

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique  
Option : **Physique des Matériaux**

Thème :

**Synthèse et caractérisation d'un matériau semi-conducteur appliqué à la dégradation de la Safranine O par photo-catalyse.**

Réalisé par :

***Hideche Ahlem***

Soutenu le 27 / 10 / 2021 devant le jury composé de :

DERBAL MOURAD	Professeur	USDB 1	Président
KEZZIM AMINA	MCB	USDB 1	Promotrice
SAADI SOUAD	MCB	UMBB	Examinatrice

2020/2021

## **REMERCIEMENT**

*Le travail présente dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des surfaces interfaces et couches minces (**LASICOM**).*

*Mes remerciements vont en premier lieu à "**Allah**" le tout puissant pour la volonté, santé et le courage qu'il m'a données pour terminer mes études.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de mémoire Madame maitre de conférences **B A. KEZZIM**. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé, conseillé et sur tout pour sa patience et sa disponibilité.*

*Merci du fond du cœur aux personnels de Laboratoire de Génie Chimie Faculté de Technologie Département de Génie des procédés pour leur aides à la réalisation des analyses de UV.*

*Je remercie en particulier Monsieur **B. REKIK** professeur à Saad Dahleb Blida1 et mademoiselle doctorante **I. LANEZ** chercheuse dans Laboratoire des Surfaces Interfaces et Couches Minces (**LASICOM**) pour avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions.*

*Mon vif remerciement vont également aux jury Monsieur **M. DERBAL**, Madame **S. SAADI** et **A. KEZZIM** pour L'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leur propositions.*

*J'adresse aussi mes vifs remerciements à la directrice de laboratoire (**LASICOM**) Madame **F. BOUAMRA** et mes enseignants membres au laboratoire.*

*Je n'oublie pas mes parents pour contribution, leur soutien et leur patience*

***Merci pour tout.***



## **Dédicace**

*A mes chers parents, pour leur sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières au long de mes études...*

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral...*

*A mes chers frères, pour leur appui et leur encouragement...*

*A mes copines Khaoula, Hanane et Soumia pour leur aides et leur soutien.*

*Je dédie cet humble travail...*



## Résumé

Cette étude est consacré à la synthèse et la caractérisation d'un catalyseur  $ZnFe_2O_4$

Dans un premier lieu nous avons synthétisé l'oxyde  $ZnFe_2O_4$  par la méthode Co- précipitation à une température de  $750^\circ C$  pendant 8h. Ensuite, nous avons caractérisé ce matériau par différentes techniques:

La diffraction des rayons X a confirmé une phase pure de  $ZnFe_2O_4$ , la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) est l'une des propriétés optiques qui a été obtenu lors du tracé de la partie linéaire sur graphe  $(\alpha hv)^n$  en fonction de  $hv$  qui a permis d'avoir une valeur de gap égale à 1.64 eV. L'étude photo électrochimique de  $ZnFe_2O_4$  a permis non seulement de déterminer avec précision le potentiel  $V_{on} \sim -0.20 eV$  qui augmente dans la direction cathodique, confirment ainsi le type p du matériau, tous ces paramètres ont permis de localiser sur le diagramme énergétique la bande de valence BV et la bande de conduction BC de  $ZnFe_2O_4$  au contact d'un électrolyte (NaOH pH=11) ce qui permet de prédire les réactions susceptibles de se produire.

En deuxième lieu nous étudions la cinétique de dégradation de Safranine O par photocatalyse et Spectromètre UV-Visible. Ce matériaux à permis de dégrader à 36 % la Safranine O à une concentration initiale de 10 ppm à pH neutre et température ambiante.

**Mots clés** : Catalyseur, Spinelle  $ZnFe_2O_4$ , Co-précipitation.

## **Abstract :**

This study is devoted to the synthesis and characterization of a ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst

First we synthesized the ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxide by the Co-precipitation method at a temperature of 750°C for 8h. Then, we characterized this material by different techniques:

X-ray diffraction confirmed a pure phase of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the band gap width (E<sub>g</sub>) is one of the optical properties which was obtained when plotting the linear part on graph  $(\alpha h\nu)^n$  versus  $h\nu$  which allowed to have a gap value is equal to 1.64 eV . The photo-electrochemical accurately determine the potential  $V_{on} \sim -0.20\text{eV}$  which increases in the cathodic direction, thus confirming the p-type of the material, all these parameters allowed us to plot the energy diagram of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in contact with an electrolyte (NaOH pH=11) which allows us to predict the reactions likely to occur.

Secondly, we study the degradation kinetics of Safranin O by photocatalysis and UV-Visible Spectrometer. This material allowed a 36% degradation of Safranin O at an initial concentration of 10 ppm at neutral pH and room temperature.

**Keywords :** Catalyst, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel, Co-precipitation.

## ملخص

هذه الدراسة مخصصة بتوليف و توصيف شبه ناقل ( $ZnFe_2O_4$ ).

اولا، قمنا بتصنيع اكسيد ( $ZnFe_2O_4$ ) بطريقة الترسيب عند درجة حرارة 750 درجة مئوية لمدة 8 ساعات. ثم قمنا بتمييز هذه المواد بتقنيات مختلفة :

وهي الاشعة السينية لتأكيد طور الإسبينل النقي، عرض النطاق المحظور ( $E_g$ ) هو احد الخصائص البصرية التي سيتم الحصول عليها عند رسم الجزء الخطي على الرسم البياني  $(\alpha h\nu)^n$  كدالة ل  $h\nu$  والتي تتيح الحصول على قيمة الفجوة ايضا التي تساوي 1.64 إلكترون فولت، دراسة صور كهروكيميائية التي تسمح بتحديد بدقة جهد  $V_{on}$  الذي يساوي بالتقريب -0.20 إلكترون فولط الذي يزيد في الاتجاه الكاثودي، بالتالي تأكيد نوع للمادة. .

سيتم استخدام كل هذه المعلومات لتتبع مخطط المحفز النشط عند ملامسة المنحل بالكهرباء

(NaOH, pH =11). مما يجعل من الممكن التنبؤ بالتفاعلات المحتملة حدوثها .

ثانيا، ندرس حركية تدهور السفرانين (O) عن طريق الحفز الضوئي و مطياف الاشعة فوق البنفسجية . جعلت هذه الماد من الممكن تحلل السفرنين (O) عند 36 % بتركيز أولي قدره 10 ppm عن درجة حموضة محايدة و درجة حرارة ثابتة.

**الكلمات المفتاحية** : محفز، سبينل  $ZnFe_2O_4$  ، الترسيب.



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

SC : semi-conducteur.

BC : Bande de Conduction.

BI : Bande Interdite.

BV : Bande de Valence.

E<sub>g</sub> : Energie de Gap.

E<sub>F</sub> : Energie de Fermi.

K : Constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ )

T : Température.

ED : Niveau donneur.

EA : Niveau accepteur.

Oh : Octaédrique.

Td : Tétraédrique.

eV : électron volt.

IRM : L'imagerie par résonance magnétique.

K : Kelvin.

$\sigma$  : Constante électrique.

C : Concentration.

Sol-Gel : Solution-gélification.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

UV : Ultra-Violet.

h : trou.

e<sup>-</sup> : électron.

POA : Procédés d'Oxydation Avancée.

DRX : Diffraction des Rayons X.

MEB : Microscope Électronique à Balayage.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

UV-Visible : Spectromètre UV-Visible.

R : Coefficient de corrélation sans unité.

## LISTE DES FIGURES

### ➤ **Liste des figures chapitre I : Recherche Bibliographique :**

- Figure I.1 :** Disposition des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un métal .
- Figure I.2 :** Le niveau de Fermi dans les semi-conducteurs de type .
- Figure I.3 :** Schéma représentatif du positionnement du niveau de Fermi (EF) dans le cas : (a) Semi-conducteur intrinsèque, (b) Semi-conducteur extrinsèque de type n et (c) Semi-conducteur extrinsèque de type p .
- Figure I.4 :** Schéma représente gap directe et gap indirect des semi-conducteurs .
- Figure I.5 :** Représentation 3D de la structure spinelle  $MgAl_2O_4$ . Les atomes d'oxygène forment la structure cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques et les atomes de magnésium occupent les sites tétraédriques .
- Figure I.6 :** La structure spinelle : On peut diviser la maille élémentaire du spinelle petits cube : sites A, sites B et atomes O .
- Figure I.7 :** La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes : deux cubes adjacents d'arête  $a/2$  .
- Figure I.8 :** Représentation de la structure spinelle par polyèdres.
- Figure I.9 :** Partage de l'oxygène entre les différents polyèdres de la structure spinelle.
- Figure I.10 :** Structure spinelle de ferrite  $ZnFe_2O_4$  avec les ions Zn dans les sites A et les ions Fe dans les sites B.
- Figure I.11 :** Méthodes de préparation de ferrites utilisant des sels de Fe(III) et de M(II) comme précurseurs .
- Figure I.12 :** Modèle de K. LaMer .
- Figure I.13 :** Schéma général du procédé sol-gel .
- Figure I.14 :** Principales étapes de la méthode solide.
- Figure I.15 :** Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyyles.
- Figure I.16 :** Principe de base de la photocatalyse .
- Figure I.17 :** Principe général de la photocatalyse hétérogène.
- Figure I.18 :** Structure de la Safranine O.

### ➤ **Liste des figures chapitre II : Synthèse et caractérisations des matériaux :**

- Figure II.1 :** Les poudres métalliques utilisées pour la synthèse par voie liquide
- Figure II.2 :** Description schématique du protocole de synthèse de  $ZnFe_2O_4$  (Méthode Co-précipitation) .
- Figure II.3 :** Cycle thermique suivi pour la calcination de  $ZnFe_2O_4$  .
- Figure II.4 :** Différentes étapes suivies durant la synthèse du spinelle.
- Figure II.5 :**  $ZnFe_2O_4$  synthétisé.
- Figure II.6 :** Balance électronique de type Sartorius Basic.
- Figure II.7 :** Agitateur magnétique.
- Figure II.8 :** Mortier et pilon en agate.
- Figure II.9 :** pH-mètre de type HANNA HI 2210.
- Figure II.10 :** Etuve de type CARBOLITE PF 60.
- Figure II.11 :** Four cylindrique de type CARBOLITE.
- Figure II.12 :** Schéma de principe du diffractomètre.
- Figure II.13 :** Géométrie ( $\theta-2\theta$ ) pour la diffraction des rayons X.
- Figure II.14 :** Diffractomètre type BRÜKER D5005.
- Figure II.15 :** Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).
- Figure II.16 :** (a) Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon, (b) Poire de diffusion.

**Figure II.17:** Microscope électronique à balayage.  
**Figure II.18:** Spectromètre IR à transformée de Fourier.  
**Figure II.19 :** Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus).  
**Figure II.20:** Le montage de photo-réacteur.  
**Figure II.21:** Principe de Spectroscopie UV-Visible.  
**Figure II.22:** UV-vis SHIMADZU UV-1800.  
**Figure II.23:** Description schématique du protocole de photolyse de la Safranine O.  
**Figure II.24:** Description schématique du protocole de l'adsorption.  
**Figure II.25:** Description schématique du protocole de la photocatalyse.

➤ **Liste des figures chapitre III : Résultats et Discussions :**

**Figure III.1:** Diffractomètre de rayon X de ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$  et son fiche JCPDS.  
**Figure III.2:** Cliché MEB de  $ZnFe_2O_4$  d'agrandissement 6000.  
**Figure III.3:** Le spectre d'absorption infrarouge de  $ZnFe_2O_4$ .  
**Figure III.4:** La transition optique directe de  $ZnFe_2O_4$ .  
**Figure III.5:** Courbe Intensité-Potentiel effectuées en milieu basique (pH=11 NaOH (10- 3M)) de  $ZnFe_2O_4$ .  
**Figure III.6:** Diagramme énergétique de bande de spinelle  $ZnFe_2O_4$ .  
**Figure III.7:** Spectre d'absorption UV-Visible de la Safranine O en fonction de la longueur d'onde.  
**Figure III.8:** Courbe d'étalonnage de la Safranine O.  
**Figure III.9:** Test photolyse de Safranine O.  
**Figure III.10:** Adsorption de Safranine O en présence du catalyseur  $ZnFe_2O_4$   
**Figure III.11:** Cinétique de dégradation photocatalytique de Safranine O  
**Figure III.12:** Evolution du taux de dégradation de Safranine O au cours de temps  
**Figure III.13:** Dégradation de colorant en présence de catalyseur.  
**Figure III.14:** Influence de la quantité du catalyseur sur dégradation photocatalytique de Safranine O.

## **LISTE DES TABLEAUX**

### ➤ **Liste des tableaux chapitre I : Recherche Bibliographique :**

**Tableau I.1 :** Les trois catégories des spinelles.

**Tableau I.2 :** Configuration cationiques de quelques ferrites simples.

**Tableau I.3 :** Énergies de bande interdite (eV) pour des certaines ferrites couramment utilisées :

**Tableau I.4 :** Différents procédés d'oxydation avancée.

**Tableau I.5 :** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

**Tableau I.6 :** Classification des colorants selon la structure chimique.

**Tableau I.7 :** Propriétés physico-chimiques de Safranine.

### ➤ **Liste des figures chapitre II : Synthèse et caractérisations des matériaux :**

**Tableau II.1:** Caractéristiques des poudre utilisées.

**Tableau II.2:** Verriers utilisés.

### ➤ **Liste des tableaux chapitre III : Résultats et Discussions :**

**Tableau III.1:** Les résultats de paramètre de la maille, la taille cristallites, le volume de la maille de  $ZnFe_2O_4$ .

**Tableau III.2:** Energie de gap ; énergie d'activation ; bande de valence ; bande de conduction et le potentiel d'apparition du photo-courant de ferrite de zinc.

## Tables des matières

**Remerciement**

**Dédicace**

**Résumé**

**Liste d'abréviations**

**Liste des Figures**

**Liste des Tableaux**

**Introduction générale.....1**

### **Chapitre I : Recherche bibliographique**

I	Généralités sur les semi-conducteurs.....	4
I.1	Définition d'un semi-conducteur (SC) : .....	4
I.2	Théorie des bandes : .....	5
I.3	Niveau de Fermi : .....	5
I.4	Les différents types de semi-conducteurs : .....	6
I.4.1	Les semi-conducteurs intrinsèques : .....	6
I.4.2	Les semi-conducteurs extrinsèques : .....	6
I.4.2.1	Les semi-conducteurs extrinsèques de type n : .....	6
I.4.2.2	Les semi-conducteurs extrinsèques de type p : .....	7
I.5	Notion sur le gap : .....	8
I.5.1	Le gap direct : .....	8
I.5.2	Le gap indirect : .....	8
I.6	Généralités sur les spinelles : .....	9
I.6.1	Description de la structure spinelle $AB_2O_4$ : .....	9
I.6.2	Spinelles directs et inverses : .....	12
I.6.3	Distribution des cations dans les spinelles : .....	13
I.7	Ferrite spinelle : .....	14
I.7.1	Définition : .....	14
I.7.2	Applications de ferrite spinelle : .....	15
I.7.2.1	Selon les propriétés magnétiques : .....	15
I.7.2.2	Selon les propriétés catalytiques : .....	15
I.7.2.3	Autres applications : .....	15
I.8	La ferrite de Zinc $ZnFe_2O_4$ : .....	16
I.8.1	Définition du $ZnFe_2O_4$ : .....	16
I.8.2	Les propriétés de ferrite de zinc : .....	16
I.8.2.1	Les propriétés structurales : .....	16

I.8.2.2	Les propriétés magnétiques : .....	17
I.8.2.3	Les propriétés électriques : .....	17
I.9	Méthodes de synthèse les ferrites spinelles : .....	18
I.9.1	Synthèse par voie Co-précipitation : .....	19
I.9.1.1	Définition et principe : .....	19
I.9.1.2	Les avantages par rapport aux autres techniques : .....	20
I.9.1.3	Les grands paramètres de synthèse : .....	21
I.9.2	Synthèse par voie Sol-gel : .....	21
I.9.2.1	Définition : .....	21
I.9.2.2	Principe : .....	21
I.9.3	Synthèse par voie Hydrothermal : .....	22
I.9.4	Synthèse par voie solide : .....	23
I.10	Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) : .....	24
I.10.1	Introduction : .....	24
I.10.2	<i>Définition</i> .....	24
I.10.3	Avantages et inconvénients de POA hétérogène : .....	26
I.11	Photocatalyse : .....	26
I.11.1	Introduction : .....	26
I.11.2	Définition : .....	27
I.11.3	La photocatalyse Hétérogène : .....	28
I.11.3.1	Définition : .....	28
I.11.3.2	Principe : .....	29
I.11.4	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène : .....	30
I.11.5	Applications de la photo-catalyse : .....	31
I.11.6	Avantage de la photo-catalyse : .....	32
I.12	Généralité sur les colorants : .....	32
I.12.1	Introduction : .....	32
I.12.2	Définition : .....	32
I.12.3	Classification des colorants : .....	33
I.12.4	Toxicité et Impacts environnementaux : .....	34
I.12.5	Dégradation des colorants azoïque : .....	35
I.13	Traitement des eaux : .....	35
I.14	La Safranine : .....	36
<b>Chapitre II : Synthèse et caractérisations des matériaux.....</b>		<b>38</b>
II	Introduction : .....	39
II.1	Techniques de préparation de catalyseur : .....	39

II.1.1	Produits chimiques utilisées pour la synthèse : .....	39
II.1.2	Synthèse : .....	39
II.1.3	Le matériel utilisé dans la synthèse : .....	43
II.2	Méthodes de caractérisation et techniques d'analyse : .....	46
II.2.1	La diffraction des rayons X : .....	46
II.2.1.1	Principe de fonctionnement : .....	47
II.2.1.2	Conditions d'analyse : .....	50
II.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	51
II.2.2.1	Principe de fonctionnement : .....	52
II.2.2.2	Conditions d'analyse : .....	53
II.2.3	Infra-rouge (IR) : .....	54
II.2.3.1	Principe de fonctionnement : .....	54
II.2.3.2	Conditions d'analyse : .....	54
II.2.4	Méthode de Réflectance diffuse (gap) : .....	55
II.2.4.1	Principe de fonctionnement : .....	55
II.2.4.2	Conditions d'analyse : .....	55
II.3	Application de catalyseur : .....	56
II.3.1	Evaluation de l'activité photocatalytique .....	56
II.3.2	Photo-réacteur et sources d'irradiation .....	56
II.3.2.1	Domaines d'irradiation Visible-519 : .....	57
II.3.3	Choix de colorant : .....	57
II.3.3.1	Méthodes d'analyse : .....	57
II.3.3.1.1	La loi d'adsorption de la lumière-loi de BEER-LAMBERT : .....	58
II.3.3.2	Détermination de la courbe d'étalonnage : .....	59
II.3.4	Test photolyse : .....	60
II.3.5	Tests sur le catalyseur des nanoparticules de ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : .....	61
II.3.5.1	Tests d'adsorption : .....	61
II.3.5.2	Tests de Photocatalyse : .....	61
<b>Chapitre III: Résultats et Discussions.....</b>		<b>63</b>
III	Introduction : .....	64
III.1	Analyse structural par diffraction de rayon X : .....	64
III.2	Microscope Électronique à Balayage : .....	65
III.3	Analyse par spectroscopie infrarouge : .....	66
III.4	Mesures optiques et déterminations du gap de ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> par réflectance diffusé : .....	67
III.5	Etude photo électrochimiques : .....	68
III.5.1	Détermination du potentiel Von de ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : .....	68

III.5.2	Diagramme énergétique : .....	69
III.6	Évaluation de l'activité photocatalytiques :.....	71
III.6.1	Détermination de la courbe d'étalonnage :.....	72
III.6.2	Test photolyse :.....	73
III.6.3	Test adsorption : .....	74
III.6.4	Test photocatalytique : .....	75
III.6.4.1	Cinétique de la dégradation photocatalytique du Safranine O : .....	75
III.6.4.2	Effet de la masse du catalyseur : .....	79
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>81</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>		<b>83</b>



---

---

# *Introduction générale*

---

---

## Introduction générale

L'eau douce est une exigence fondamentale pour la durabilité de la vie humaine et sauvage sur terre. La disponibilité d'eau potable est primordiale pour maintenir une vie plus saine. Partout dans le monde, de nombreux problèmes sont associés à la pollution de l'eau. Chaque année, des millions de personnes meurent de diverses maladies causées par la consommation d'eau polluée et environ 1,2 milliard de personnes ont besoin de sécurité en eau potable [1].

