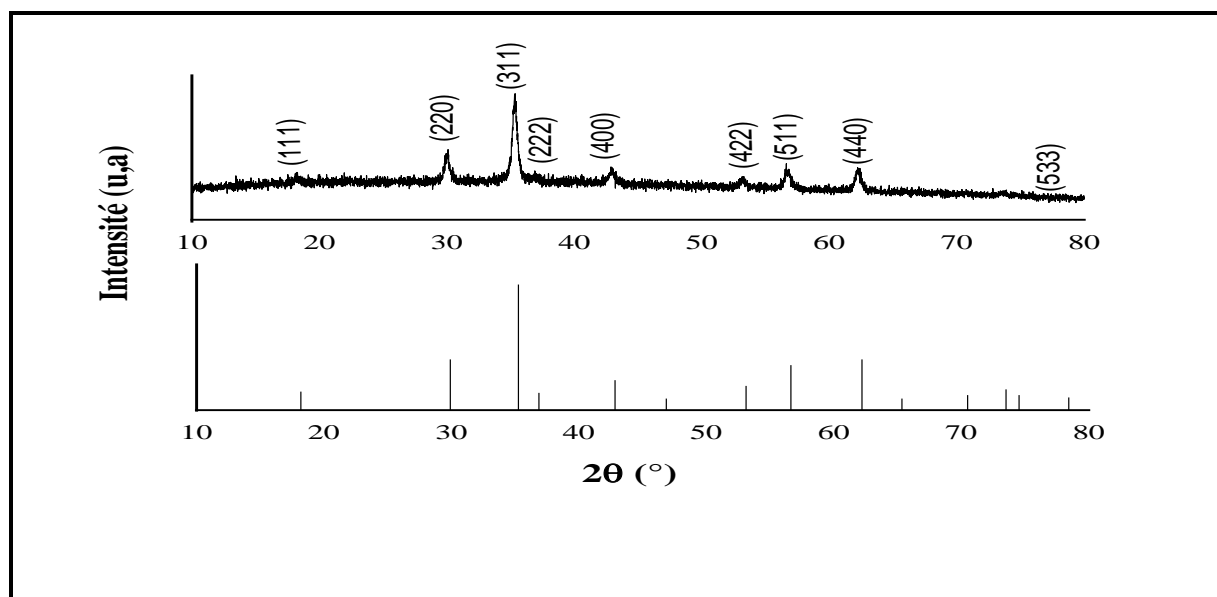


Figure III.2: Spectre de diffraction X de l'oxyde  $ZnFe_2O_4$  [74].

- **Calcul des paramètres de maille**

Le paramètre de maille de la structure spinelle  $a$ , a été déterminé à partir de la distance entre les plans réticulaires  $d(hkl)$  principaux. Pour ce faire, on utilise la relation de Bragg pour une maille cubique :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{éq III.1}$$

Et

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots \dots \dots \text{éq III.2}$$

Ainsi, le paramètre de la maille peut être déduire par :

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin(\theta)} \dots \dots \dots \text{éq III.3}$$

Les spectres sont traités avec le logiciel HighScore Plus, et comparés aux fiche standard JCPDS.

Cette formule lie la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) du pic le plus intense à la taille ( $d$ ) du cristallite selon l'équation suivante :

$$d = \frac{0,94\lambda}{\beta\cos(\theta)} \dots \dots \dots \text{éq III.4}$$



- $d$  : la taille du cristallite.
- $\lambda$  : Longueur d'onde = 1,54178 Å anticathode en cuivre.
- $\beta$ : (rad): largeur à la mi-hauteur du pic le plus intense.
- $\theta$ :(rad) : angle de diffraction correspond au pic intense.

La taille du cristallite permet de calculer la surface spécifique  $S_{sp}$  de l'oxyde. Cette dernière est définie par le rapport de la surface de la particule cristalline ( $s$ ) supposée sphérique à la masse ( $m$ ) de cette dernière.

$$S_{sp} = \frac{6}{\rho_{exp} * d} \dots\dots\dots \text{éq III.5}$$

- $\rho_{exp}$  est la masse volumique de l'oxyde.

$$\rho \left( \frac{g}{m^3} \right) = \frac{8M}{N_A a^3} \dots\dots\dots \text{éq III.6}$$

Avec :

$M$  : masse molaire

$N_A$  : nombre d'Avogadro

$a$  : paramètre de maille.