L'utilisation des colorants synthétiques par l'industrie algérienne (textiles, papiers.) entraîne une contamination des eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs dans l'irrigation de leur terre. Ce qui affecte négativement la qualité de leur récolte.

Les procédés classiques de leur élimination (biologique, adsorption sur charbon actif, osmose inverse...) restent inadaptes à une réglementation de plus en plus sévère et la présence de ces colorants dans les rejets posent des problèmes de santé publique.

Certain de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader, d'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

La catalyse joue également un rôle important dans la science de l'environnement. C'est ainsi que plusieurs procédés de dépollution, appelés procédés avancés d'oxydation, font appel à la catalyse [2,3,4]. Cette dernière repose sur l'utilisation d'un catalyseur avec d'excellentes performances. Durant ces dernières années, les chercheurs se sont orientés vers la synthèse de nouveaux matériaux susceptibles d'avoir des propriétés catalytiques importantes. Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées du fait qu'il parvient à minéraliser entièrement le colorant.

Sachant que le ferrite de zinc utilisées est un spinelle direct de formule générale  $AB_2O_4$  à bande interdite étroite, présentant les caractéristiques d'un magnétisme favorable, une excellente réponse à la lumière visible, une bonne stabilité photochimique [4]. En raison du potentiel inférieur de la bande de valence et de la faible propriété de la conversion photoélectrique, les propriétés supérieures de ferrite de zinc, qui utilise ce ferrite dans la photo catalyse, sont limitées [5].

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressées à la synthèse de matériau  $ZnFe_2O_4$  par la méthode Co-précipitation puis étudier ses propriétés (Morphologiques, structurales, optiques et photo catalytiques).

Ce travail est organisé comme suit :

- ✓ Introduction générale.
- ✓ Le premier chapitre est consacré pour donner des généralités sur les semi-conducteurs, les principales propriétés de la ferrite de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) et la méthode co-précipitation qui a été optée lors de la synthèse de semi-conducteur. Il comporte également un aperçu sur la photocatalyse dans le domaine de dépollution.
- ✓ Le deuxième chapitre consiste en la préparation de matériau de structure spinelle  $ZnFe_2O_4$  par voie co-précipitation à basse de température dans des conditions optimisées, nous décrivons toutes les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employées, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées.
- ✓ Le troisième chapitre est l'étude des caractérisations des matériaux par différents méthodes physico-chimiques à savoir : DRX, MEB, FITR, réflectance diffuse et les caractérisations photo-électrochimiques. Enfin nous étudions la réactivité de notre matériau pour la photo-dégradation de Safranine O par photocatalyse sous irradiation visible.
- ✓ Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

---

---

# *Recherche Bibliographique*

---

---

## I. Généralités sur les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières. La bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes et la bande de conduction, comprenant les électrons, dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, la bande interdite, correspondant à une barrière d'énergie (Figure I.1) [6].

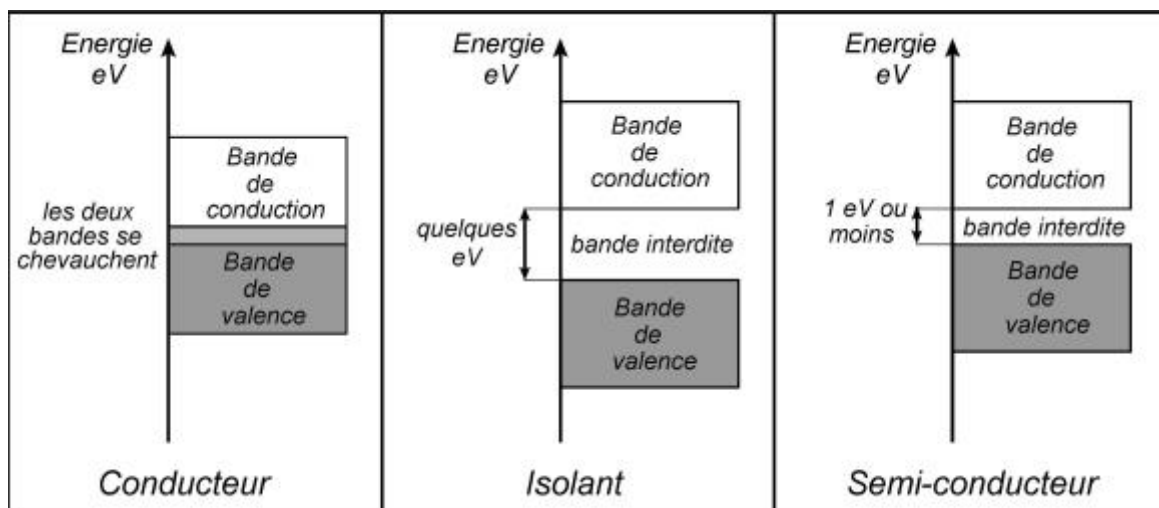


Figure I.1 : Disposition des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un métal [7].

### I.1. Définition d'un semi-conducteur (SC) :

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs ( $\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et des isolant ( $\sim 10^{-22}$  et  $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), cette conductivité varie sous l'effet de la température [8].

Il est déterminé par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence (**BV**), qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de Conduction (**BC**), comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par **un gap**, une **bande interdite** que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite ou « gap » correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée **n**, celle des trous **p** [9].

## I.2. Théorie des bandes :

Dans un solide on distingue trois bandes électroniques :

- **Bande de valence** : L'état d'énergie le plus bas correspond au niveau d'énergie atomique de l'électron, qui reste autour de chaque atome. Les états de haute énergie sont affectés par la présence d'autres atomes, et les électrons qui contribuent à la cohésion locale du cristal (entre les atomes adjacents) ont de l'énergie dans une bande d'énergie appelée bande de valence [10].
- **Bande de conduction** : L'état d'énergie supérieure est délocalisé et appartient à la bande de conduction. Les électrons occupant cette bande d'énergie sont appelés électrons de conduction ou électrons libres. Ils ont suffisamment d'énergie pour être accélérés par le champ électrique pour générer du courant électrique [10].
- **La bande interdite** : la zone qui sépare les bandes BV et BC, la largeur de cette zone ( $E_g$ ) est appelée **gap** = ( $E_{BC} - E_{BV}$ ) [11]. Est un paramètre qui permet de caractériser le semi-conducteur [12] qui s'étend de 0.1 à 3 eV, pour des valeurs supérieures le composé devient isolant [13].

## I.3. Niveau de Fermi :

C'est le plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons, Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique du système. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie est relié à la façon dont les bandes sont occupées. Il est également considéré comme étant similaire au potentiel d'oxydo-réduction d'un couple redox : c'est le potentiel électrochimique des électrons dans le solide. La statistique de Fermi permet de décrire semi quantitativement la répartition des trous et d'électrons dans le niveau d'énergie disponible [14].

- Dans les conducteurs, le niveau de Fermi est dans une bande permise, qui est dans ce cas la bande de conduction. Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique, et donc circuler d'atomes en atomes.
- Dans les isolants et les semi-conducteurs, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction. La différence d'énergie entre un des bords des bandes et le niveau de Fermi permet la distinction entre le semi- conducteur et l'isolant : pour les semi- conducteurs, le niveau de Fermi est proche d'un des bords de bande.
- Dans le semi-conducteur de type p, le niveau de Fermi est proche de la bande de valence [14].

- Les électrons sont régis par la statistique de Fermi Dirac qui représente la probabilité d'occupation des états d'énergie (E) (Figure I.2) donnée à l'équilibre thermodynamique à une température (T) par :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1} \quad \text{éqI-1 [15]}$$

$k_B$  : constante de Boltzmann.

T : température absolue.

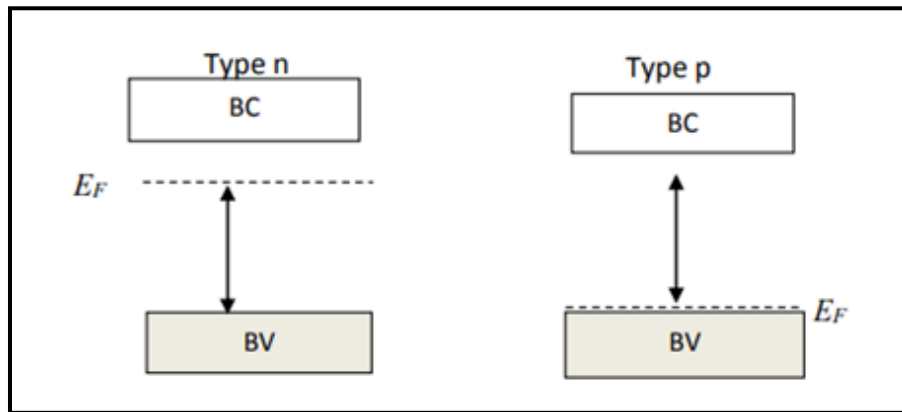


Figure I.2 : Le niveau de Fermi dans les semi-conducteurs de type [16].

#### I.4. Les différents types de semi-conducteurs :

##### I.4.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité de porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne peuvent résulter que de l'excitation thermique d'électrons liés de la bande de valence. L'excitation de cet électron fait apparaître un trou dans la bande BV qui va être comblée par l'électron voisin lui-même comblé à son tour et ainsi de suite. Tout se passe comme si le trou se déplaçait en sens inverse de celui de l'électron. Le niveau de fermie se trouve au milieu de la bande interdite. La densité (la concentration d'électrons et de trous) de porteurs intrinsèques s'écrit [17] :

$$n_i = \sqrt{N_i N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad \text{éqI-2}$$

Avec :  $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  (la constante de Boltzmann).

##### I.4.2. Les semi-conducteurs extrinsèques :

Un semi-conducteur extrinsèque est obtenu par dopage d'un semi-conducteur intrinsèque. Le dopage consiste à introduire un certain nombre d'atomes d'impuretés convenablement choisis dans le réseau. En effet et selon la valence de l'impureté introduite nous aurons deux types de semi-conducteurs extrinsèques [18] :

##### I.4.2.1. Les semi-conducteurs extrinsèques de type n :

Le dopage de type n consiste à remplacer des atomes par des atomes de valence supérieur.

Les électrons de l'atome constituant l'impureté (donneur d'électrons) ont un niveau d'énergie  $E_D$  légèrement inférieure à celui de la bande de conduction. Dans le cas où le nombre d'électrons est supérieur à celui de trous et les électrons deviennent majoritaires et responsables de la conduction électrique. Cette non stœchiométrie entraîne un déplacement du niveau de Fermi  $E_F$  vers la bande de conduction  $E_C$  [18].

#### I.4.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques de type p :

Dans ce cas les atomes introduits sont de valence inférieure, déficitaires en électrons par rapport au réseau entraînant la création d'une bande, appelée niveau accepteur  $E_A$ , au-dessus de la bande de valence. Les atomes accepteurs s'ionisent en recevant des électrons de la bande de valence et on parlera ainsi de génération de trous dans cette bande sans qu'il ait d'électrons dans la bande de conduction. Les porteurs de charges majoritaires dans ce cas sont les trous et le niveau de Fermi est déplacé près de la bande de valence  $E_V$  [18].

- Le calcul des concentrations d'électrons ( $n$ ) ou de trous ( $p$ ) dans un SC extrinsèque de type n ou p se fait de la même manière. Elle ne dépend que de la densité de niveaux  $D_e(E)$  dans BC et de la probabilité  $P_e(E)$  d'occupation de ces niveaux [13].

$$n = N_C \exp \left[ \frac{E_F - E_C}{KT} \right] \quad ; \text{ si } E_F - E_C > 2KT \quad \text{éqI-3}$$

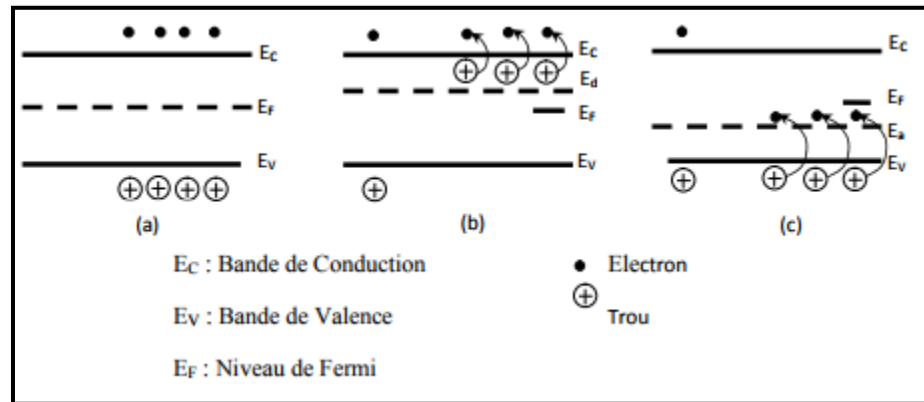
$$p = N_V \exp \left[ \frac{E_V - E_C}{KT} \right] \quad ; \text{ si } E_F - E_C < 2KT \quad \text{éqI-4}$$

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, il y a la formation de niveaux donneurs (Figure I-3) occupés par des électrons libérés par les défauts donneurs présents dans le réseau. Ces niveaux d'énergie sont situés sous la bande de conduction. Quand l'électron est excité et passe de ce niveau donneur vers la bande de conduction, le défaut ponctuel est ionisé. Cette ionisation dépend de l'énergie d'ionisation des défauts donneurs donc de la distance entre le fond de la bande de conduction ( $E_C$ ) et l'énergie du niveau donneur ( $E_D$ ) et de la température [13].

Pour un semi-conducteur de type p, on parle de la formation de niveaux accepteurs positionnés au-dessus de la bande de valence (Figure I-3). Dans ce cas les électrons piégés dans les défauts cristallins sont liés moins fortement que les électrons de la bande de valence. Ils sont dans un niveau dit «accepteur». Les défauts se conduisent donc comme des accepteurs. Quand l'électron de la bande de valence s'excite et passe sur le niveau accepteur, c'est un trou positif



(h+) qui se forme dans la bande de valence. (Figure I-3): Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite [13].



**Figure I.3 :** Schéma représentatif du positionnement du niveau de Fermi ( $E_F$ ) dans le cas : (a) Semi-conducteur intrinsèque, (b) Semi-conducteur extrinsèque de type n et (c) Semi-conducteur extrinsèque de type p [13].

## I.5. Notion sur le gap :

Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [19]. 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 en fonction du vecteur d'onde  $k$ .

### I.5.1. Le gap direct :

Quand le minimum de la bande de conduction, correspond au même vecteur  $k$  que le maximum de la bande de valence [20].

### I.5.2. Le gap indirect :

Le minimum de la bande de conduction, et le maximum de la bande de valence ne correspond pas au même vecteur d'onde [20].

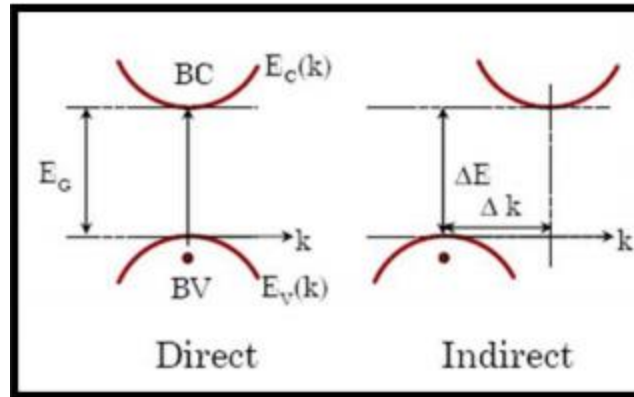
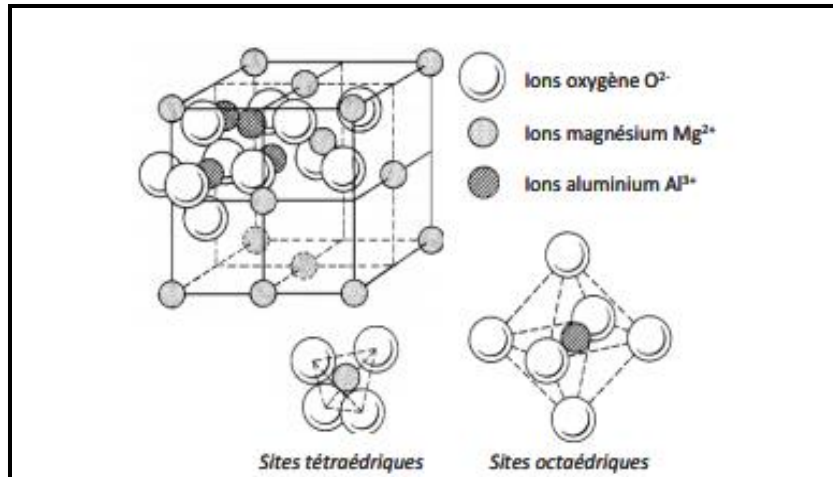


Figure I.4 : Schéma représente gap directe et gap indirect des semi-conducteurs [21].

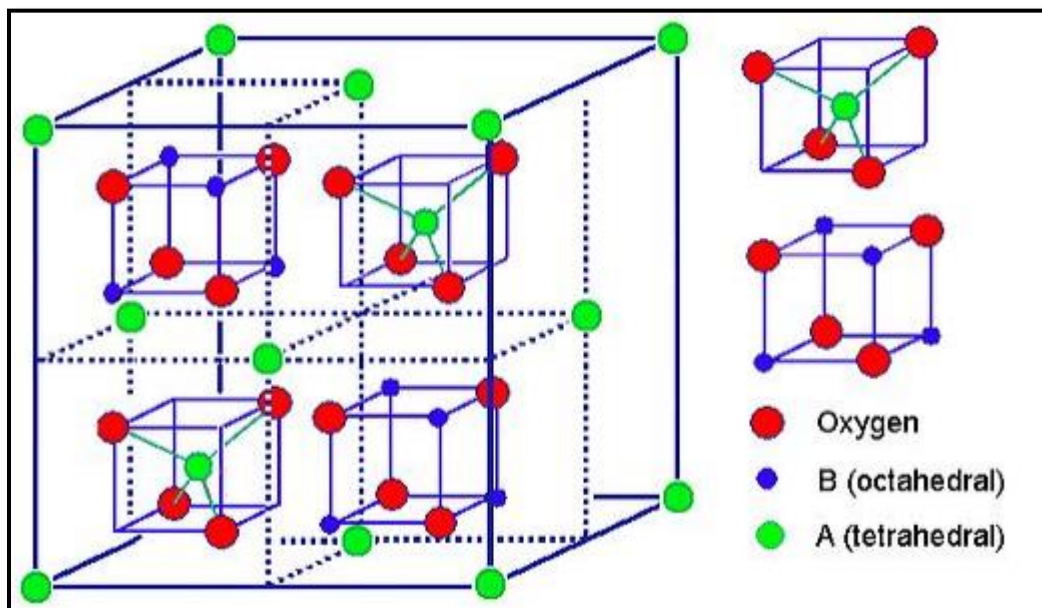
## I.6. Généralités sur les spinelles :

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

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915)[22] et Nishikawa (1915) [23]. Dans les oxydes de structure spinelle de formule chimique  $MFe_2O_4$  ou M est un ion métallique divalent ( $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) [24], les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées [25], définissant des sites tétraédriques et octaédriques (Fig. I.5). Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B [26]. Les oxydes de formule générale  $AB_2O_4$ , sont iso-structuraux du spinelle naturel  $MgAl_2O_4$  (Figure I.2). La structure spinelle qui est de symétrie cubique appartient au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n° 227 dans les tables internationales) [25]. Elle est construite à partir de l'arrangement cubique compact d'ions oxygènes à l'intérieur duquel les cations se distribuent parmi les sites octaédriques (Oh) et tétraédriques (Td). La maille élémentaire de la structure spinelle comporte 32 anions  $O^{2-}$  et 24 cations métalliques répartis au sein des 32 sites octaédriques et des 64 sites tétraédriques disponibles. Comme seul 1/2 des sites octaédriques et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés, 16 cations sont hexacoordonnés et 8 cations sont tétra coordonnés. Chaque maille élémentaire de formule générale  $A_8B_{16}O_{32}$  est constituée de 8 motifs unitaires (ou octant)  $AB_2O_4$  où A et B représentent des cations métalliques de valences différentes et sont répartis dans les sites Td et Oh selon les figures I.5 et I.6.



**Figure I.5 :** Représentation 3D de la structure spinelle  $MgAl_2O_4$ . Les atomes d'oxygène forment la structure cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques et les atomes de magnésium occupent les sites tétraédriques [27].



**Figure I.6 :** La structure spinelle : On peut diviser la maille élémentaire du spinelle petits cube : sites A, sites B et atomes O [28].

- Ils existes trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation ( $B^{3+}$ ). Il existe la série de spinelle alumineux ( $Al^{3+}$ ), des ferrifères ( $Fe^{3+}$ ) et des chromites ( $Cr^{3+}$ ), ces catégories sont indiquées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. : Les trois catégories des spinelles.

Spinelles alumineux	Spinelles ferrites	Spinelles chromites
Spinnelle ( $MgAl_2O_4$ )	Magnetite ( $FeFe_2O_4$ )	Chromite ( $FeCr_2O_4$ )
Hercynite ( $FeAl_2O_4$ )	Magnésioferrite ( $MgFe_2O_4$ )	Magnésiochromite ( $MgCr_2O_4$ )
Gahnite ( $ZnAl_2O_4$ )	Jacobsite ( $MnFe_2O_4$ )	Manganochromite ( $MnCr_2O_4$ )
Galaxite ( $MnAl_2O_4$ )	Franklinite ( $ZnFe_2O_4$ )	Zincochromite ( $ZnCr_2O_4$ )

On note  $a$  le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . La figure I.3 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport à l'autre de  $a\sqrt{3}/4$  le long de la direction  $[111]$ . Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$  [29].

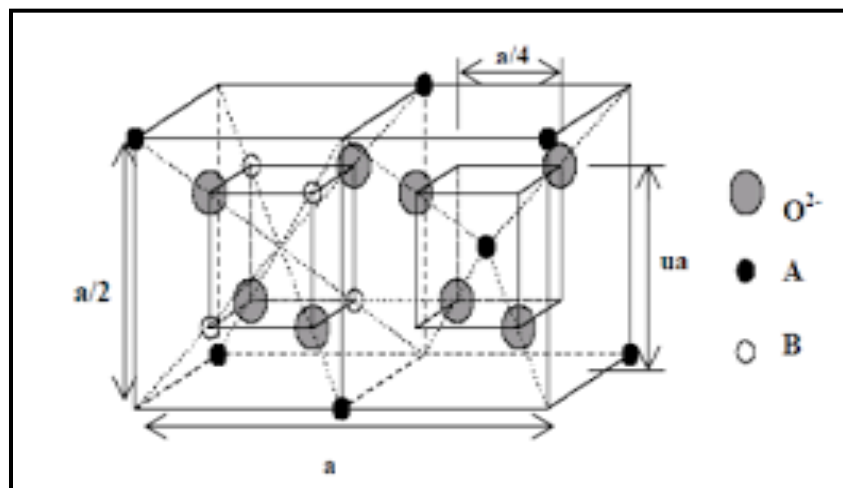
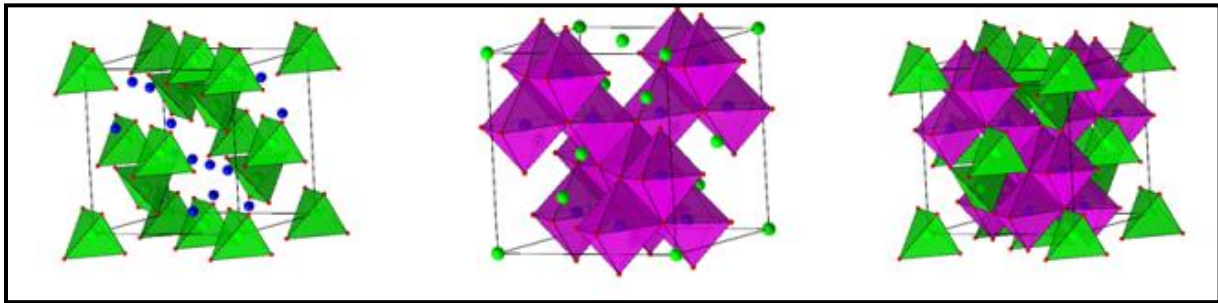


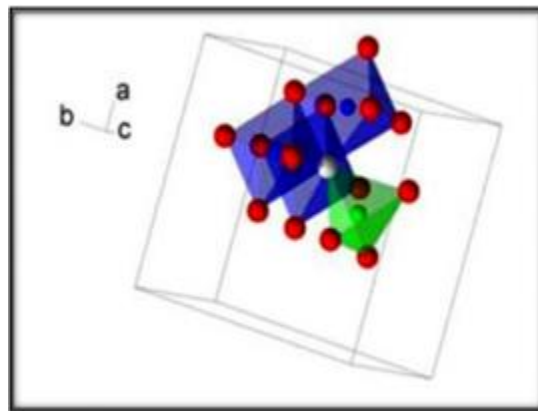
Figure I.7 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes : deux cubes adjacents d'arête  $a/2$  [29].

L'ensemble de la structure peut également être décrit par une série de polyèdres (figure I.8). Les octaèdres sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne, tandis que les tétraèdres sont isolés les uns des autres.

La brique entière du réseau de spinelle peut être résumée comme un ensemble de trois octaèdres et un tétraèdre avec un atome d'oxygène commun. Comme le montre la figure I.9, chaque oxygène structural est en fait partagé par 3 octaèdres et 1 tétraèdre.



*Figure I.8 : Représentation de la structure spinelle par polyèdres.*



*Figure I.9 : Partage de l'oxygène entre les différents polyèdres de la structure spinelle.*

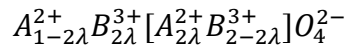
Selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), on définit 2 types de spinelles : spinelle directs et inverse.

### I.6.2. Spinelles directs et inverses :

Les spinelles contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle  $MgAl_2O_4$  selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. lorsque le cation divalent occupe les sites A, le spinelle est dit « normale » ou encore « direct » exemple  $ZnFe_2O_4$  ( $(Zn^{2+})_A[Fe^{3+}]_BO_4$ ). Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse ». Barth et Posnjak [30] ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations  $M^{2+}$  occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions  $Fe^{3+}$  se

répartissent pour moitié dans les sites A et pour l'autre moitié dans les sites B.

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions  $O^{2-}$ , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces différents sites cristallographiques. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion  $\lambda$ . La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante :



Où  $\lambda$  représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ( $0 \leq \lambda \leq 0.5$ )

$\lambda = 0$  : le spinelle est dit « normal », dans ce cas tous les cations A occupent uniquement les sites tétraédriques.

$0 < \lambda < 0.5$  : le spinelle est dit statiquement désordonné, les cations A et B occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques tels que la distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques soit égale à 0,33.

$\lambda = 0.5$  : le spinelle est dit « inverse », dans ce cas la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques.

### I.6.3. Distribution des cations dans les spinelles :

Dans les spinelles,  $MgAl_2O_4$  les cations Mg et Al occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques. En général cette distribution de cation est indiquée par :



Où les crochets indiquent l'occupation des sites octaédriques, et les cations entre parenthèses sont situés dans les sites tétraédriques. C'est la distribution normale ou directe.

DT dénote un cation divalent, et T un cation trivalent, une autre distribution extrême de cation est :



Il s'agit d'un spinelle inverse ou renversé, où les tétraèdres sont occupés par la moitié des ions trivalents, les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents.

Une distribution intermédiaire des cations a été observée dans de nombreux cas par exemple :  $(D_{1-\delta}T_\delta)[D_\delta T_{2-\delta}]O_4$  où  $\delta$  le degré d'inversion, dont la valeur est égale à zéro pour une répartition normale, et égale à un pour une répartition inverse. Habituellement le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il faut donc noter qu'il ne peut être considéré comme une propriété intrinsèque du spinelle ; alors qu'il peut être modifié de manière significative par un traitement thermique approprié [31].

Le tableau suivant présente les configurations de quelques cations :

*Tableau I.2 : Configuration cationiques de quelques ferrites simples [32].*

Ferrite	Configuration		Structure	$\delta$
	Site A	Site B		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Inverse	0
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Inverse	0
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Normale	1
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>0.2</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.8</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>1.8</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.2</sub>	Intermédiaire	0.8

## I.7. Ferrite spinelle :

### I.7.1. Définition :

Les ferrites spinelles sont des oxydes de formule générale MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M est un cation de métal divalent tel que Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Mg, etc) qui ont des propriétés tout à fait analogues à celles des ferromagnétiques : l'un d'eux d'ailleurs, la magnétite, a été le premier ferromagnétique connu et a donné son nom au phénomène du magnétisme [33].

Les ferrites sont utilisées seuls ou en combinaison avec d'autres matériaux pour améliorer l'activité photocatalytique et peuvent être facilement séparées du mélange réactionnel à cause de leurs propriétés magnétiques. Ils ont une bande interdite relativement étroite (2,0 eV) qui les rend efficaces sous irradiation à la lumière visible [34]. L'utilisation de ferrites comme photocatalyseur pour la décontamination de l'eau des composés organiques et inorganiques, les colorants spécifiques et les bactéries est largement utilisé ces dernières années.

*Tableau I.3 : Énergies de bande interdite (eV) pour des certaines ferrites couramment utilisées :*

Ferrites	Bande interdite (eV)	Références
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.90	[35]
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.18	[36]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.92	[37]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.19	[38]

### **I.7.2. Applications de ferrite spinelle :**

La structure spinelle, présente à l'état naturel, est facilement synthétisée au laboratoire. Cette structure se caractérise par une symétrie importante qui permet une compréhension aisée de certains phénomènes physiques (propriétés électriques et magnétiques) [39]. Les oxydes mixtes de type spinelle ( $AB_2O_4$ ) sont bien connus par leur action catalytique. Ce sont des solides non toxiques, moins coûteux, très stables avec une forte résistance aux acides et aux alcalins et ayant des points de fusion élevés.

#### **I.7.2.1. Selon les propriétés magnétiques :**

Les ferrites possèdent des propriétés magnétiques qui le rendent utile dans [40] :

- L'imagerie par résonance magnétique (IRM).
- Les appareils électroniques.
- Le stockage de l'information.
- L'administration de médicaments.

#### **I.7.2.2. Selon les propriétés catalytiques :**

Les ferrites possèdent d'importantes propriétés catalytiques pour de nombreux processus industriels [40] comme :

- La déshydrogénation oxydante des hydrocarbures [41].
- La décomposition des alcools et du peroxyde d'hydrogène [42].
- Le traitement des gaz d'échappement [43].
- L'oxydation de composés tels que le CO [44],  $H_2$ ,  $CH_4$  et chlorobenzène [45], l'hydroxylation du phénol [46].
- La combustion catalytique de méthane [47].
- la réduction électro-catalytique de l'oxygène [48].
- la production d'hydrogène par photocatalyse. La méthode la plus prometteuse et de plus non polluante, pour la production d'hydrogène est basée sur la décomposition photo électrochimique de l'eau en utilisant l'énergie solaire [49].

#### **I.7.2.3. Autres applications :**

Les autres applications des ferrites incluent la décomposition des gaz polluants tels que:  $N_2O$  [50], le traitement des déchets contenant des métaux lourds [51], les capteurs chimiques [52,53] et les pigments [54].

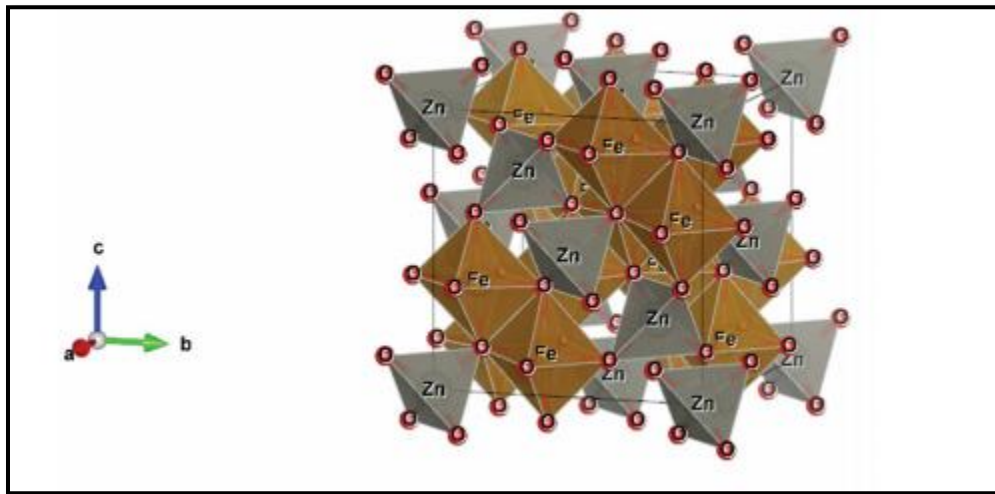


## I.8. La ferrite de Zinc $ZnFe_2O_4$ :

### I.8.1. Définition du $ZnFe_2O_4$ :

La ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$  cristallise, également dans un système cubique à faces centrées ( $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) [55], leur formule générale est représenté par  $(M_{1-\lambda}^{2+}Fe_{\lambda}^{3+})[M_{\lambda}^{2+}Fe_{2-\lambda}^{3+}]O_4$  où les parenthèses et les crochets désignant les sites cationiques de coordination tétraédrique (A) et octaédrique (B) respectivement [56].

La ferrite de zinc adopte une structure spinelle normale [57], dans ce cas, les cations métalliques  $Zn^{2+}$  sont localisé dans les sites tétraédriques, tandis que les cation  $Fe^{3+}$  occupent les sites octaédriques. De la même manière, la maille élémentaire est constituées de 8 cations  $Me^{2+}$ , 16  $Fe^{3+}$  cations, et 32 anions  $O^{2-}$  [58] formant un réseau cubique à face centré.



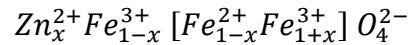
*Figure I.10 : Structure spinelle de ferrite  $ZnFe_2O_4$  avec les ions  $Zn$  dans les sites A et les ions  $Fe$  dans les sites B.*

## I.8.2. Les propriétés de ferrite de zinc :

### I.8.2.1. Les propriétés structurales :

Il est possible de substituer des cations trivalents ou bivalents aux ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  de la magnétite ( $Fe^{3+} [Fe^{2+}Fe^{3+}] O^{2-}$ ) afin d'obtenir des ferrites mixtes de la forme  $M_{\lambda}Fe_{3-\lambda}O_4$ . Dans le cas des ferrites de zinc, on substitue les ions  $Zn^{2+}$  aux ions  $Fe^{2+}$ . La coordination des cations au sein de la structure spinelle dépend à la fois de considérations stériques et énergétiques. Navrotsky et Kleppa [59] ont montré qu'il était possible d'estimer la distribution des cations dans

les deux types de sites par la connaissance des énergies de stabilisation. Les ions  $Zn^{2+}$  possèdent une énergie de stabilisation positive, ce qui correspond à une occupation préférentielle des sites tétraédriques. Comme les ions  $Zn^{2+}$  présentent une énergie de stabilisation plus grande que les ions  $Fe^{3+}$ , le spinelle obtenu est de type désordonné et de formule :



Le paramètre de maille varie linéairement avec la teneur en zinc, il est égal à 8,397 Å pour la magnétite et 8,441 Å pour la ferrite de zinc [60,61,62].

Le mode d'élaboration, ainsi que les conditions de traitements thermiques peuvent conduire à la présence de zinc en site octaédrique. C'est le cas par exemple de la synthèse par broyage mécanique par Co-précipitation de nitrate de zinc et de fer [63] et des traitements thermiques suivis d'un refroidissement rapide [64]. Les ferrites de zinc donnent également naissance, selon leur mode d'élaboration, à des phases lacunaires [65].

#### I.8.2.2. Les propriétés magnétiques :

L'interaction entre les sites octaédriques est prédominante et le couplage des moments magnétiques est antiparallèle. La ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$  est donc antiferromagnétique et sa température de Néel étant située aux alentours de 10.5K, il est paramagnétique à température ambiante [66].

La température de Curie des ferrites de zinc décroît avec la teneur en zinc [67,60,61] résultat que laissait prévoir la diminution des interactions de couplage Td-Oh. De nombreux auteurs ont constaté la présence d'anomalies magnétiques sur des nanoparticules de ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$ , liées à des modifications de la distribution cationique au sein de la structure spinelle ainsi qu'à de faibles tailles de grains.

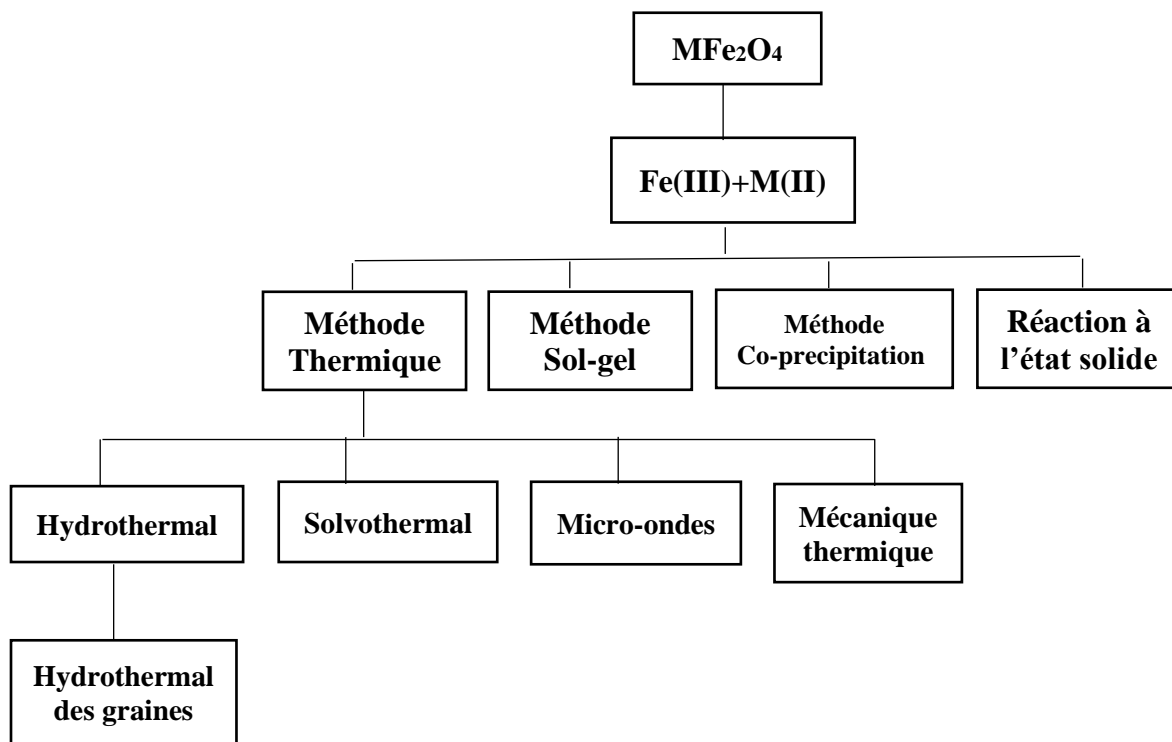
#### I.8.2.3. Les propriétés électriques :

Dans la gamme de température 220 K-1000 K, les ferrites de zinc  $Zn Fe_{x-3x} O_4$  sont des semi-conducteurs de type n (conduction assurée par les électrons et non par les trous) et leur mécanisme de conduction est basé sur le saut de polarons [67,60]. Leur conductivité électrique  $\sigma$  décroît avec la teneur en zinc tandis que l'énergie d'activation  $E_a$  augmente. On constate par ailleurs une variation plus rapide de  $E_a$  et de  $\sigma$  pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,79. La forte augmentation de  $E_a$  pour  $x > 0,79$  est donc la conséquence du passage de ce ferrite substitué au zinc dans le domaine de désordre magnétique.