**Tableau III.1:** Paramètres de maille calculée par la loi de Bragg (EqII-3).

paramètre de la maille (Å)	Calculée
$ZnFe_2O_4$	8.923
$ZnAl_2O_4$	8,233

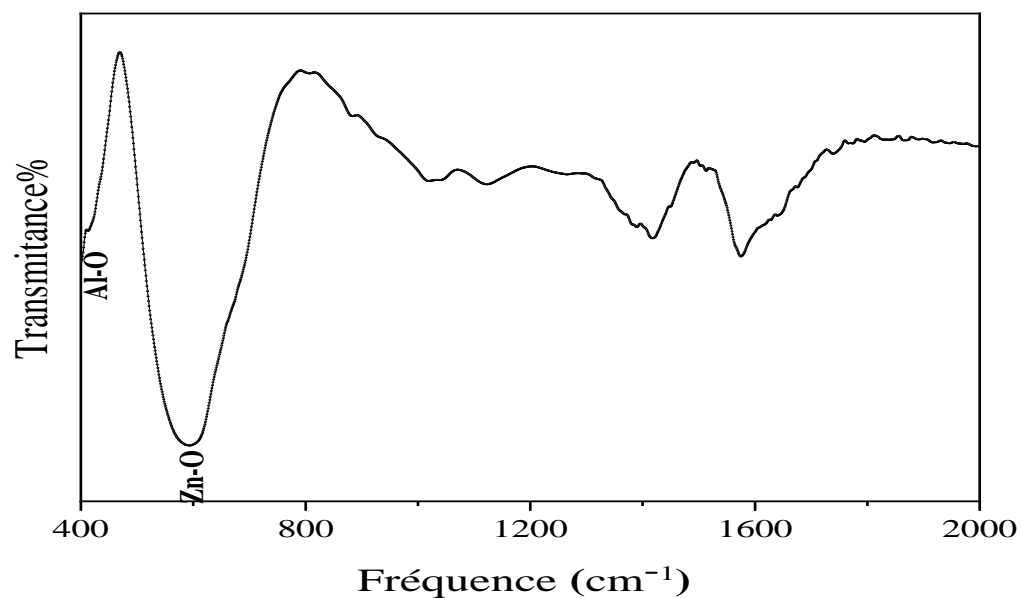
Il a été observé que les valeurs de ces paramètres est très proche avec celle trouvée dans les Fiches JCPDS [ASTM].

**Tableau III.2** : Paramètres structuraux de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 

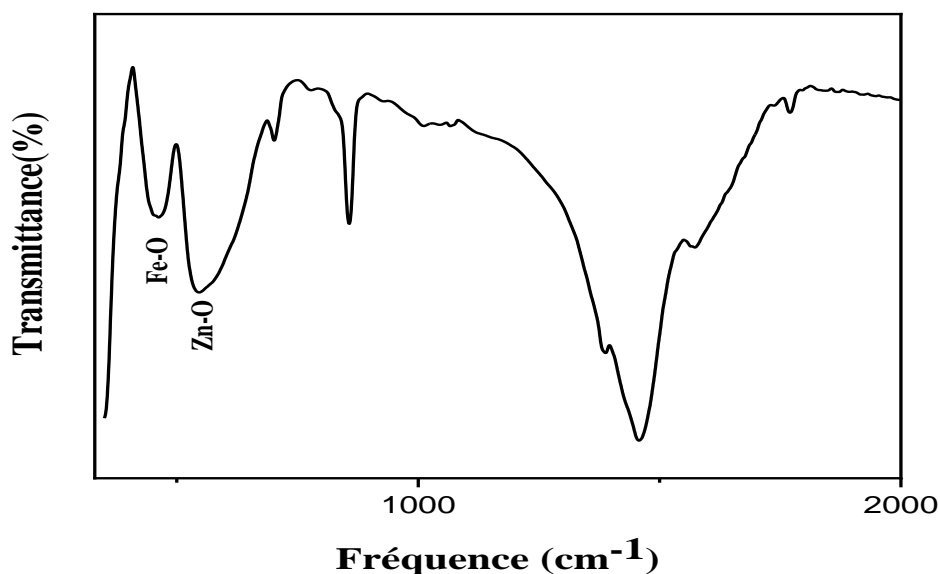
Structure chimique	symétrie	Paramètre de maille $a=b=c$ ( $\text{Å}^\circ$ )	D (nm)	Surface spécifique ( $\text{g/m}^3$ )
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	cubique	8.233	41,768	32.872
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	cubique	8.923	29.6	38.055

### III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR ont été enregistrés en phase solide dans la région allant de 400 à 2000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure III.3) et dans la région allant de 500 à 2000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure III.4).



**Figure III.3** : Spectre FTIR des nanoparticules de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  synthétisé par Co-précipitation

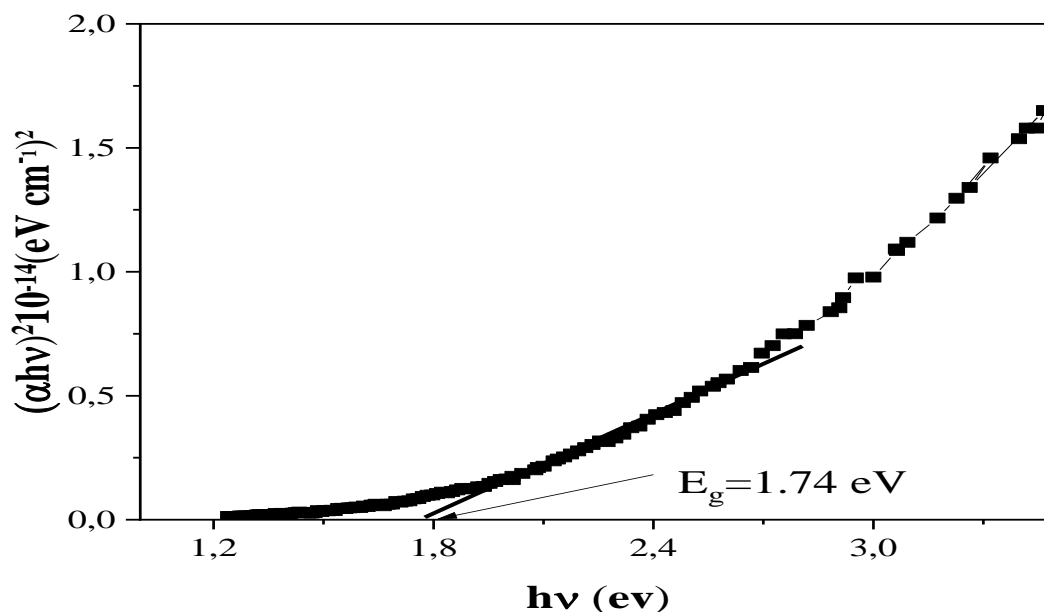


**Figure III.4** : Spectre FTIR des nanoparticules de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  synthétisé par Co-précipitation [74].