### I.9. Méthodes de synthèse les ferrites spinelles :

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes. Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique [68].

Différentes méthodes sont utilisés pour synthétiser les ferrites spinelles telles que sol-gel, co-précipitation, hydrothermal, solvothermal, auto-combustion et microémulsion. Ces méthodes affectent la taille, la forme et la structure globale, qui peuvent toutes altérer l'activité photocatalytique [69]. Dans ce paragraphe nous décriront brièvement les différents méthodes de synthèse de nanoparticules à base d'oxyde de fer rencontrées dans la littérature et nous développerons avec plus de détails les deux méthode utilisé dans ce travail à savoir la co-précipitation et la décomposition thermique.



*Figure I.11 : Méthodes de préparation de ferrites utilisant des sels de  $Fe(III)$  et de  $M(II)$  comme précurseurs [69].*

### I.9.1. Synthèse par voie Co-précipitation :

#### I.9.1.1. Définition et principe :

La Co-précipitation est la méthode la plus ancienne utilisée pour la préparation des oxydes mixtes dans un milieu aqueux [70]. Elle a été développée par R. Massart en 1980 [71], cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effets d'ions communs. Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles, la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [72].

La synthèse par co-précipitation se déroule en quatre étapes qui sont expliquées en détails et décrites par le modèle de V. K. LaMer [73] (figure I.12).

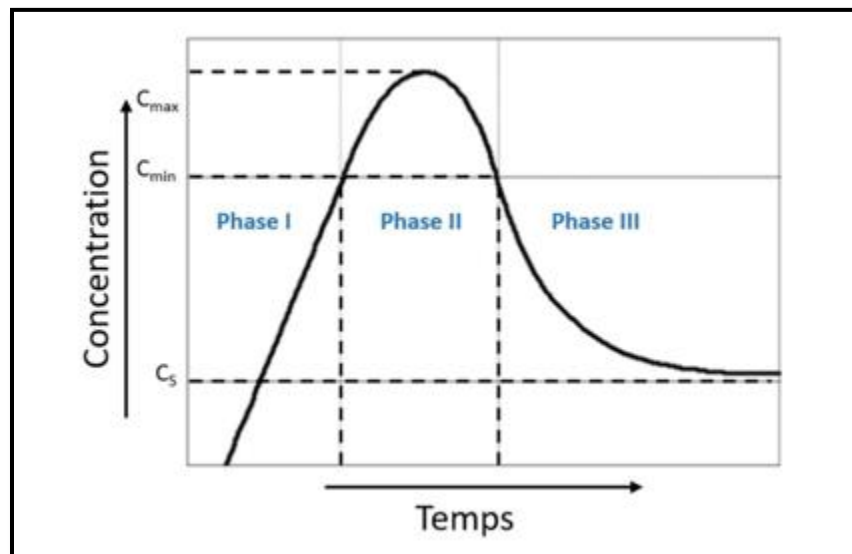


Figure I.12 : Modèle de K. LaMer [73].

La première étape est la génération de deux précurseurs de charge nulle (zone I, figure I.12) par polycondensation inorganique, et la formation de ces précurseurs varie en fonction du pH.

La deuxième étape est la nucléation, elle a lieu par condensation des précurseurs de charge nulle, lorsque la concentration de ces précurseurs atteint un seuil critique  $C_{\min}$  la vitesse de condensation augmente et donne lieu à des germes. Les germes ou nuclei formés (zone II, figure I.12) sont de petites espèces instables qui se dissolvent rapidement tant que la concentration des précurseurs est au voisinage de  $C_{\min}$ . Ce phénomène de formation et

redissolution des germes se poursuit tant que la concentration des précurseurs augmente. Une fois un seuil critique atteint on a la formation de germes stables suivie par une diminution brusque de la concentration en précurseurs. Si la concentration du précurseur atteint à nouveau  $C_{\min}$  la formation de nouveaux germes est bloquée.

La troisième étape est la croissance des germes obtenus par ajout de matière, elle s'effectue par des réactions d'olation et/ou oxolation. Lorsque la concentration est de l'ordre de  $C_{\min}$  la vitesse de nucléation est faible ce qui provoque une condensation des précurseurs à la surface des germes existants dans le milieu, la croissance a lieu tant que la concentration en précurseurs n'atteint pas la saturation de la solution  $C_s$  (zone III, figure I.12). Les étapes de nucléation et de croissance se déroulent simultanément ou se chevauchent, une séparation entre les deux phases entraîne l'obtention de nanoparticules de taille homogène. Il est nécessaire que l'étape de nucléation soit courte et que la concentration en précurseur atteigne la concentration critique  $C_{\min}$  le plus rapidement possible, afin que les germes stables se créent et croissent en même temps pour donner lieu à des particules avec une distribution en taille étroite.

La quatrième étape est le vieillissement, c'est l'étape la plus importante car elle donne les caractéristiques finales des particules, et peut entraîner une modification de structure cristalline, de forme et même une cristallisation des particules amorphes. L'augmentation de taille des particules en raison de la grande solubilité et de l'énergie de surface des petites particules dans la solution, celles-ci se redissolvent et permettent aux grosses particules de croître encore plus.

#### **I.9.1.2. Les avantages par rapport aux autres techniques :**

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation.
- Haute pureté du produit.
- Contrôle de la morphologie des produits.
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante.
- Nécessitant pas de solvant organique.
- Faible traitement thermique.
- Faible coût [74].

### I.9.1.3. Les grands paramètres de synthèse :

- La température ambiante égale à 25°C.
- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.

## I.9.2. Synthèse par voie Sol-gel :

### I.9.2.1. Définition :

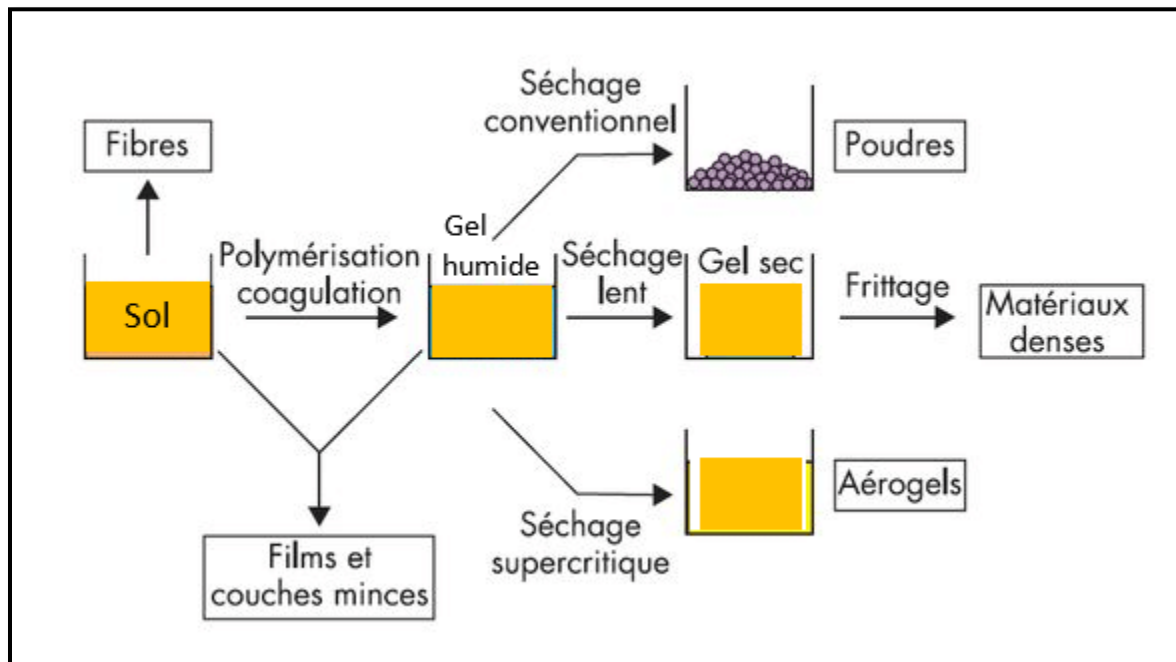
Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». On peut évoluer ce «sol » par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». Le procédé par voie sol-gel, contrôle mieux l'homogénéité des grains de taille à échelle nanométrique [75].

- **Sol** : est défini comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal [76].
- **Gel** : est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique [76].

### I.9.2.2. Principe :

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction : c'est souvent un alcoolate (alcoxyde de formule  $M(OR)_n$  : où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle  $C_nH_{n-1}$ ) ou bien un sel métallique. Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont [77] :

- **Voie inorganique ou colloïdale:** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [77].
- **Voie métallo-organique ou polymérique :** obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [77].



*Figure I.13 : Schéma général du procédé sol-gel [77].*

### I.9.3. Synthèse par voie Hydrothermal :

La synthèse hydrothermale est un processus qui a fait ses preuves pour la préparation des particules fines d'oxyde de taille inférieure à 100 nm [78]. Elle est basée sur des réactions qui se produisent en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur sous une température et une pression élevées ( $T > 100^\circ\text{C}$  et  $P > 1$  bar). Le traitement hydrothermal permet de cristalliser des matériaux céramiques dont la vitesse de cristallisation est trop lente dans les conditions standards ou de précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces conditions. La réaction se fait, généralement, sous une pression autogène qui correspond à la pression de vapeur saturante de la

solution à température et composition de solution données [79].

- De nombreux paramètres influencent la synthèse hydrothermale :
  - La nature des réactifs de départ
  - La stœchiométrie et le rapport molaire de la réaction
  - La température de réaction
  - le temps de réaction
  - La nature et le volume de solvant.

#### **I.9.4. Synthèse par voie solide :**

La synthèse par voie solide est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue. Elles peuvent être présentées en deux méthodes [80] :

- **La voie solide par calcination** : Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates.
- **La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide)** : dans cette technique l'opération de calcination est négligée et il est récupéré par le broyage sec de mélange des oxydes.



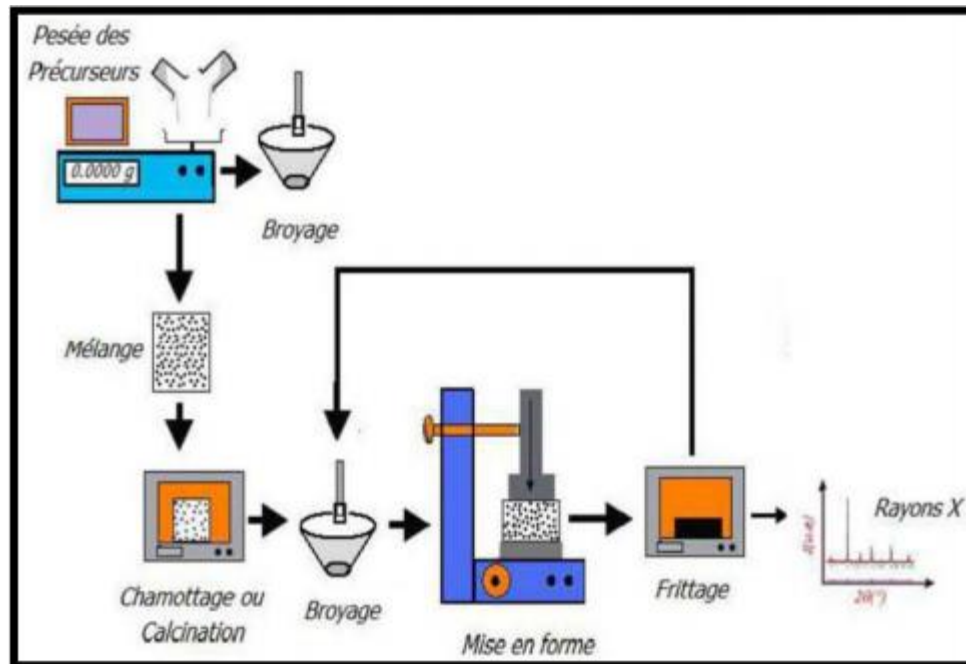


Figure I.14 : Principales étapes de la méthode solide [81].

## I.10. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) :

### I.10.1. Introduction :

Les procédés classiques ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font, en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre. Il devient donc nécessaire de développer une méthode plus efficace pour le traitement des effluents du textile, permettant une minéralisation complète tel que les procédés d'oxydation avancée [82].

### I.10.2. Définition :

Le terme POA désigne un ensemble de procédés d'oxydation, faisant appel à des espèces oxydantes hautement réactives tels que les radicaux  $\text{OH}\cdot$ . Ces derniers sont mis à contribution afin de détruire les composés organiques complexes, non dégradables et les plus récalcitrants. Les OH radicalaires réagissent avec les composés organiques à travers les doubles liaisons  $\text{-C=C-}$  et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires [83]. Les applications des procédés d'oxydation avancés sont multiples. En effet, ils ont été utilisés dans le traitement des eaux de surface et souterraine, dans l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles [84], dans la décoloration des eaux, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, la désinfection des eaux et le traitement de lixiviation [85].

Les POA peuvent être photochimiques et ne pas être. Le tableau I.4 résume les différents types de procédés d'oxydation avancée.

Tableau I.4 : Différents procédés d'oxydation avancée [86].

POAs photochimiques	POAs non photochimiques
Photolyse de $H_2O_2$ ( $H_2O_2/UV$ )	Peroxonation( $O_3/H_2O_2$ )
Photolyse de $O_3$ ( $O_3/UV$ )	Procédé Fenton( $Fe^{+2}/H_2O_2$ )
Photoperoxonation ( $UV/H_2O_2/O_3$ )	Sonochimie
Photo-Fenton( $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$ )	Radiolyse
Photocatalyse hétérogène	Oxydation électrochimique

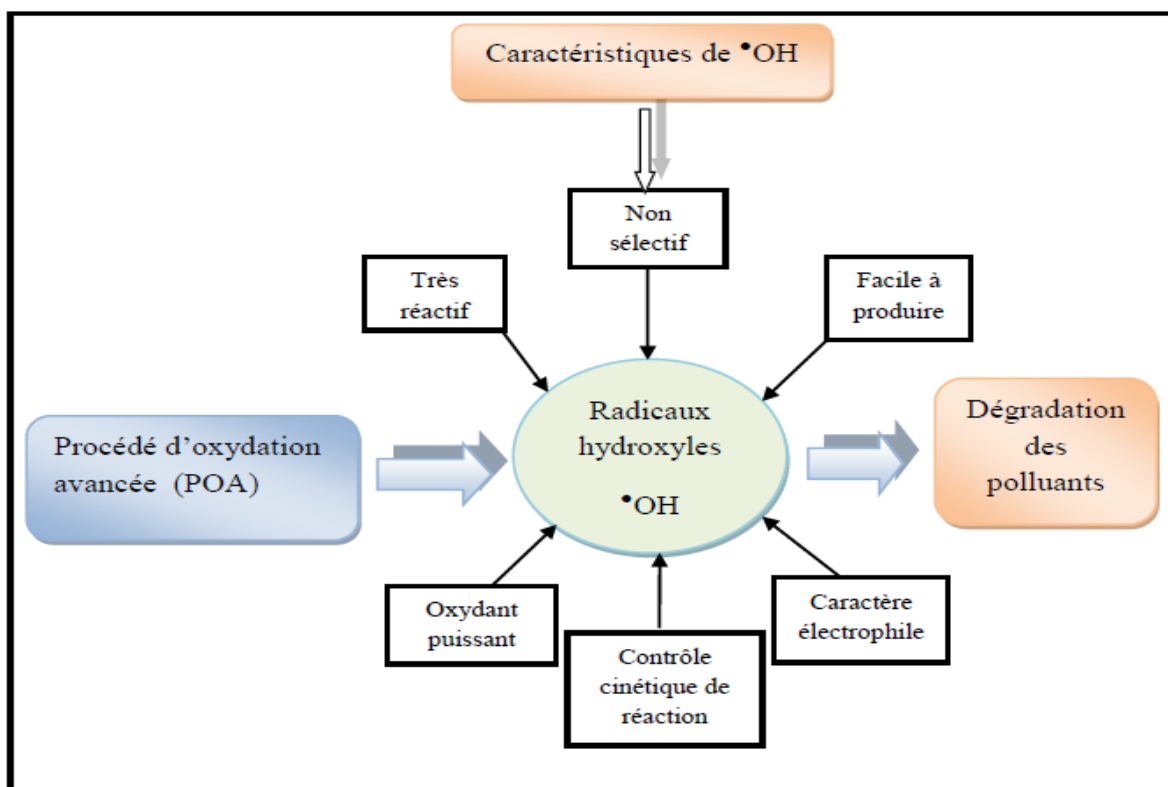


Figure I.15 : Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles [87].

Les scientifiques qui travaillent sur les procédés d'oxydation avancés, cherchent à développer le meilleur moyen pour générer le radical hydroxyle. Deux systèmes sont actuellement largement utilisés :

- En système homogène (généralement aqueuse)
- En système hétérogène (en présence d'un solide).

Dans ces deux systèmes, la dégradation initiée ou assistée par les irradiations s'est montrée la

plus prometteuse.

### **I.10.3. Avantages et inconvénients de POA hétérogène :**

Ces procédés offrent de nombreux avantages [88] :

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

Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont :

- La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très coûteuse, pour traiter des polluants très concentrés [88].
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes.
- Ce sont des procédés émergents.

## **I.11. Photocatalyse :**

### **I.11.1. Introduction :**

Étymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : phôtos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition). La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

Parmi les procédés de traitement récemment émergent, la photocatalyse apparaît comme une alternative prometteuse envers la lutte contre les différents types de polluants. Leur importance réside dans le sens où il est possible d'envisager une minéralisation totale des polluants organiques. Ce chapitre traitera quelques généralités de la photocatalyse. Une attention sera concentrée sur les principes et les mécanismes du traitement de l'eau par la photocatalyse hétérogène. Par la suite, et dans le but d'augmenter les rendements de dépollution nous nous intéresserons au procédé combiné d'adsorption et de photo catalyse.

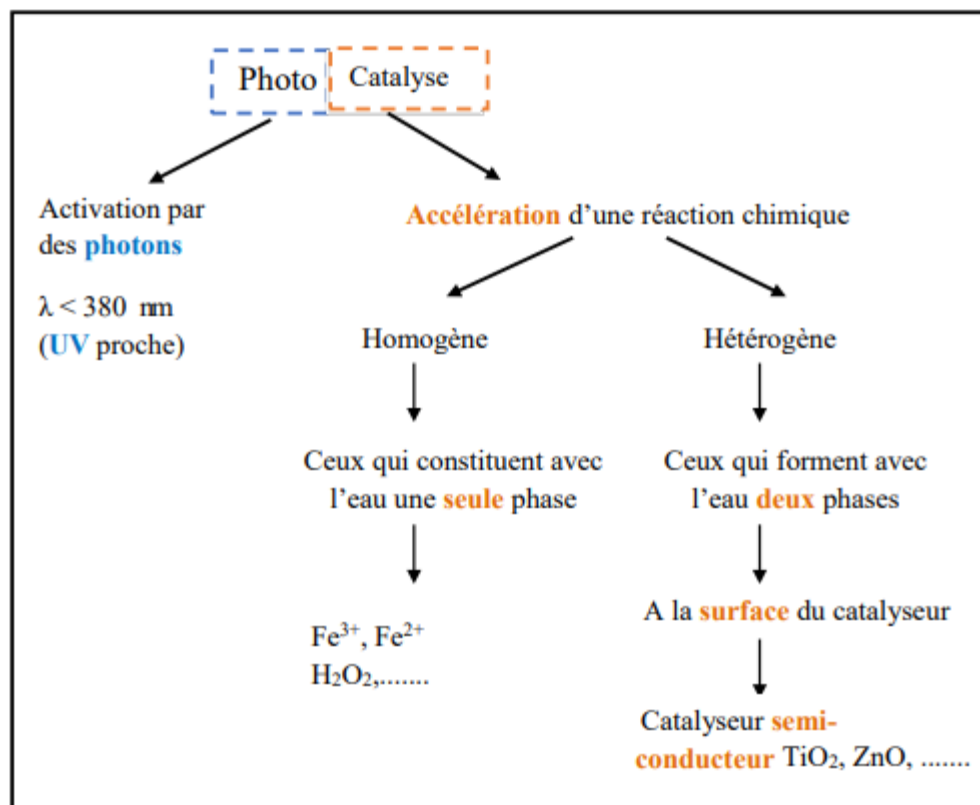


Figure I.16 : Principe de base de la photocatalyse [89].

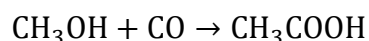
### I.11.2. Définition :

La photocatalyse est une réaction de catalyse, où la catalyse consiste à diminuer l'énergie d'activation d'une réaction afin d'accélérer sa vitesse. Une substance, appelée catalyseur, va permettre cette amélioration. Le catalyseur se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs car celui-ci n'est pas consommé par la réaction et doit rester inchangé à la fin de cette dernière [90]. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur :

- **Homogène** : les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide en général) [91].

#### Exemple de catalyseur de type homogène :

Le complexe  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  est généralement utilisé dans le procédé « Monsanto » de formation d'acide acétique. La réaction consiste en l'insertion d'une molécule de monoxyde de carbone (CO) entre le carbone et l'oxygène du méthanol en présence du complexe métallique :



éqI-5

- **Hétérogène** : les réactifs et le catalyseur sont dans deux phases distinctes, ici le catalyseur est souvent sous forme solide tandis que les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. La réaction chimique a, par conséquent, lieu à la surface du catalyseur, ce qui signifie que les réactifs doivent préalablement être adsorbés à sa surface pour que la réaction ait lieu. Il peut s'agir de physisorption ou de chimisorption en fonction de la force des interactions entre réactifs et catalyseur [91].

### Exemple de catalyseur de type Hétérogènes :

La réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène peut être catalysée par le platine sous forme solide. Les réactifs sont à l'état gazeux et le catalyseur sous forme solide



La photocatalyse est un type particulier de catalyse hétérogène dans lequel la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, n'est autre que la lumière et non la chaleur.

### I.11.3. La photocatalyse Hétérogène :

#### I.11.3.1. Définition :

La photo-catalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [92].

Le processus de photocatalyse se décompose généralement en plusieurs étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [93]:

- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2- Adsorption d'au moins un réactif.
- 3- Réactions en phase adsorbée.
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- 5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

### I.11.3.2. Principe :

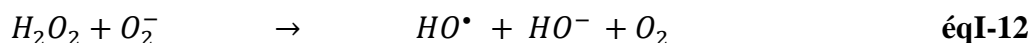
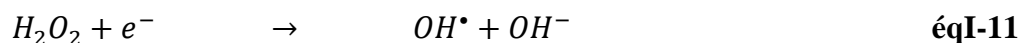
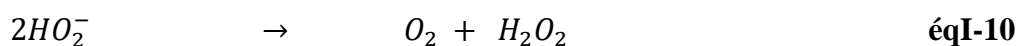
La photocatalyse hétérogène basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex.  $ZnFe_2O_4$ ), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC) [94], ce qui correspond au schéma du principe montré dans la figure I.17.

. La photocatalyse est un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en 5 étapes successives [93] :

- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activé par la lumière : la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.
- Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.
- Réaction de la molécule adsorbée : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron  $e^-$  peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou  $h^+$  dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou ( $e^-/h^+$ ) [95] :

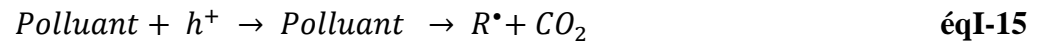
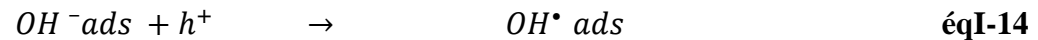
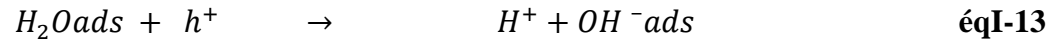


Ces paires  $e^-/h^+$  peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants  $HO^{\bullet}$  qui sont capables d'oxyder les molécules

organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en  $CO_2$  et  $H_2O$  selon les réactions suivantes :



- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

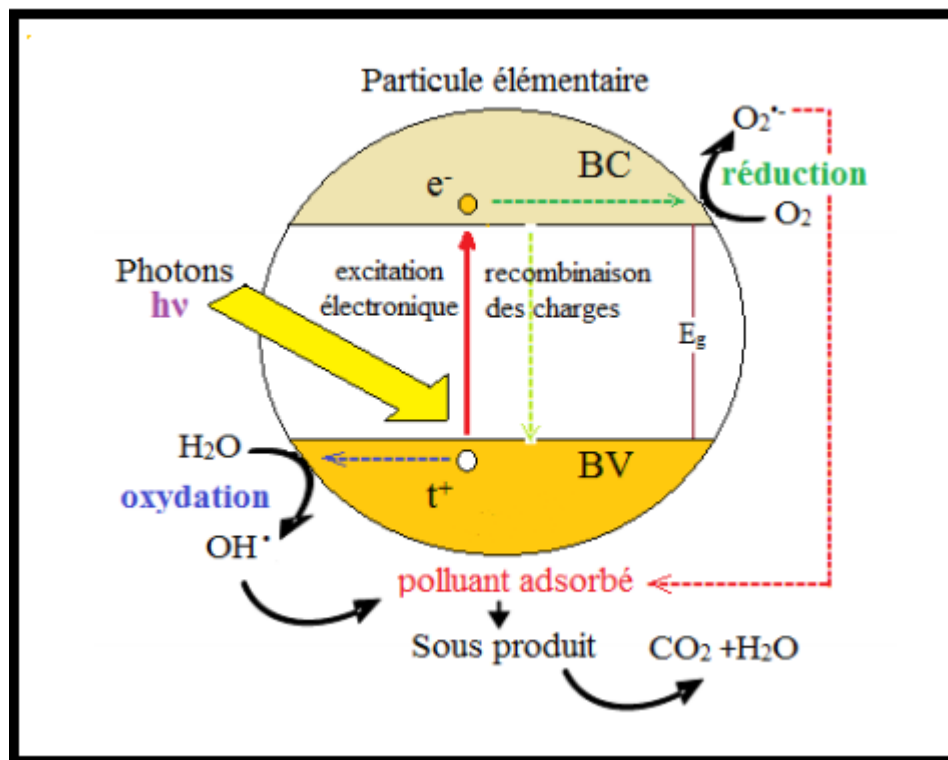


Figure 0.17 : Principe général de la photocatalyse hétérogène.

#### I.11.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Les facteurs affectant considérablement les réactions photocatalytiques sont soit opératoires (extrinsèques) ou caractéristiques du photocatalyseur lui-même (intrinsèques).

La première catégorie inclut la structure cristallographique, et la surface spécifique (morphologie de la poudre), la concentration initiale du polluant, le flux lumineux, la température, etc. La deuxième catégorie comprend le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution. Les paramètres en rapport avec les propriétés du

photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites...)[96]. Nous citons quelques facteurs opératoires :

❖ **Concentration du polluant :**

La concentration initiale du polluant joue un rôle important dans sa dégradation par photocatalyse. Une forte concentration du polluant signifie une forte adsorption à la surface du catalyseur, ce qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi que la pénétration des photons à la surface (inhibition de formation des radicaux).

❖ **pH de la solution :**

En solution, le pH agit sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de sulfure est nulle s'appelle le potentiel de Charge Nulle (PCN) ou le potentiel de zéro charge (PZC). La modification de charges présentes à la surface du catalyseur influe sur l'adsorption des molécules réactives (colorants), ce phénomène d'adsorption est une étape importante de la réaction photocatalytique. Le pH de la solution peut influencer sur le processus de dégradation photocatalytique.

❖ **Température :**

Le système photocatalytique ne nécessite pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. Il est généralement admis, que la température  $T$  joue un rôle mineur dans la dégradation photocatalytique. Cependant, de forts changements de température entraînent une modification des propriétés adsorbants du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse et le rendement de la photo-dégradation .

❖ **L'oxygène :**

L'oxygène est un corps simple, pour la dégradation photocatalytique des composés organiques. L'ajout d'oxygène (accepteur d'électron) permet de réduire le phénomène de recombinaison ( $e^-/h^+$ ). La recombinaison des charges étant un facteur limitant l'efficacité Photocatalytique.

❖ **L'adsorption :**

L'adsorption est une technique de séparation qui consiste à réaliser un transfert liquide-solide. Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et la molécule. Elle est donc favorisée par les matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Une adsorption forte n'est pas intéressante, car elle diminue l'activité catalytique .

### **I.11.5. Applications de la photo-catalyse :**

La technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications industrielles



et grand public déjà mises en place sur le marché :

- La purification de l'air.
- L'élimination des odeurs.
- La protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles. D'autres secteurs préfigurent déjà les marchés de demain et constituent les promesses de l'immense potentiel technologique du procédé photocatalytique :
- La limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.
- La purification de l'eau.
- La potabilisation de l'eau.
- La détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel.
- La décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles.

#### **I.11.5. Avantage de la photo-catalyse :**

- Procédé simple ou il n'y a pas d'additifs chimiques.
- Destruction totale des polluants à différentes températures.
- Moins cher et très économique.
- Utilisation d'une source d'énergie renouvelable et non polluante.

## **I.12. Généralité sur les colorants :**

### **I.12.1. Introduction :**

L'industrie textile est considérée comme étant celle qui utilise de grands volumes d'eau. De ce fait un grand nombre de colorants en quantité appréciable est rejeté dans l'environnement [97]. La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. L'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet [98]. Les colorants ne sont pas facilement biodégradable dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques [99].

### **I.12.2. Définition :**

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Ils peuvent être classés selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'application. Chimiquement, ils sont constitués d'un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées ( cycles benzéniques, anthracène, perylene, ect.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible ( de 380 nm

à 750 nm ), en lumière colorée [100], les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.4 [101].

**Tableau I.5 :** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH <sub>2</sub> : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH <sub>3</sub> : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxy
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

L'utilisation d'une manière colorante doit répondre à un certain nombre de critères :

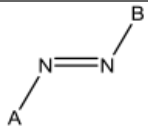
- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photolytique des couleurs.
- Résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

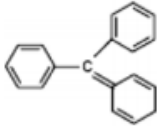
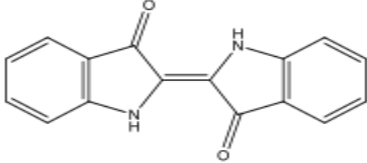
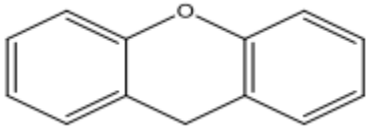
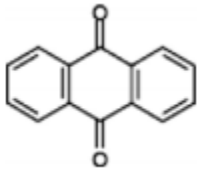
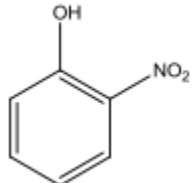
Ces critères confèrent donc aux colorants une stabilité importante difficile à dégrader dans les milieux naturels.

### I.12.3. Classification des colorants :

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le Tableau I.5 suivant:

**Tableau I.6 :** Classification des colorants selon la structure chimique [102].

Classe de colorant	Caractéristiques et application	Structure chimique de base
Les colorants azoïques	Présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque, reliant deux noyaux benzéniques.	

<p><b>Les colorants triphénylméthanes</b></p>	<p>Ils sont les plus anciens colorants synthétiques, dont la gamme de couleurs va du jaune au bleu, plus le rouge et le vert.</p>	
<p><b>Les colorants Indigoïdes</b></p>	<p>De plus en plus utilisés pour la teinture indigo, ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent</p>	
<p><b>Les colorants Xanthènes</b></p>	<p>Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture.</p>	
<p><b>Les colorants anthraquinoniques</b></p>	<p>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.</p>	
<p><b>Les colorants nitrés et nitrosés</b></p>	<p>Leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	

**I.12.4. Toxicité et Impacts environnementaux :**

Les eaux résiduelles de plusieurs industries telles que de textile, de papier d'impression, de plastique, d'alimentaire et de cosmétique causent un problème environnemental très sérieux [103 , 104].

En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. Les colorants sont rejetés à des proportions importantes entre 10 et 15%. Les colorants basiques ont une haute intensité de couleurs et sont plus visibles même en très peu de concentration. Les colorants peuvent

affecter l'activité photosynthétique dans la vie aquatique en raison de la diminution de la pénétration de la lumière et peuvent aussi être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence de métaux et des hydrocarbures, etc. En outre, les colorants sont également cancérigènes chez diverses espèces. Ils peuvent aussi causer de graves problèmes aux êtres humains au niveau du rein, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central. Les colorants azoïques sont toxiques à cause de la présence d'amines toxiques dans l'effluent. De même, les colorantes anthraquinones sont les plus résistants à la dégradation et la couleur reste pour un grand moment dans les effluents. Les colorants réactifs sont chimiquement stables, peu dégradables et solubles dans l'eau provoquant des troubles graves dans l'environnement [104, 105].

#### **I.12.5. Dégradation des colorants azoïques :**

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe  $-N=N-$ . Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants.

#### **I.13. Traitement des eaux :**

L'évolution de la réglementation implique la nécessité de mettre en place un traitement des eaux de haute qualité alors que les eaux usées sont des mélanges de composés organiques et inorganiques très complexes. L'utilisation de combinaison des différentes techniques physico-chimiques est alors indispensables pour arriver à ce but. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et al. Sont :

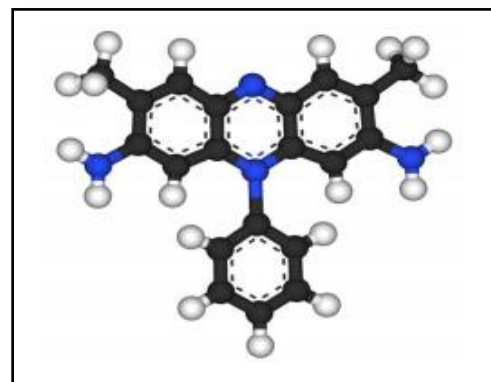
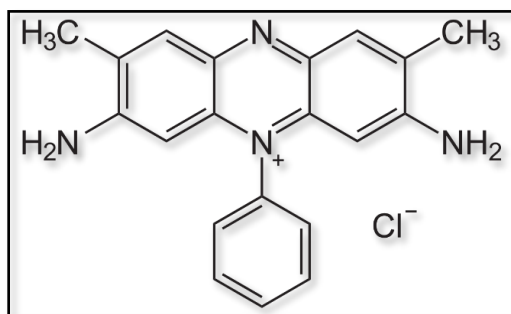
- Physique : coagulation, floculation, filtration, osmose inverse, adsorption...

- Chimique : oxydation classique, réduction par  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , méthode compleximétrique...
- Biologiques : traitement sur un lit fluidisé, boue activités...

**I.14. La Safranine :**

La Safranine O est un colorant industriel, solide à l'état poudre de couleur rouge foncé, il appartient à la famille des colorants basiques qui sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau.

La Safranine appelée le 3,7-diamino -2,8-diméthyl -5-phénylphenolazine chloride, elle est utilisée dans la coloration de Gram à la place de la fuchsine, et largement utilisée dans les industries du textile pour teindre la laine, le coton, et le soie. Son contact peut causer des irritations de la peau et de l'œil, il peut également causer des dommages permanent à la cornée et la conjonctive [106].



*Figure I.18 : Structure de la Safranine O.*

➤ **Les propriétés physico-chimiques de Safranine :**

Les propriétés physico-chimiques de la Safranine sont présentées dans le tableau I.6.

*Tableau I.7 : Propriétés physico-chimiques de Safranine.*

<b>Colorant</b>	Safranine
-----------------	-----------

<b>Formule moléculaire brute</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub>
<b>Nomenclature (UICPA)</b>	3,7-diamino -2,8-diméthyl -5-phénylphenolazine chloride
<b>Apparence</b>	Poudre rouge foncé (lorsqu'il est dissous dans l'eau, le colorant a un couleur rose)
<b>Etat physique</b>	Solide
<b>Solubilité dans l'eau (g/L)</b>	50 à 25°C
<b>λ<sub>max</sub> (nm)</b>	519
<b>Odeur</b>	inodore
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	350.85
<b>Densité volumique (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	400

---

*Synthèse et  
caractérisations des  
matériaux*

---

## II.1. Introduction :

Ce chapitre décrit la synthèse de ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$  par co-précipitation et toutes les techniques utilisées pour sa caractérisation structurale, morphologique, optique et photocatalytique. L'ensemble des techniques de caractérisation structurale utilisées vise à caractériser la structure des nanoparticules de ferrites, en partant d'une caractérisation macroscopique, avec la diffraction des rayons X, vers une observation microstructurale avec la microscopie électronique à balayage ensuite une caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de fourrier (FTIR), une caractérisation optique (réflectance diffuse (gap)). Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement leurs caractéristiques.

Enfin nous entamons la partie photocatalytique (dégradation de Safranine O) sur l'oxyde synthétisé sous illumination artificielle (lampe Visible), puis l'échantillon étudié sera analysé par le spectrophotomètre UV-visible.

## II.2. Techniques de préparation de catalyseur :

### II.2.1. Produits chimiques utilisés pour la synthèse :

Les produits utilisés pour la synthèse sont d'origine commerciale, leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau suivant :

Le **tableau II.1** présente quelques caractéristiques physico-chimiques fournies par le fabricant et qui montrent la pureté relativement élevée des précurseurs utilisés.

*Tableau II.1 : Caractéristiques des poudres utilisées.*

<b>Matière</b>	<b>Formules chimiques</b>	<b>Pureté</b>	<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>Point de fusion (°C)</b>
<b>Nitrate de Zinc</b>	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$\geq 99 \%$	297.47	36
<b>Nitrate de Fer</b>	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$\geq 98 \%$	404.00	47
<b>Hydroxyde de Potassium</b>	KOH	98 %	56.1056	380

### II.2.2. Synthèse :

Comme nous venons de rappeler dans la partie Bibliographique, la synthèse du spinelle peut être réalisée selon plusieurs techniques.

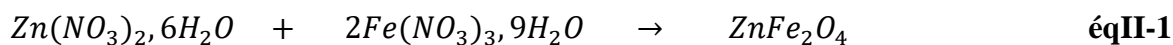
La technique qui a été choisie dans le cadre de ce travail est la technique co-précipitation. Précurseurs ont été utilisés y compris :

1. Nitrate de Zinc Hexahydraté ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )  $\longrightarrow$  Source de Zinc.



2. Nitrate de Fer nonahydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )  $\longrightarrow$  Source de Fer.

La réaction se fait selon le schéma rationnel suivant :



En plus de ces deux précurseurs essentiels nous avons utilisé Hydroxyde de potassium (KOH) pour la neutralisation des acides dans la réaction. Toutes ces matière de départ sont sous forme poudre ultra pures livrées dans des flacons en plastique (Figure II.1).