Il est bien connu que dans les oxydes de type spinelle deux bandes de vibration caractéristiques correspondent aux liaisons métal-oxygène dans des sites tétraédriques et octaédriques. Pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , une bande d'absorption observée à  $505,93 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Al-O située au niveau des sites octaédriques et celle à  $675,91 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Zn-O au niveau des sites tétraédriques. Et pour  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  la première bande à  $449,25 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'étirement de la liaison Fe-O au niveau du site octaédrique. Et la deuxième bande à  $559,23 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison Zn-O dans le site tétraédrique.

### III.2.3. Détermination optique de la largeur de la bande interdite (Gap)

La connaissance du gap ( $E_g$ ) du catalyseur est très important pour les applications en photocatalyse. La largeur de la bande interdite  $E_g$  est déterminée à partir du tracé de  $(h\nu\eta)^n$  en fonction de  $h\nu$ .



**Figure III.5 :** Transition optique directe de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

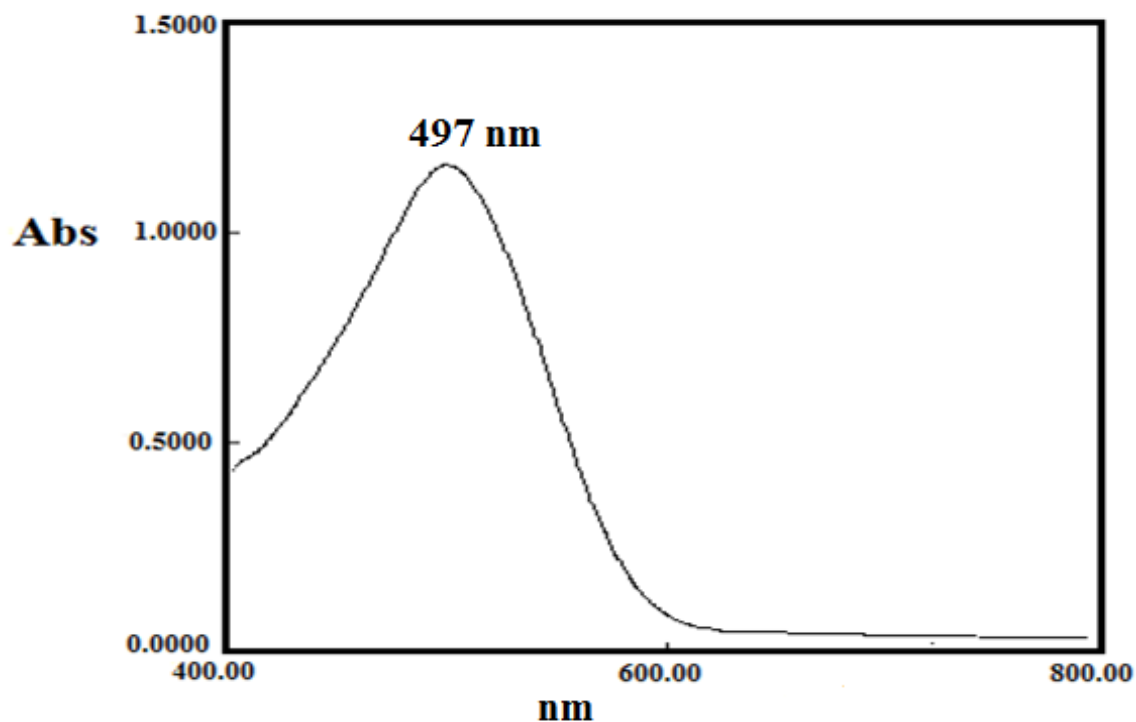
Ce même tracé nous renseigne sur la nature de la transition optique, elle est directe pour  $n = 2$  et indirecte pour  $n = \frac{1}{2}$ . Dans notre cas la transition est directe et la valeur de  $E_g$  est 3.74 eV [75] pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et 1.74 eV pour  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

### III.3. Photodégradation du Rouge Congo sur $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Dans le but d'évaluer les capacités photocatalytiques de nos semi-conducteurs nous avons choisi d'aborder un aspect environnemental notamment la photodégradation d'un polluant émergent le rouge congo (RC). Après adsorption et photodégradation, les concentrations résiduelles en polluant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible. Pour ce faire, une courbe d'étalonnage est nécessaire à la détermination de ces concentrations résiduelles.

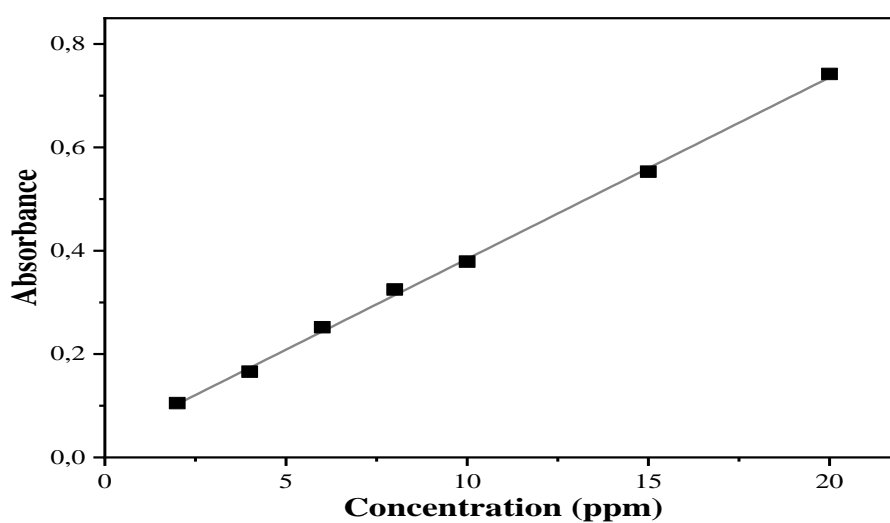
#### III.3.1. Courbe d'étalonnage du RC

La photodégradation est suivie par la spectrophotométrie UV-Visible. Pour cela nous avons tout d'abord tracé le spectre d'adsorption UV-Visible du RC dans la région d'absorption entre 200nm et 800nm (Figure III.7). Une longueur d'onde d'absorption maximale de 497 nm a été choisie pour le processus de photodégradation du RC.