**Figure II.1 :** Les poudres métalliques utilisées pour la synthèse par voie liquide.  
(a) Nitrate de Fer nonahydraté, (b) Nitrate de Zinc Hexahydraté.

L'expérience doit se dérouler dans des conditions précises et stables de température et d'agitation magnétique.

### ❖ La méthode Co-précipitation :

La préparation de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a été réalisé selon les étapes suivantes :

Dans un premier temps, une quantité de 11.89g de Nitrate de Zinc et une quantité de 32.32g de Nitrate de Fer sont solubilisés dans un 60 ml de l'eau distillée dans un Bécher paroi à 1000 ml a une température ambiante. Ce mélange satisfait la réaction stœchiométrie de la réaction citée ci-dessus.

Dans un deuxième temps, la solution de nitrate de zinc et de nitrate de fer sont mélangées et chauffé par un agitateur à plaque chauffante a une température de  $60^\circ\text{C}$  pendant 20 min sous agitation magnétique.

Dans un troisième temps, on ajoute goutte à goutte un solution de base (KOH) dans le Bécher contenant nos solution (en mesurent le pH), à pH égale à 12 on arrête l'ajout de la base. Ce dernier est le responsable de précipite la solution, le mélange et ensuite maintenu sous agitation magnétique pendant 2 heures à une température de  $100^\circ\text{C}$ .

A fin d'éliminer les impuretés le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à l'obtention du  $\text{pH}=7$  (neutre), puis séché dans l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 h.

Pour la suite, la poudre est broyée et calciné à 750°C avec une vitesse de 3°C/min.

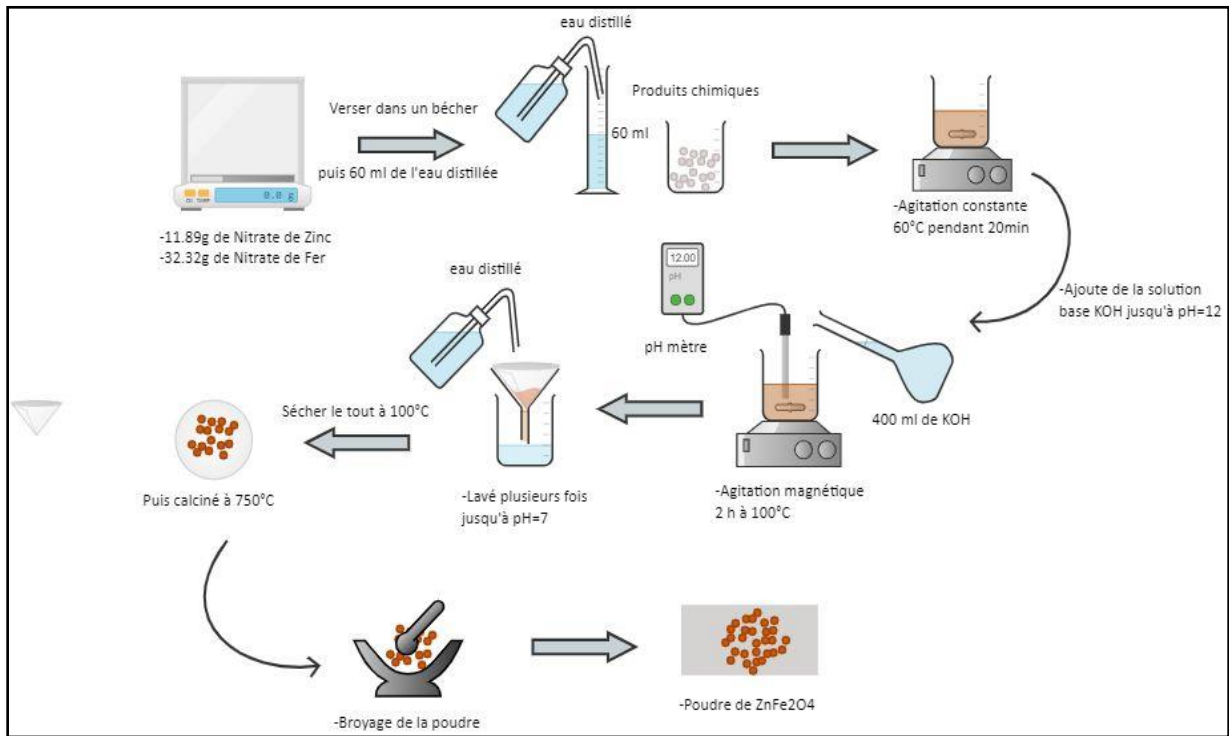


Figure II.2 : Description schématique du protocole de synthèse de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Méthode Co-précipitation).

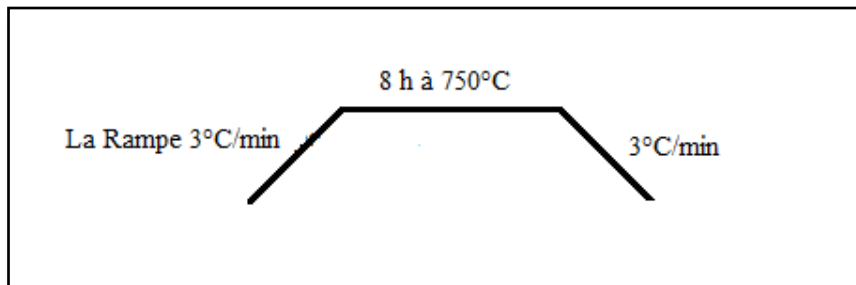


Figure II.3 : Cycle thermique suivi pour la calcination de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

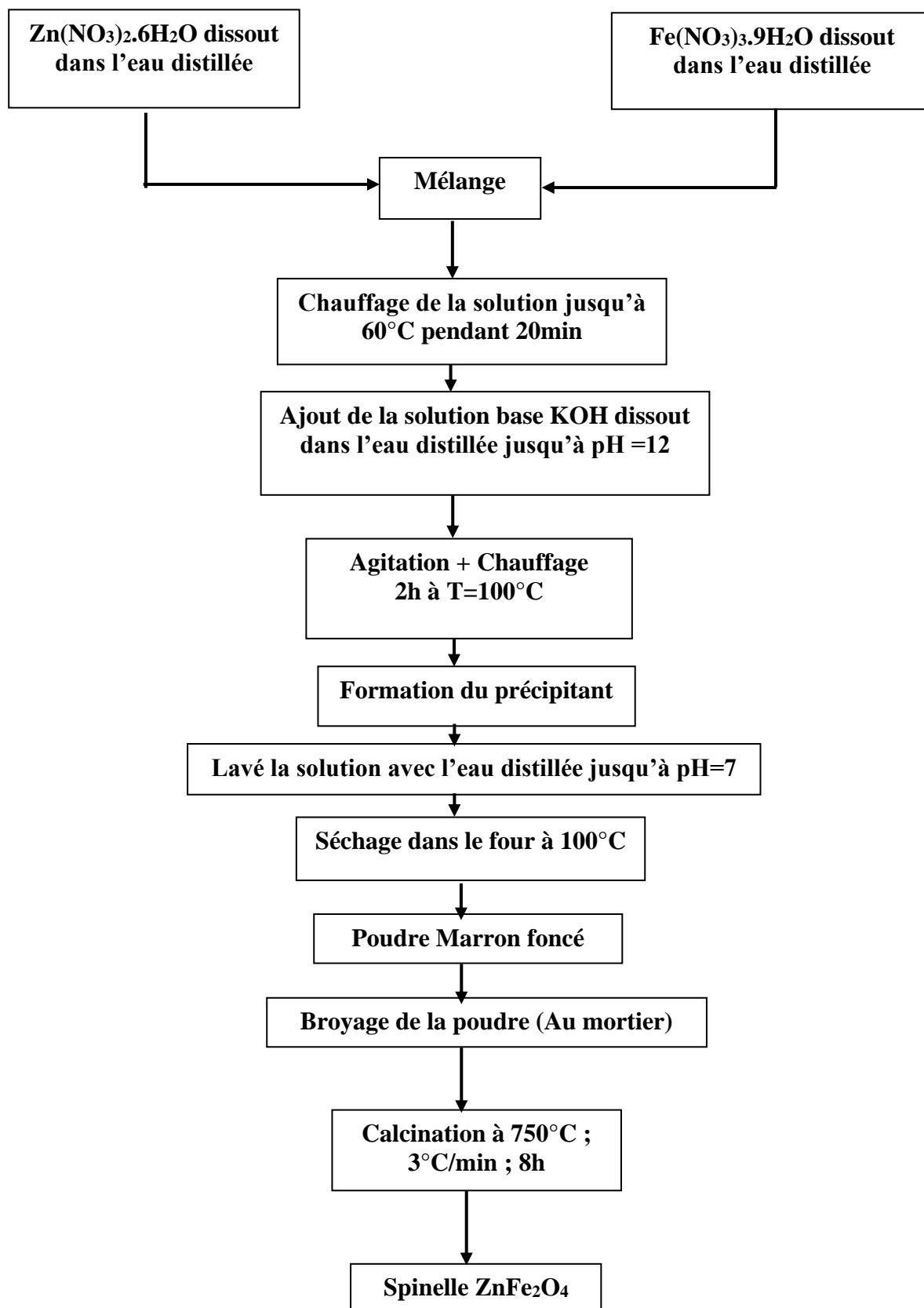
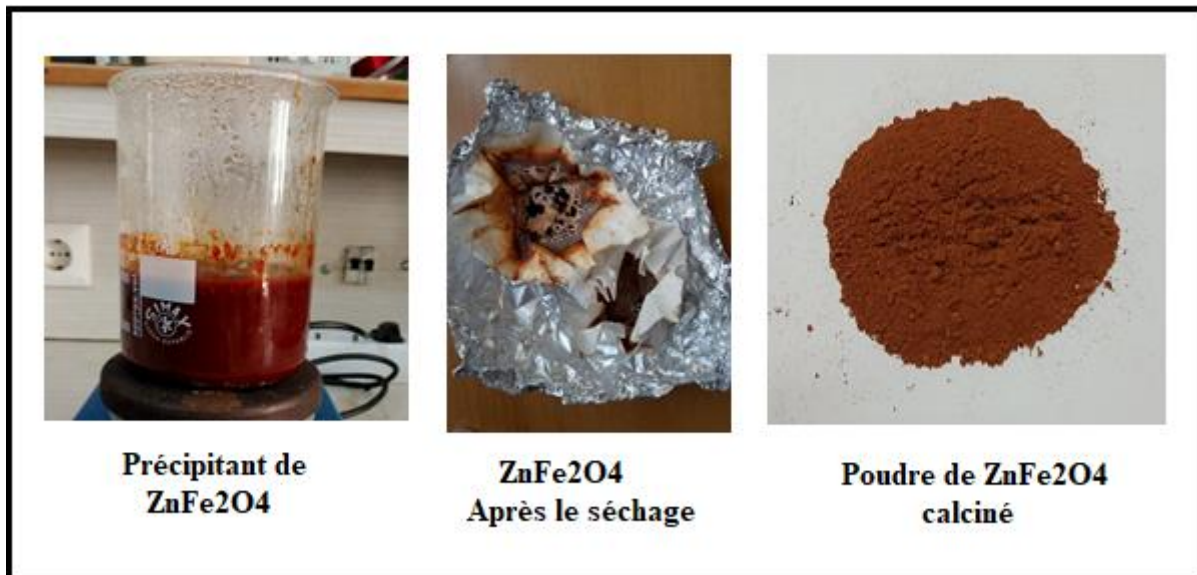


Figure II.4 : Différentes étapes suivies durant la synthèse du spinelle.



*Figure II.5 :  $ZnFe_2O_4$  synthétisé.*

### II.2.3. Le matériel utilisé dans la synthèse :

Cette partie de synthèse a été réalisée au Laboratoire des Surfaces Interfaces et Couches Minces (LASICOM) Université Saad Dahleb - Blida I.

- **La balance :**

Peser avec une précision différents quantité des produits chimiques.



*Figure II.6 : Balance électronique de type Sartorius Basic.*

- **L'agitateur magnétique chauffant :**

Assurer l'homogénéisation de milieu et un chauffage contrôlé.



*Figure II.7 : Agitateur magnétique.*

- **Mortier :**

Un récipient permettant de broyer des matières que l'on veut transformer en poudre grâce à l'action d'un pilon.



*Figure II.8 : Mortier et pilon en agate.*

- **Le pH mètre :**

Le pH-mètre est un appareil permettant de mesurer le pH d'une solution. Il est constitué de deux éléments : un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur.



*Figure II.9 : pH-mètre de type HANNA HI 2210.*

- **Etuve :**

Sécher des différents matériaux pour éliminer la phase liquide.



*Figure II.10 : Etuve de type CARBOLITE PF 60.*

- **Four à calcination :**

Retirer certains matériaux indésirables.



*Figure II.11 : Four cylindrique de type CARBOLITE.*

*Tableau II.2 : verriers utilisés.*

1/ Montage	2/ Lavage	3/ Broyage	4/ Calcination
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bécher à 1000 ml</li> <li>• Agitateur à plaque chauffante</li> <li>• Barreaux magnétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pompe à vide</li> <li>• Buchner</li> <li>• Papiers filtre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mortier</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etuve</li> <li>• Four à calcination</li> </ul>

## II.3. Méthodes de caractérisation et techniques d'analyse :

### II.3.1. La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux [107]. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimension des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

### II.3.1.1. Principe de fonctionnement :

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites). Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly-cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des rayons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la Figure II.12.

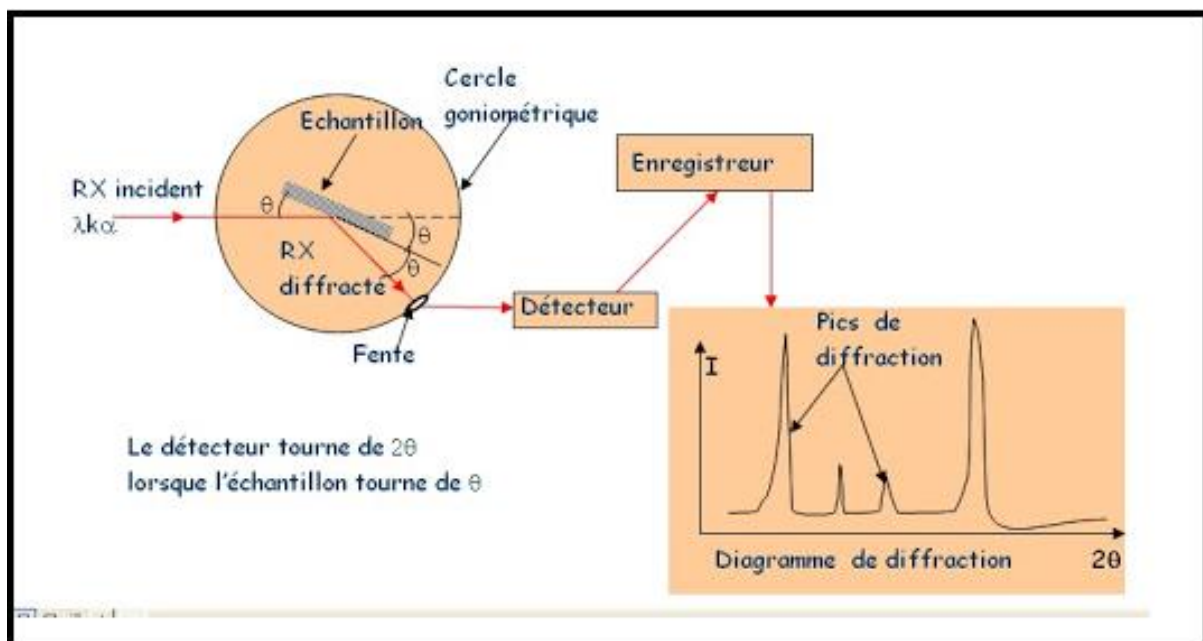


Figure II.12 : Schéma de principe du diffractomètre.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles. Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.



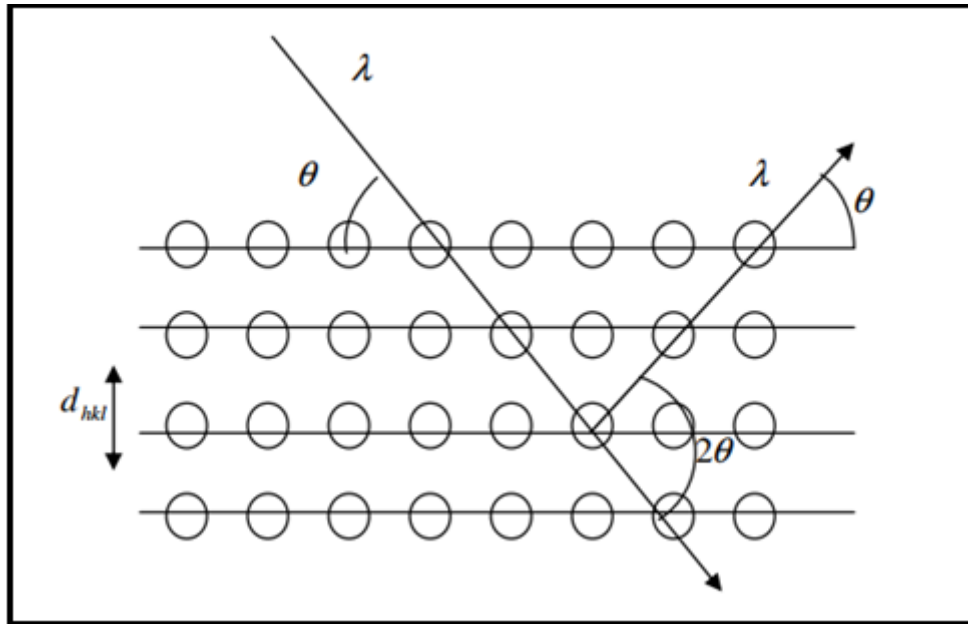


Figure II.13 : Géométrie ( $\theta$ - $2\theta$ ) pour la diffraction des rayons X.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [108] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{éqII-2}$$

Avec :

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\theta$  : Angle de diffraction.

$d(hkl)$  : distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

$n=1,2,\dots$  ordre de la diffraction.

Cette formule comporte deux paramètres expérimentalement variables,  $\theta$  et  $\lambda$ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl), un seul des deux paramètres peuvent être arbitrairement fixées. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : méthode de Laué.
- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : méthode du cristal tournant méthode des poudres.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- la ou les phases cristallines (position des pics).
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur).
- les défauts d'empilement (forme des pics).
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [109].

➤ **Calcul de 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 :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{éqII-3}$$

Et

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{éqII-4}$$

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

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta} \quad \text{éqII-5}$$

➤ **Détermination de taille des grains :**

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{éqII-6}$$

Avec :

$K$  : Facteur de forme ( $\approx 0,9$  lorsque la largeur est à mi-hauteur).

$D$  : Taille moyenne des cristallites en  $\text{\AA}$ .

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement incident en  $\text{\AA}$ .

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur en (rad), corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

➤ **La masse volumique :**

La masse volumique est donnée par la formule suivante :

$$\rho \left( \frac{g}{m^3} \right) = \frac{8M}{N_A a^3} \quad \text{éqII-7}$$

Avec :

$M$  : masse molaire.

$N_A$  : nombre d'Avogadro.

a : paramètre de maille.

➤ **Calcul de la surface spécifique :**

La Surface spécifique est déduite à partir de la relation :

$$S = \frac{6}{\rho^{\text{exp}} \cdot D} \quad \text{éqII-8}$$

Où  $\rho^{\text{exp}}$  est la masse volumique expérimentale.

**II.3.1.2. Conditions d'analyse :**

L'appareil utilisé est un diffractomètre type BRÜKER D2 PHASER (Figure II.14) 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.



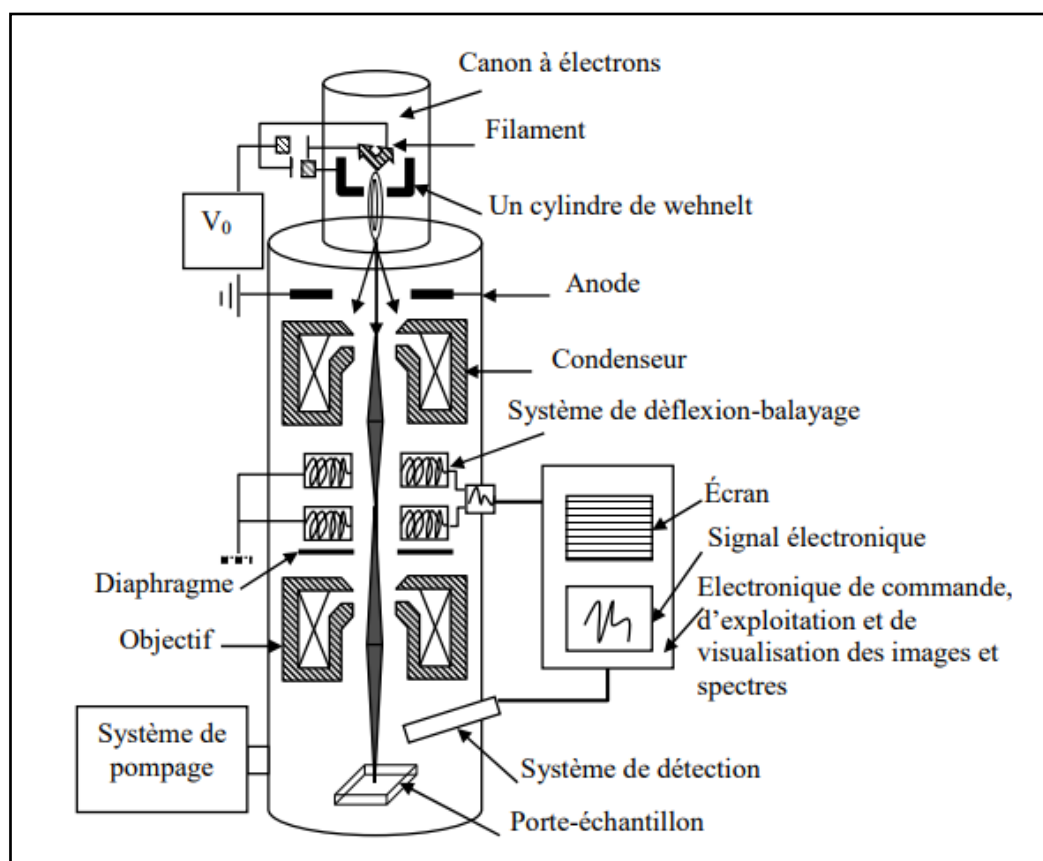
**FigureII.14:** Diffractomètre type BRÜKER D2 PHASER.

### II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le Microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM pour les anglo-saxons) est un outil d'expertise et de recherche nous permettant d'accéder facilement à des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide. Grâce à ses caractéristiques telles que le pouvoir de résolution, sa grande profondeur de champ, il vient compléter les autres moyens d'investigations microscopiques optique ou électronique à transmission. Son essor est dû également à la facilité d'utilisation et de préparation des échantillons, ainsi qu'à la diversité des images délivrées (topographie, composition chimique). Il reste cependant un outil indispensable pour l'exploitation du monde microscopique [110].

Le microscope électronique à balayage (MEB) est composé de Sonde (source d'électrons ; condenseur, objectif, diaphragme)

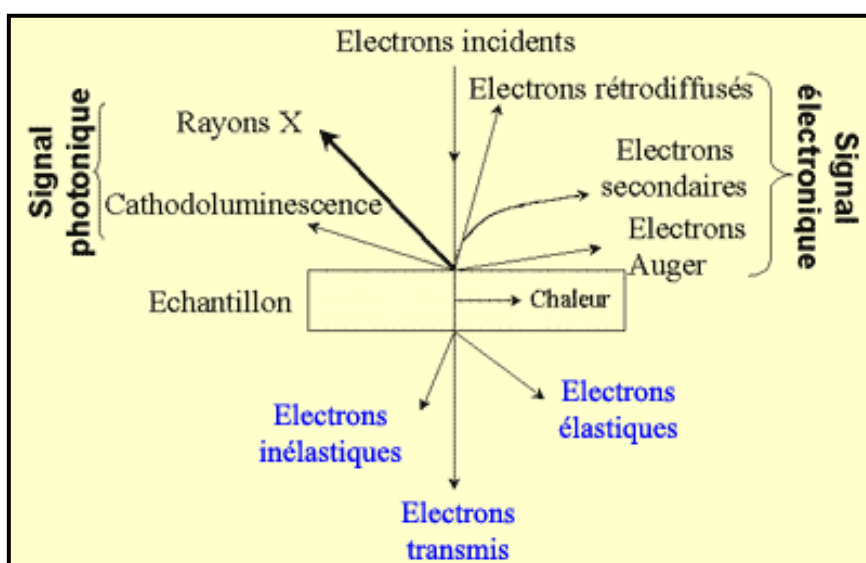
- ❖ Échantillon.
- ❖ Cartographie (balayage d'astigmatisme).
- ❖ Détection (détecteurs, système de visualisation).



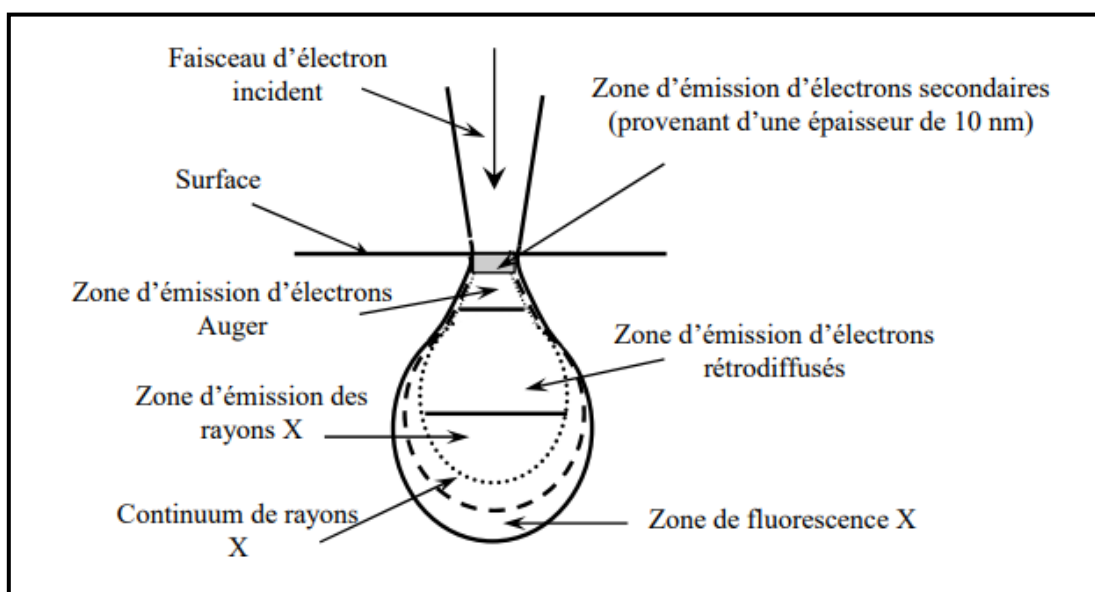
*Figure II.15 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).*

II.3.2.1. Principe de fonctionnement :

Le microscope électronique à balayage basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon, l'interaction d'émission de ces électrons dépend de la topographie de la Surface et de numéro atomique. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie, point par point, la surface d'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure II.16) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.



(a)



(b)

Figure II.16 : (a) Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon, (b) Poire de diffusion.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction poire de diffusion (Figure II.16) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le MEB possède trois types de détecteurs : un détecteur d'électron secondaire, un détecteur d'électrons rétro diffusés et un détecteur de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre, de l'échantillon ou sont mises à la terre. Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue possède deux pics :

- ❖ Un pic de faible énergie (<50eV) : c'est le pic des électrons secondaires.
- ❖ Un pic de forte énergie (>50eV) : c'est le pic des électrons rétro diffusés.

### II.3.2.2. Conditions d'analyse :

Le MEB est principalement constitué de :

- Un canon à électron produisant le faisceau électronique.
- Un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages qui dirige et focalise le faisceau d'électron appelé colonne électronique.
- Différents détecteurs d'électrons.
- Une pompe à vide.
- Un tableau de contrôle.



*Figure II.17: microscope électronique à balayage.*

### II.3.3. Infra-rouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière [111].

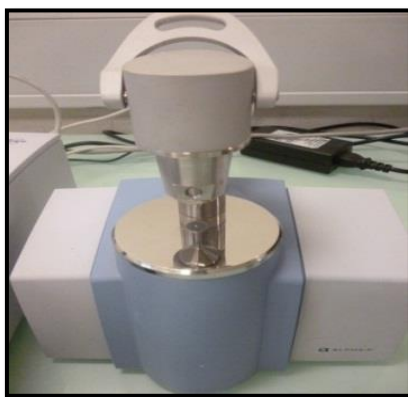
#### II.3.3.1. Principe de fonctionnement :

Le principe du IRTF repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc.) car leur moment dipolaire est nul [112].

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques.[112]

#### II.3.3.2. 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.18).



*Figure II.18: spectromètre IR à transformée de Fourier.*

### II.3.4. 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  $\alpha$  [113].

#### II.3.4.1. Principe de fonctionnement :

L'échantillon est illuminé par un faisceau de lumière monochromatique, émet des rayons réfléchis et des rayons diffusés non directionnels. La sphère d'intégration recueille tous les rayons diffusés, puis elle les oriente vers le détecteur UV-visible sous forme de rayons monodirectionnels.

Le gap est ensuite déterminé à partir de l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = a(h\nu - E_g) \quad \text{éqII.9}$$

Avec :

$E_g$ : bande de gap (eV).

$h$ : constante de Planck ( $6,6260 \times 10^{-34}$ J).

$\nu$  : fréquence de la lumière (Hz).

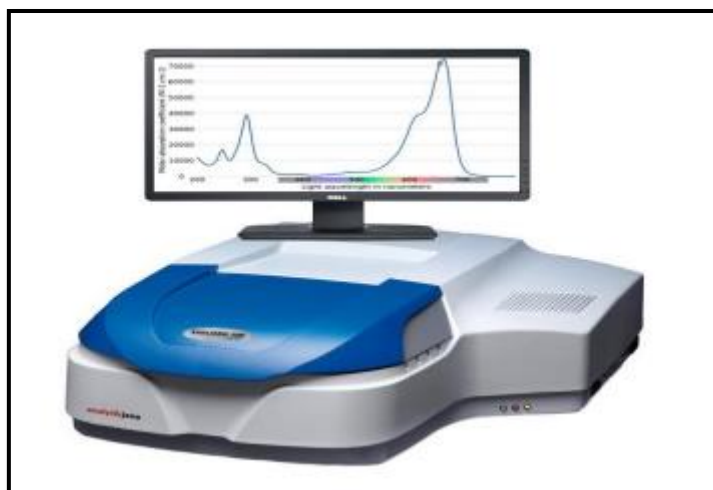
$n$  : nature de la transition ( $n = 2$  ou  $1/2$  pour une transition directe ou indirecte).

$A$ : constante, dépend des propriétés du matériau.

#### II.3.4.2. 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.19).





*Figure II.19 : Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus).*

## **II.4. Application de catalyseur à la photocatalyse :**

### **II.4.1. Evaluation de l'activité photocatalytique :**

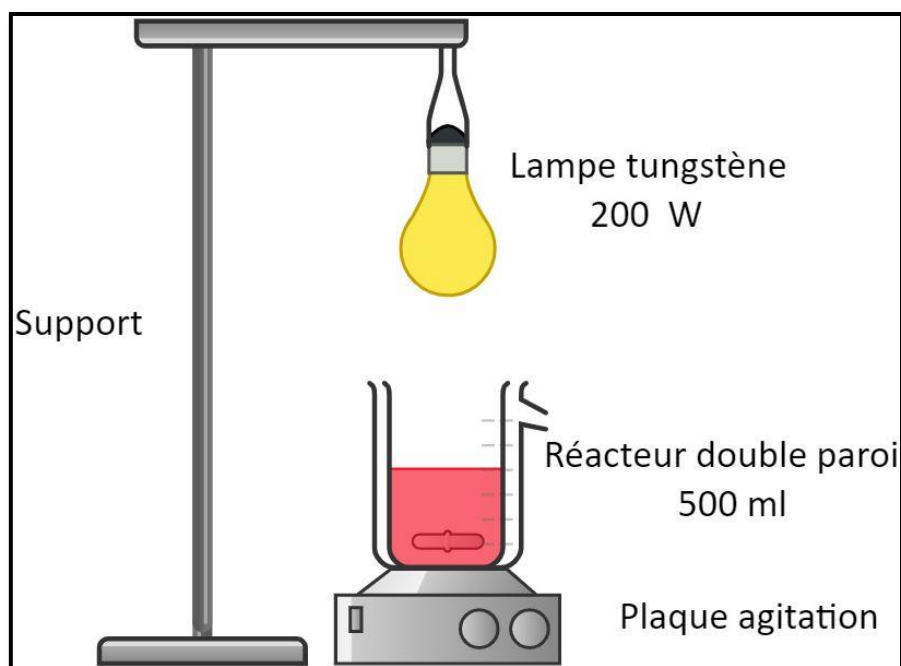
L'évaluation des propriétés photocatalytiques a été réalisée au sein des **laboratoire de génie chimie et laboratoire de Chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement.**

### **II.4.2. Photo-réacteur et sources d'irradiation :**

Le photo-réacteur utilisé est un bécher cylindrique en verre à double paroi avec des ports pour contrôler la température à l'intérieur de bécher subir d'une circulation d'eau.

La source d'irradiation lumineuse est une lampe de tungstène 200 W (visible). Un système de circulation d'eau installé dans les ports de réacteur à double paroi permet l'absorption des radiations lumineux pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel.

(Voir figure II.20).



*Figure II.20 : Le montage de photo-réacteur.*

#### II.4.2.1 Domaines d'irradiation Visible-519 :

Un seul domaine d'irradiation a été utilisé durant cette thèse : de visible 519 nm

#### II.4.3. Choix de colorant :

Notre choix s'est porté sur le colorant Safranine O sous le nom chimique (**Basic Red 2**) à cause de sa charge polluante importante difficilement biodégradable d'une part et d'autre part car il constitue l'un des polluants du secteur industriel textile, en Algérie.

##### II.4.3.1. Méthodes d'analyse :

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible a été utilisée pour quantifier la concentration du Safranine O durant les tests d'adsorption et de photocatalyse. La BR2 absorbe les photons dans le domaine Visible. Cette absorption est liée à la concentration du BR2 par la loi de Beer-Lambert.

La spectroscopie d'absorption dans l'UV permet de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral [114].

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de visible.

Le domaine Visible s'étend environ de **400 nm -800 nm**.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué des éléments suivants :

- Source de lumière monochromatique.
- Monochromateur (sélection de la longueur d'onde).
- Cuve.
- Détecteur = Photomultiplicateur ou photopiles.

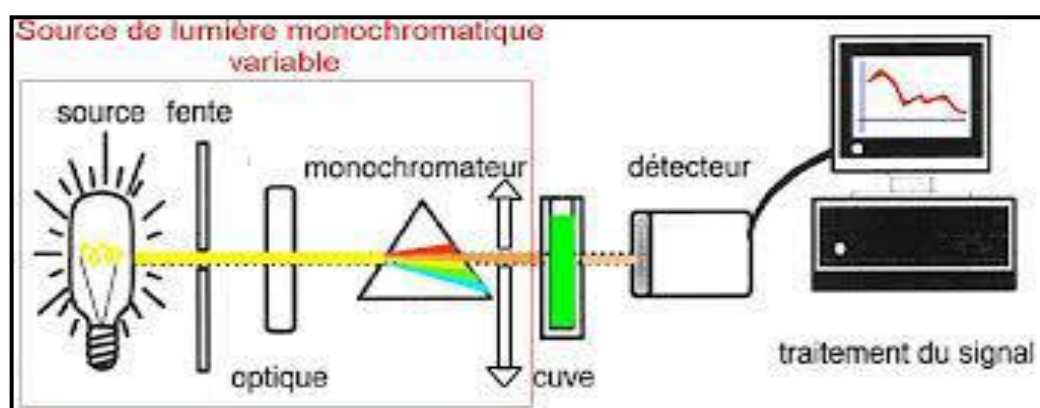


Figure II.21 : Principe de Spectroscopie UV-Visible.

#### II.4.3.1.a. La loi d'adsorption de la lumière-loi de BEER-LAMBERT :

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité  $I_0$ . Une partie de cette lumière incidente notée  $I_0$  est absorbée par le milieu et le reste, noté  $I$ , est transmis. L'intensité  $I$  du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial  $I_0$  [114].

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 :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon L C \quad \text{éqII-10}$$

Avec :

**A** : absorbance autrefois appelée densité optique (D.O.) (sans unité).

**$\epsilon$**  : le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire) (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

**L** : est la largeur (épaisseur) de cuve (en cm).

**C** : la concentration de la solution ( $\text{mol. L}^{-1}$ ).

Il est à noter qu'une substance incolore, comme l'eau, n'absorbe aucune radiation visible : son absorbance est nulle quel que soit la longueur d'onde  $\lambda$ .

- Les molécules organiques possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées sont visibles car elles absorbent des radiations visibles ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ).
- Les molécules organiques possédant entre 1 et 6 doubles liaisons conjuguées absorbent des radiations dans le domaine de l'ultraviolet ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) [114]

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.22.



*Figure II.22 : UV-vis SHIMADZU UV-1800.*

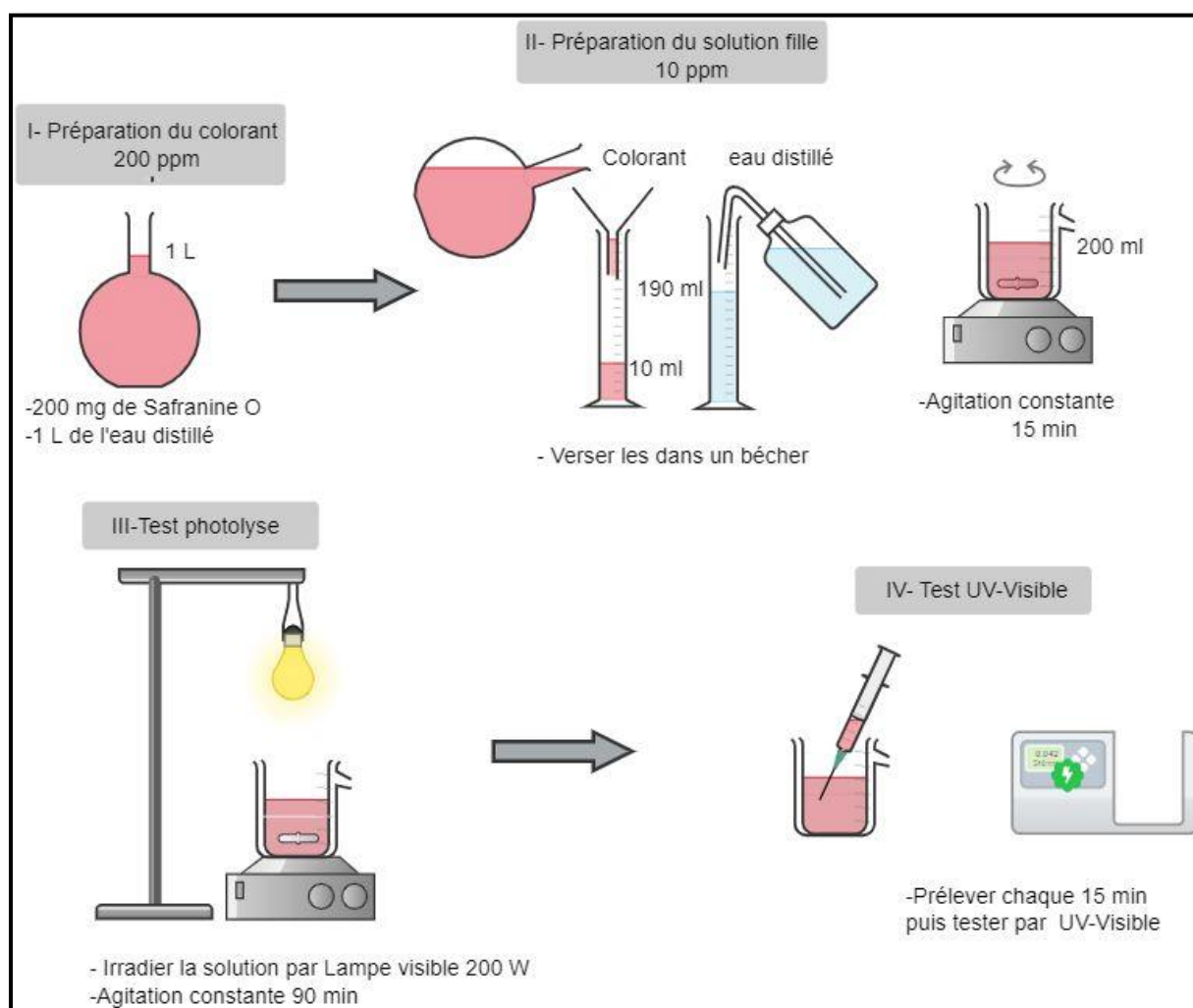
#### **II.4.3.2. Détermination de la courbe d'étalonnage :**

La détermination de la concentration et de l'absorbance de colorant ont été effectuée dans le domaine Visible. La longueur d'onde maximale d'adsorption été obtenue directement par balayage automatique et vaut 519 nm.