**Figure III.7:** Spectre d'absorption UV-Visible du RC en fonction de la longueur d'onde.

Les solutions de RC de différentes concentrations variant de 2 à 20 ppm, sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde 497 nm. La Figure III.8 représente l'absorbance en fonction de la concentration du RC qui est bien une droite.

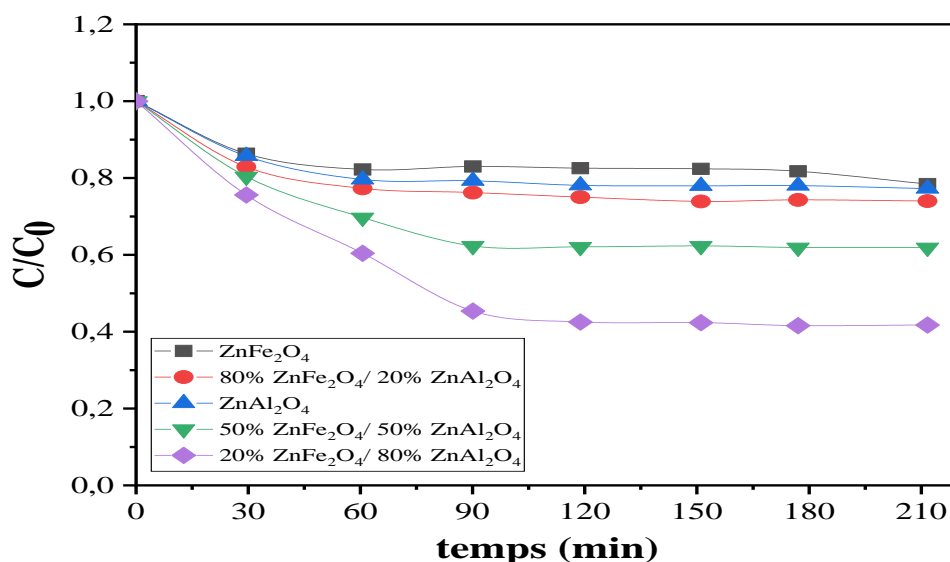


**Figure III.8 :** Courbe d'étalonnage du RC.

### III.3.2. Etude Photocatalytique

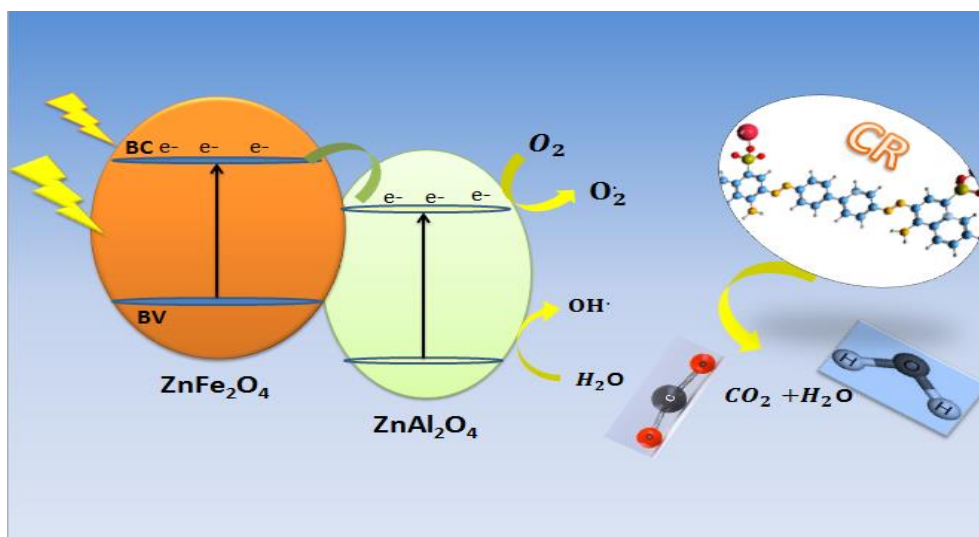
Une étude comparative de photoactivité de  $ZnM_2O_4$  (M étant Al et Fe) ainsi qu'une jonction des deux, est effectuée dans le but d'expliquer l'influence de la jonction ( $p-n$ ) sur la photodégradation du polluant.

En effet et après que l'équilibre d'absorption soit atteint, la photodégradation du polluant RC est effectuée en irradiant des solutions de RC contenant les différents photocatalyseurs en suspension. La Figure III.9 représente l'évolution de la dégradation photocatalytique en fonction du temps pour les deux oxydes  $ZnFe_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$  ainsi que leurs jonctions. Une étude photolyse a montré que le taux de dégradation sans catalyseur est de 4% [76].



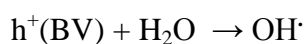
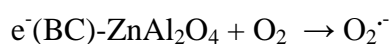
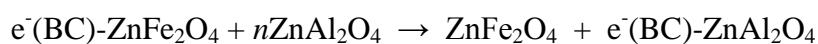
**Figure III.9 :** Effet de la quantité des catalyseurs sur la photodégradation de RC (RC=10ppm, SC= 50mg, T=25°C).

La figure III.9 montre qu'avec  $ZnAl_2O_4$ , 22 % de RC a été éliminé alors que seulement 15 % a été éliminé sur  $ZnFe_2O_4$  après 200 min. En revanche, Les résultats ont montré que l'hétéro-système  $ZnAl_2O_4/ZnFe_2O_4$  améliore la photodégradation du CR, avec 60 % d'élimination avec la jonction 80%  $ZnAl_2O_4$  20%  $ZnFe_2O_4$ . L'amélioration de la dégradation catalytique est attribuée à la bonne séparation des paires électrons/trous ( $e^-/h^+$ ) et le transfert d'électron est dû à la courbure à l'interface solide  $ZnFe_2O_4/ZnAl_2O_4$  (figure III.10).



**Figure III.10** : Principe de la photodégradation du RC sur l'hétéro-système  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Sous irradiation lumineuse les paires électrons/trous ( $e^-/h^+$ ) du photocatalyseur  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sont séparées par un champ électrique de jonction. Les électrons de la bande de conduction sont transférés vers la bande de conduction de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  de potentiel supérieur, lui-même plus cathodique que celui du couple  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$  prévoyant une réduction thermodynamiquement favorable de l'oxygène dissout. En plus, les trous présents dans la bande de valence réagissent avec l'eau pour former les radicaux  $\text{OH}^\cdot$ . Le mécanisme de réaction adopté dans ce cas est le suivant :



### III.2.3. Effet de pH sur la photodégradation du RC

La dégradation du CR dépend du pH initial. Cependant et en raison de son changement de couleur de bleu à rouge dans l'intervalle de pH (3–4), les tests ont été effectués dans la plage de pH (4–10) pour éviter le processus de coloration. La figure

ci-dessous montre l'évolution de la dégradation photocatalytique du RC en fonction du pH. Meilleur rendement est obtenu pour un pH de 4.

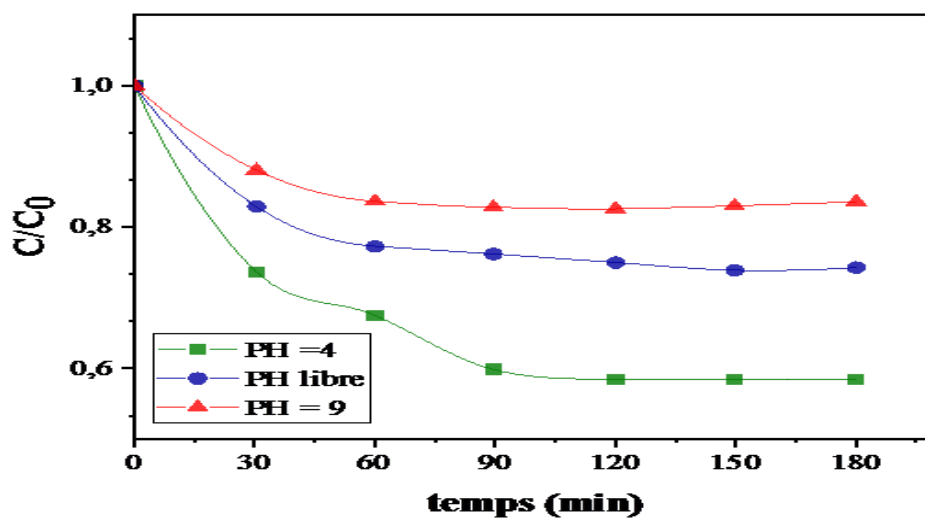


Figure III.11 : Effet de pH sur la photodégradation de RC

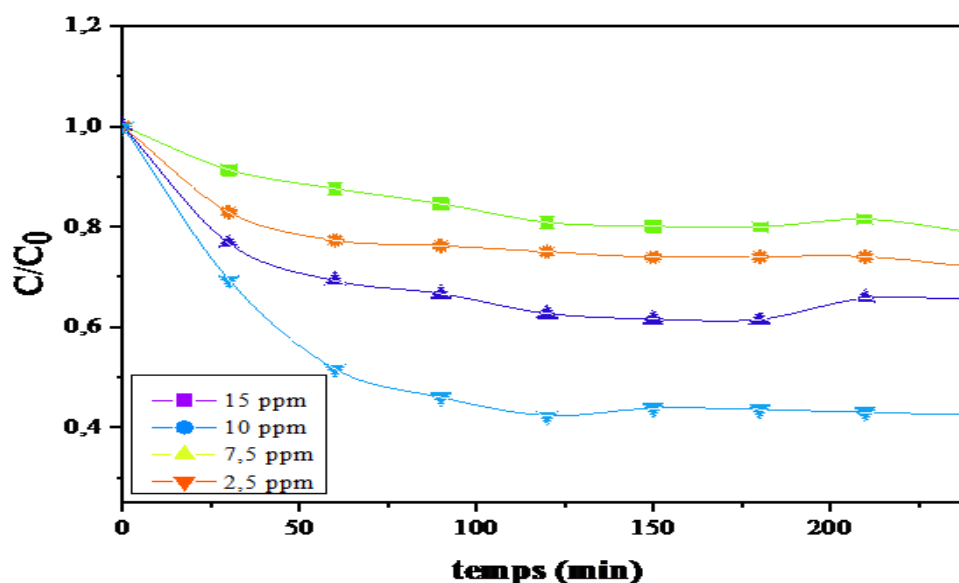
(RC=10ppm, SC= 50mg avec 80%  $ZnFe_2O_4$  +20%  $ZnAl_2O_4$ , T=25°C).

On remarque que le taux de dégradation du RC diminue avec le pH jusqu'à atteindre un maximum dans un domaine de pH 6–7.

#### III.3.4. Effet de la concentration initiale $C_0$ de RC

Sur la figure III.12 nous représentons l'effet de la concentration initiale en RC sur la photodégradation du RC.



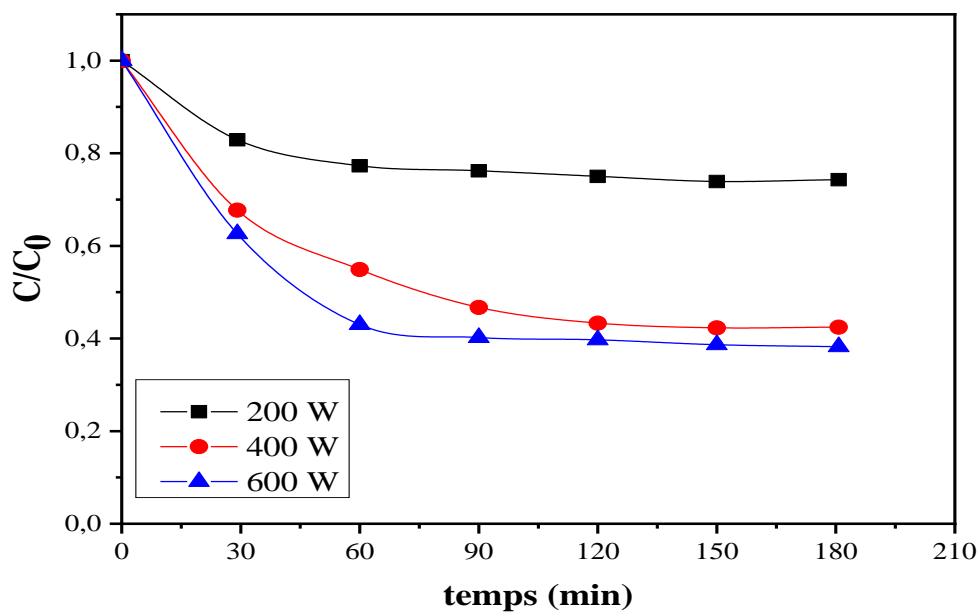


**Figure III.12 :** Effet de la concentration sur la photodégradation du RC  
(SC= 50mg avec 80%  $ZnFe_2O_4$  +20%  $ZnAl_2O_4$ , T=25°C).

La figure montre que la dégradation photocatalytique du RC diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la concentration intensifie la couleur de la solution et par conséquent affaiblit le flux lumineux atteignant la poudre semi-conductrice en suspension et diminue l'illumination des particules exposées en surface.

### III.3.5. Effet du flux lumineux sur la photodégradation du RC

L'effet de l'intensité lumineuse sur la photodégradation du RC a également été étudié. La figure suivante représente l'évolution de la dégradation en fonction du temps pour plusieurs sources lumineuses



**Figure III.13 :** Effet de l'intensité sur la photodégradation de RC  
(RC=10ppm, SC= 50mg avec 80% ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> +20% ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, T=25°C).

La figure montre que la dégradation photocatalytique du RC augmente avec l'augmentation de l'intensité. Lorsque l'augmentation du flux lumineux le nombre d'électrons de la bande de valence qui se déplacent vers la bande de conduction augmente. Ce qui implique à l'augmentation de la dégradation du polluant.

## Conclusion générale

Cette étude est consacrée à la synthèse et la caractérisation de deux matériaux de caractère semi-conducteurs  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  par la méthode Co-précipitation. Ces derniers ont été caractérisés à travers différents techniques.

- Les spectres DRX des deux oxydes  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  indiquent la présence d'une seule phase de structure spinelle cubique appartient au groupe d'espace  $Fd3m$
- la spectroscopie infrarouge FTIR confirme l'existence des vibrations pour les liaisons Fe-O et Zn-O pour le semi-conducteur  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et Al-O, Zn-O pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$
- Les résultats de la réflectance diffuse ont montré que les matériaux  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ont une énergie de gap de 1,74 eV et 3.74 eV, permettant une absorption dans le domaine visible.

L'évaluation de l'activité photocatalytique de la jonction de catalyseur 20%  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et 80%  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a été effectuée pour la dégradation de rouge congo donnant un rendement de 60%. Avec une optimisation de plusieurs paramètres tels que la masse du catalyseur, la concentration du polluant, le flux lumineux et le pH de la solution.

**Références Bibliographiques**

- [1]. Hammami, S. (2008). *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels* (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [2]. Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(6), 769-776.
- [3]. Atheba, G. P. (2009). *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Université Paul Verlaine.*
- [4]. Wang, F., Yang, H., & Zhang, Y. (2018). Enhanced photocatalytic performance of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles decorated with Ag nanowires. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 73, 58-66.
- [5]. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., Pournajaf, R., Moradi-Faradonbeh, A., & Sadeghinejad, S. (2016). Nanostructured CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Co-precipitation synthesis, optical and photocatalytic properties. *Ceramics International*, 42(12), 14121-14125.
- [6]. Dang, T. H. (2010). *Étude des décharges électriques dans l'eau et application à l'élimination de polluants et optimisation du rendement énergétique* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [7]. Marsan, B., Fradette, N., & Beaudoin, G. (1992). Physicochemical and Electrochemical Properties of CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrodes Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(7), 1889.
- [8]. Jung, G. B., Huang, T. J., Huang, M. H., & Chang, C. L. (2001). Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method. *Journal of materials science*, 36, 5839-5844.

- [9]. Fatma, L. A. R. B. I. (2008). Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. *Mémoire de Magister, Université d'Oran ES-SENIA, 10*.
- [10]. Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau, 24(3)*, 209-238.
- [11]. Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc*.
- [12]. Anouar, H., Elhourch, A., Elkacemi, K., & Zouahri, A. (2014). Elimination de l'orange 16 colorant azoïque par adsorption sur charbon actif en poudre/[Removal of orange 16 azo dye by adsorption on powdered activated carbon]. *International Journal of Innovation and Applied Studies, 9(3)*, 1373.
- [13]. Bauer, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 140(1)*, 87-92.
- [14]. Naidja, L., & Malouki, A. M. (2010). Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.
- [15]. Labouret, A., & Viloz, M. (2006). *Energie solaire photovoltaïque (Vol. 3)*. Paris: Dunod.
- [16]. Jung, G. B., Huang, T. J., Huang, M. H., & Chang, C. L. (2001). Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method. *Journal of materials science, 36*, 5839-5844.
- [17]. Marsan, B., Fradette, N., & Beaudoin, G. (1992). Physicochemical and Electrochemical Properties of CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrodes Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society, 139(7)*, 1889.

- [18]. Khaoulani, S. (2015, December). Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions  $Hg^{2+}$ . Littoral.
- [19]. Belkheiri, D. (2013). *Couplage d'un procédé électrochimique-traitement biologique pour la dégradation de la pollution par les antibiotiques application à la tétracycline et à la tylosine* (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Houari Boumediène).
- [20]. Atheba, G. P. (2009). Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. *Université Paul Verlaine*.
- [21] Ismail, L. (2016). *Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux  $OH\cdot$  et  $SO_4^{\cdot-}$  et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations* (Doctoral dissertation, Université de Lyon).
- [22]. Auguste, A. F. T. Contribution à l'étude de la dégradation de trois produits pharmaceutiques (l'amoxicilline, le ceftriaxone et le télébrix) par les méthodes chimique et électrochimique d'oxydation avancée: Application au traitement des eaux usées du CHU de Treichville.
- [23]. T. AISSANI et S. AIT CHIKH. « Étude cinétique de la dégradation de la Sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique».. Mémoire fin de cycle. Université A. Mira Bejaia. Algérie. 2015.
- [24]. Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y., & Tabrizi, N. S. (2005). Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 112(1-3), 191-196.
- [25]. Bouziane, N., & Zertal, A. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.
- [26]. Guittonneau, S., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P., & Bonnel, C. (1988). Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution

aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène. *Environmental Technology*, 9(10), 1115-1128.

[27]. Pinter, Z. (2002). *Caractérisation de couches épaisses de semi-conducteur WO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> pour la réalisation de capteurs à NO<sub>2</sub>* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).

[28]. Ngô, C., & Ngô, H. (2012). *Physique des semi-conducteurs-4e édition*. Dunod.

[29]. Ketir, W. (2007). *Etude d'un procédé de dépollution de l'eau par photo-réduction de nitrates et des métaux* (Doctoral dissertation, Alger).

[30]. BENHAYA, A. Structure MIS.

[31] Benlembarek, M , Aissou, Z.(2017).Dégradation de l'ibuprofène par photocatalyse Etude analytique par HPLC(Université de science et de technologie HOUARI BOUMEDIENE,Algérie).

[32]. Helaili, N. (2014). *Synthèse et caractérisation d'oxydes semi-conducteurs basés sur Cu: Applications aux énergies renouvelables* (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Houari Boumediène).

[33]. Zarzycki, P., Rosso, K. M., Chatman, S., Preočanin, T., Kallay, N., & Piasecki, W. (2010). Theory, experiment and computer simulation of the electrostatic potential at crystal/electrolyte interfaces. *Croatica Chemica Acta*, 83(4), 457-474.

[34]. Mathieu, H., Bretagnon, T., & Lefebvre, P. (2001). *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques-Problèmes Résolus*. Dunod.

[35]. Dimitrijević, S. (2012). Principles of semiconductor devices. (*No Title*).

[36]. Aouchache, F., & Boudine, A. (2014). Méthode itérative pour la modélisation et la conception des composants.

[37]. Chovet, A., & Masson, P. (2004). Physique des semi-conducteurs. *Ecole Polytechnique–université de Marseille*.

[38]. Zemmal, B. E., & Zaabat, M. (2010). Utilisation de la méthode non linéaire pour la caractérisation du Moseft.

- [39]. Castagné, R. (1989). all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception.
- [40]. Lequeu, T., Bidoggia, B., Schellmanns, A., Derrien, Y., & Godefroy, N. (2008). Exemples d'applications pédagogiques autour du kart électrique e-kart. *J3eA*, 7, 1032.
- [41]. Labouret, A., & Viloz, M. (2006). *Energie solaire photovoltaïque* (Vol. 3). Paris: Dunod.
- [42]. Boumaza, S. (2012). *Elaboration de systèmes à base de fer et de cuivre application en réaction de conversion du gaz à l'eau et en photo-catalyse* (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Houari Boumediène).
- [43]. Mathieu, H., & Fanet, H. (2009). *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition: Cours et exercices corrigés*. Dunod.
- [44]. Valenzuela, R., & Ceramics, M. (1993). Instituto de Investigaciones en Materiales. *National University of Mexico*.
- [45]. Rida, K., Peña, M. A., Sastre, E., & Martinez-Arias, A. (2012). Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO<sub>3</sub> perovskite prepared by Pechini method. *Journal of Rare Earths*, 30(3), 210-216.
- [46]. Megaw, H. (1973). Crystal structures. *A working approach, Studies in physics and chemistry*, 10.
- [47]. CHAIMA, A. Synthèse de spinelle Zn (1-x) CuxCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible Jury.
- [48]. Nishikawa, S. (1915). Structure of some crystals of spinel group. *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, 8(7), 199-209\_1.
- [49]. Juhin, A. (2008). *Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).



- [50]. Capdeville, S. (2005). *Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [51]. Šutka, A., & Gross, K. A. (2016). Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and actuators B: chemical*, 222, 95-105.
- [52]. Tatarchuk, T., Naushad, M., Tomaszewska, J., Kosobucki, P., Myslin, M., Vasylyeva, H., & Ścigalski, P. (2020). Adsorption of Sr (II) ions and salicylic acid onto magnetic magnesium-zinc ferrites: isotherms and kinetic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 26681-26693.
- [53]. Mathew, D. S., & Juang, R. S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical engineering journal*, 129(1-3), 51-65.
- [54]. Sickafus, K. E., Wills, J. M., & Grimes, N. W. (1999). Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3279-3292.
- [55]. Ganesh, I. (2013). A review on magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinel: synthesis, processing and applications. *International Materials Reviews*, 58(2), 63-112.
- [56]. Tatarchuk, T., Shyichuk, A., Lamkiewicz, J., & Kowalik, J. (2020). Inversion degree, morphology and colorimetric parameters of cobalt aluminate nanopigments depending on reductant type in solution combustion synthesis. *Ceramics International*, 46(10), 14674-14685.
- [57]. D'Ippolito, V., Andreozzi, G. B., Bosi, F., Hålenius, U., Mantovani, L., Bersani, D., & Fregola, R. A. (2013). Crystallographic and spectroscopic characterization of a natural Zn-rich spinel approaching the endmember gahnite (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) composition. *Mineralogical Magazine*, 77(7), 2941-2953.
- [58]. Suresh, M. B., & Johnson, R. (2017). Synthesis and high temperature dielectric and complex impedance spectroscopic studies of dense ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1, 1-8.

- [59]. Zhang, D., Zhu, B., Ren, S., Wang, Q., Wang, Q., Li, S., ... & Wang, W. (2021). The white light caused by defects and complex cation distribution in  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  magnetic nanocrystals. *Materials Research Express*, 8(2), 025902.
- [60]. Cornu, L., Gaudon, M., & Jubera, V. (2013).  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  as a potential sensor: variation of luminescence with thermal history. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(34), 5419-5428.
- [61]. He, C., Ji, H., Huang, Z., Zhang, X., Fang, M., Wu, X., & Min, X. (2018). Preparation, structure, luminescence properties of europium doped zinc spinel structure green-emitting phosphor  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ . *Journal of Rare Earths*, 36(9), 931-938.
- [62]. Dixit, H., Tandon, N., Cottenier, S., Saniz, R., Lamoen, D., & Partoens, B. (2013). First-principles study of possible shallow donors in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel. *Physical Review B*, 87(17), 174101.
- [63]. Zhang, H. M., Teraoka, Y., & Yamazoe, N. (1987). Preparation of perovskite-type oxides with large surface area by citrate process. *Chemistry Letters*, 16(4), 665-668.
- [64]. Taguchi, H., Matsuda, D., Nagao, M., Tanihata, K., & Miyamoto, Y. (1992). Synthesis of Perovskite-type  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) at low temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(1), 201-202.
- [65]. Van Roosmalen, J. A. M., Huijsmans, J. P. P., Cordfunke, E. H. P., Grosz, F., Zegers, P., Singhal, S. C., & Yamamoto, O. (1991). Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells.
- [66]. Madoui, N. (2017). *Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [67]. Collomb, A., Capponi, J. J., Gondrand, M., & Joubert, J. C. (1978). Synthèse de quelques oxydes mixtes de type  $\text{A}^{6+}\text{B}^{23+}\text{O}_6$  en milieu hydrothermal sous très haute pression. *Journal of Solid State Chemistry*, 23(3-4), 315-319.

- [68]. Jung, G. B., Huang, T. J., Huang, M. H., & Chang, C. L. (2001). Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method. *Journal of materials science*, 36, 5839-5844.
- [69]. Marsan, B., Fradette, N., & Beaudoin, G. (1992). Physicochemical and Electrochemical Properties of  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  Electrodes Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(7), 1889.
- [70]. Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- [71]. Atkins, P., & de Paula, J. (2006). Atkins. *Physical chemistry*, 8, 798.
- [72]. Chandra, S., Singh, D. P., & Sahu, S. N. (1984). A simple theoretical model for photoelectrochemical solar cell. *Solid state communications*, 51(10), 829-832.
- [73]. Kittel, C., Poumellec, M., Mégy, R., & Dupas, C. (1993). *Physique de l'état solide*. Dunod.
- [74]. Kezzim, A. *Etude des parameter physic-chimiques influencant la photo-degradation de polluant chimique sur les semi-conducteurs*. USDB 2022.
- [75]. Bouledjoudja, S., & Meriche, F. E. (2022). *Caractérisation structurale et optique de l'oxyde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  préparé par voie Sol-gel* (Doctoral dissertation, université de jijel).
- [76]. Abbas, N., Rubab, N., Kim, K. H., Chaudhry, R., Manzoor, S., Raza, N., ... & Manzoor, S. (2021). The photocatalytic performance and structural characteristics of nickel cobalt ferrite nanocomposites after doping with bismuth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 594, 902-913.