#### II.4.4. Test photolyse :

Dans cette expérience, nous voulons mettre en évidence l'effet des rayonnements Visible sur la dégradation du colorant. Pour cela, une solution du colorant est soumise au rayonnement Visible en absence de catalyseur, sa concentration est suivie au cours du temps.

Pour obtenir une solution de concentration 10ppm (solution fille) ; on prend 10 ml de solution mère du Safranine O (200ppm) dans 190 ml d'eau distillé. On laisse la solution soumise au rayonnement Visible pendant 90 min. On procède à la mesure de la concentration par Spectroscopie UV-Visible chaque 15 min. L'expérience est schématisée sur la Figure II.23 suivante.



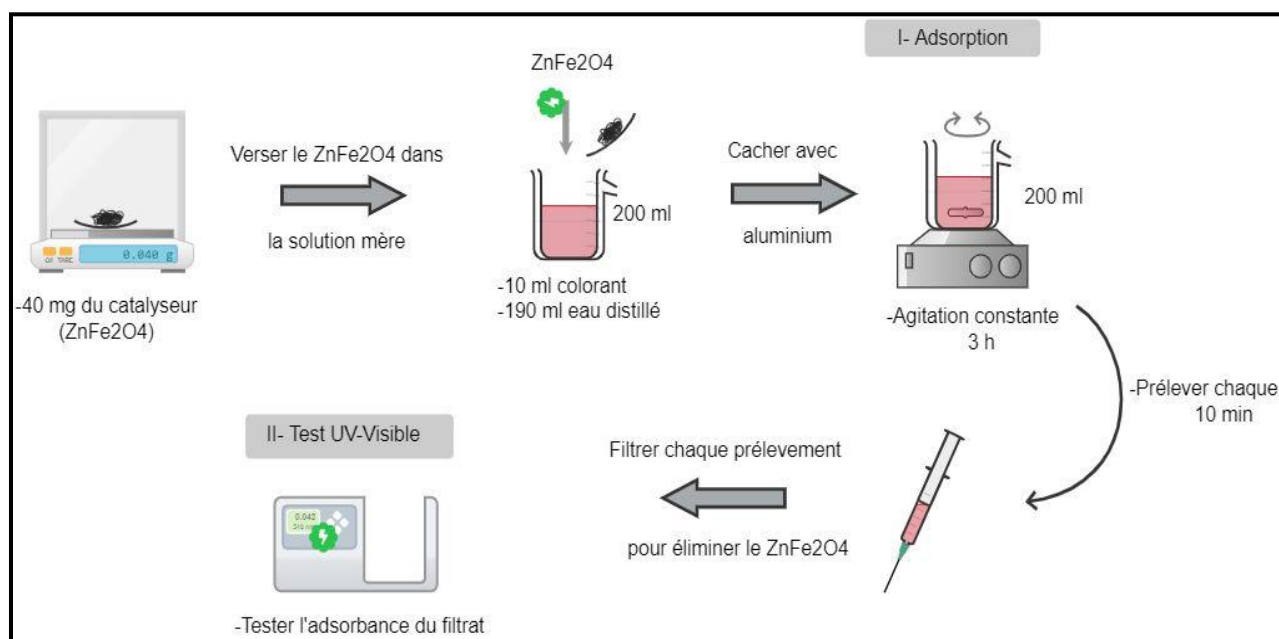
**Figure II.23 :** Description schématique du protocole de photolyse de la Safranine O.

### II.4.5. Tests sur le catalyseur des nanoparticules de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ :

#### II.4.5.1. Tests d'adsorption :

Une solution de colorant est mise en contact avec le catalyseur constitué des nanoparticules de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . L'effet du catalyseur a été étudié en suivant la variation de la concentration au cours du temps pour faire remarquer l'effet de ce catalyseur sur la solution de colorant.

Pour ce faire, on ajoute 40 mg de catalyseur nanoparticules de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (eau), dans la solution fille sous agitation et obscurité, avec un prélèvement chaque 10 min, suivi par une analyse UV-Visible jusqu'à la stabilisation de concentration.



*Figure II.24 : Description schématique du protocole de l'adsorption.*

#### II.4.5.2. Tests de Photocatalyse :

Une solution de colorant est exposée au rayon Visible en présence du catalyseur aux nanoparticules de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , afin de mettre en évidence l'effet de ce dernier sur ce colorant. La concentration de la solution de la Safranine O est suivie au cours de temps.

Pour cela, on ajoute 40 mg de catalyseur (nanoparticules de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{eau})$ ), dans la solution fille pendant 1h d'agitation (phénomène d'adsorption), après on l'expose à une lampe de tungstène 200 W (Visible). On procède au prélèvement chaque 10min.

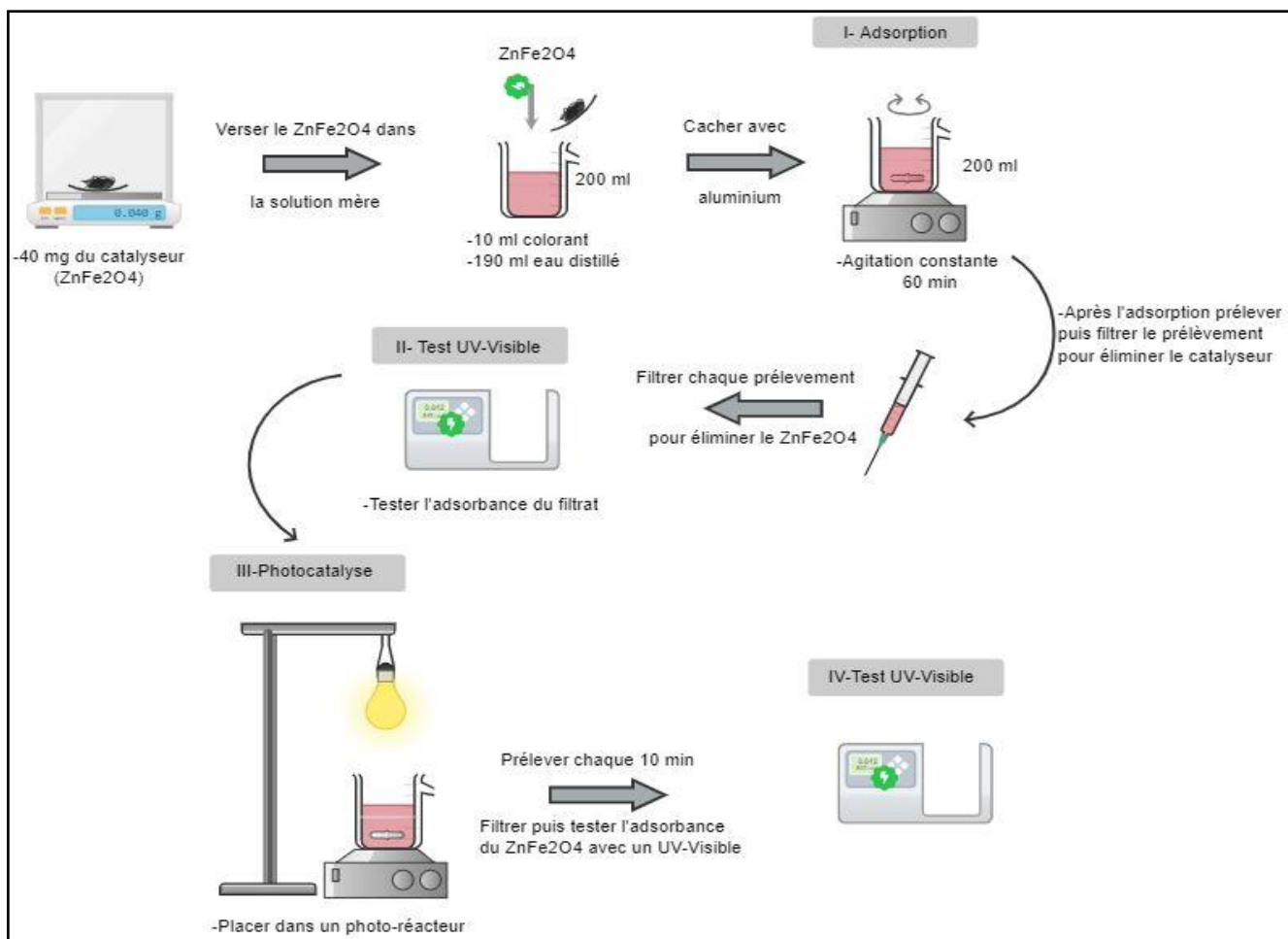


Figure II.25 : Description schématique du protocole de la photocatalyse.

---

# *Résultats et Discussions*

---



### III. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est, en premier lieu, on va présenter et commenter les résultats de caractérisation physico-chimiques présentées dans le chapitre précédent. En seconde lieu, l'étude photocatalytique de l'échantillon  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sur la cinétique de dégradation du polluant testé qui est la Safranine O sous irradiation des rayons visible (lampe).

#### III.1. Analyse structural par diffraction de rayon X

L'analyse par la diffraction des rayons X a été effectuée sur l'échantillon  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , qui est préparés par la méthode Co-précipitation et calcinée à la température  $750\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 8 heures sur un diffractomètre en poudre du type (BRÜKER D5005) en utilisant le rayonnement  $\text{K}\alpha$  d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de  $1,54184\text{ \AA}$  lié à un PC du pilotage. Le traitement des Diffractogramme est réalisé à l'aide du logiciel (Highscore Plus).

Les positions et les intensités des raies de diffraction observées de notre matériau sont comparées à celle données par la fiches [JCPDS NO : 00-022-012 ] dans la Figure III.1.

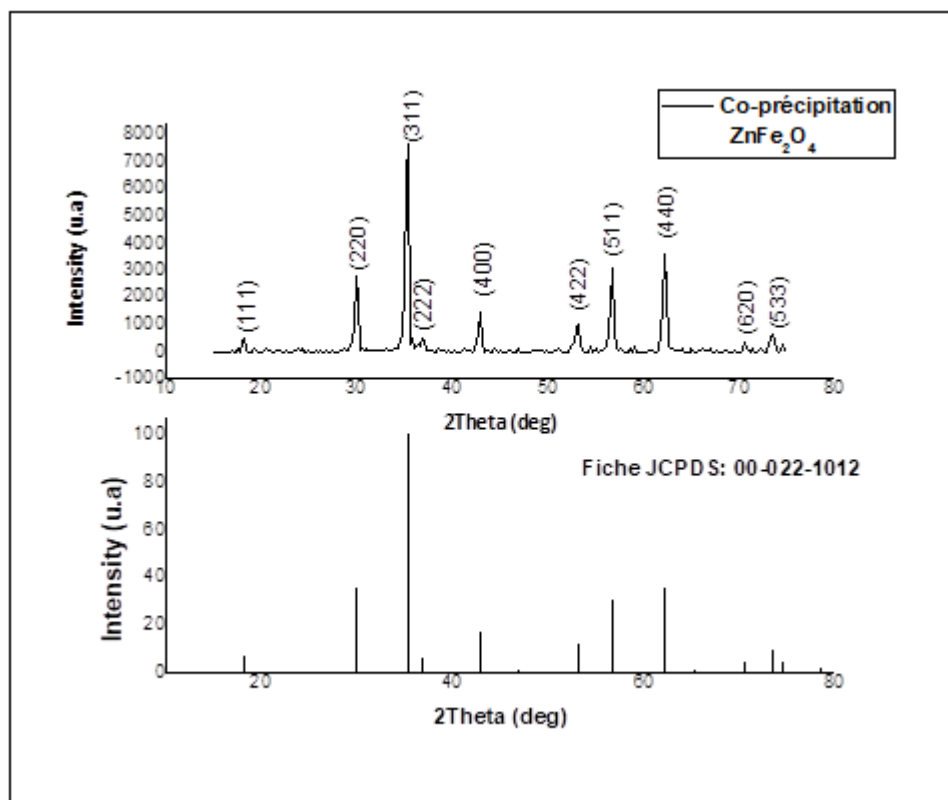


Figure III.1 : Diffractomètre de rayon X de ferrite de zinc  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et son fiche JCPDS.

L'échantillon ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé adopte une symétrie cubique type spinelle avec le groupe d'espace Fd-3m.

Le paramètre de la maille a été déterminé en utilisant la formule suivante :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad \text{éqIII-1}$$

Le paramètre de la maille calculé est égal à **8.43856 Å**, Il a été observé que la valeur de ce paramètre est très proche avec celle trouver pour l'oxyde ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans la Fiche [JCPDS NO : 00-022-012 ] **a= 8,4411 Å**.

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon homogène à l'intérieur des grains. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Debye – Scherrer qui lie la largeur intégrale 2θ à la taille D des cristallites.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{éqIII-2}$$

Nous avons calculé la taille de cristallite égale à **20.2224nm**.

La surface spécifique est déduite à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{6}{\rho^{exp} * D} \quad \text{éqIII-3}$$

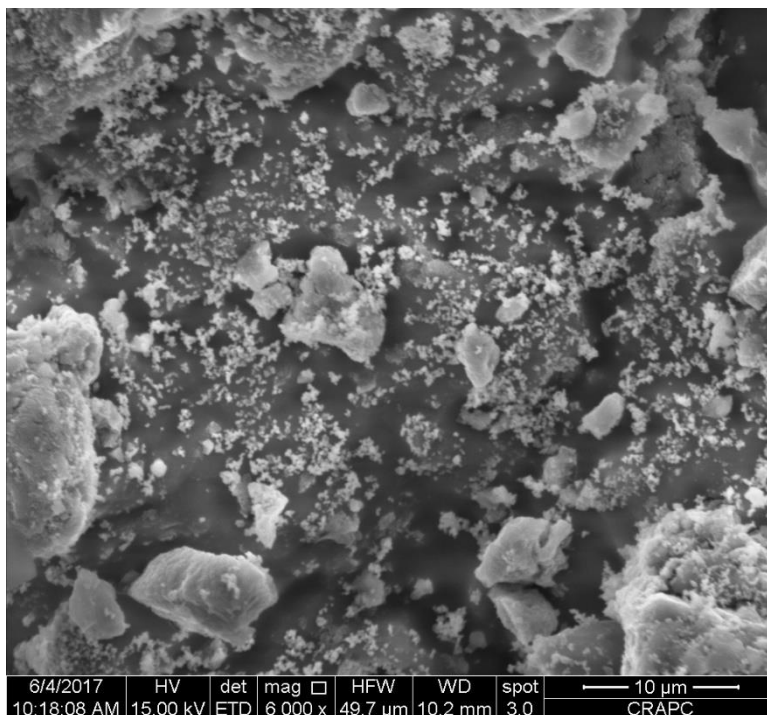
La surface spécifique calculée est égale à **55.6718  $\frac{g}{m^3}$** . Les résultats obtenus sont donné dans le **Tableau III-1**.

**Tableau III-1** : Les résultats de paramètre de la maille, la taille cristallites, le volume de la maille de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

<i>Structure chimique</i>	<i>Paramètre de maille a=b=c (Å)</i>	<i>Taille moyenne D (nm)</i>	<i>Surface spécifique (<math>\frac{g}{m^3}</math>)</i>
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.43856	20.2224	55.6718

### III.2. Microscope Électronique à Balayage :

Une observation au Microscope Électronique à Balayage (MEB) est également été réalisée sur les catalyseurs synthétisés afin d'estimer le développement de la morphologie et de la taille des cristallites. La Figure III.2 montre l'image obtenue sur la poudre ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



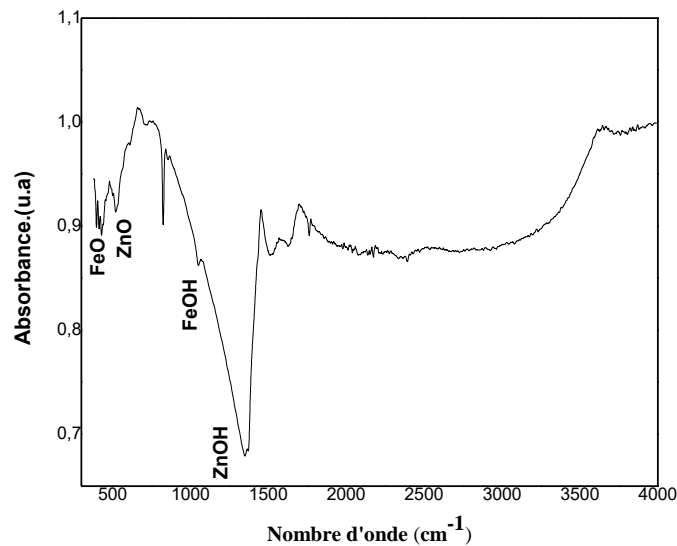
*Figure III.2 : Cliché MEB de  $ZnFe_2O_4$  d'agrandissement 6000.*

Cette morphologie est également observée pour les catalyseurs de la catégorie des oxydes, la forme des cristallites est quasi-sphériques.

D'après l'image obtenue pour un grossissement de 6000, à cette échelle d'agrandissement les grains ont une forme bien claire et irrégulière.

### **III.3. Analyse par spectroscopie infrarouge :**

Le spectre infrarouge en transmission relatives à l'oxyde  $ZnFe_2O_4$  est obtenu après une calcination à  $750^\circ C / 8$  h. Ils ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier type BRUKER model ALPHA. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre **400-4000  $cm^{-1}$**  (Voir la Figure III.3).



*Figure III.3 : Le spectre d'absorption infrarouge de  $ZnFe_2O_4$ .*

Dans les spectres FTIR de notre catalyseur étudié présente les petites bandes situées à  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux groupements **Fe-OH** et **Zn-OH**.

Il est bien connu que les oxydes de types spinelle montrent deux principaux pics d'absorption caractéristiques. Ces deux bandes d'absorption correspondent aux pics caractéristiques de la transformation de phase des ferrites de spinelle. Qui sont liés à des vibrations intrinsèques des liaisons oxygène avec des cations métalliques sur les sites A et B. Où la première bande à  $\sim 497.70 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'étirement de la liaison  $Fe \leftrightarrow O$  au niveau du site tétraédrique (A). Et la deuxième bande à  $\sim 536.51 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de la liaison  $Zn \leftrightarrow O$  dans le site octaédrique.

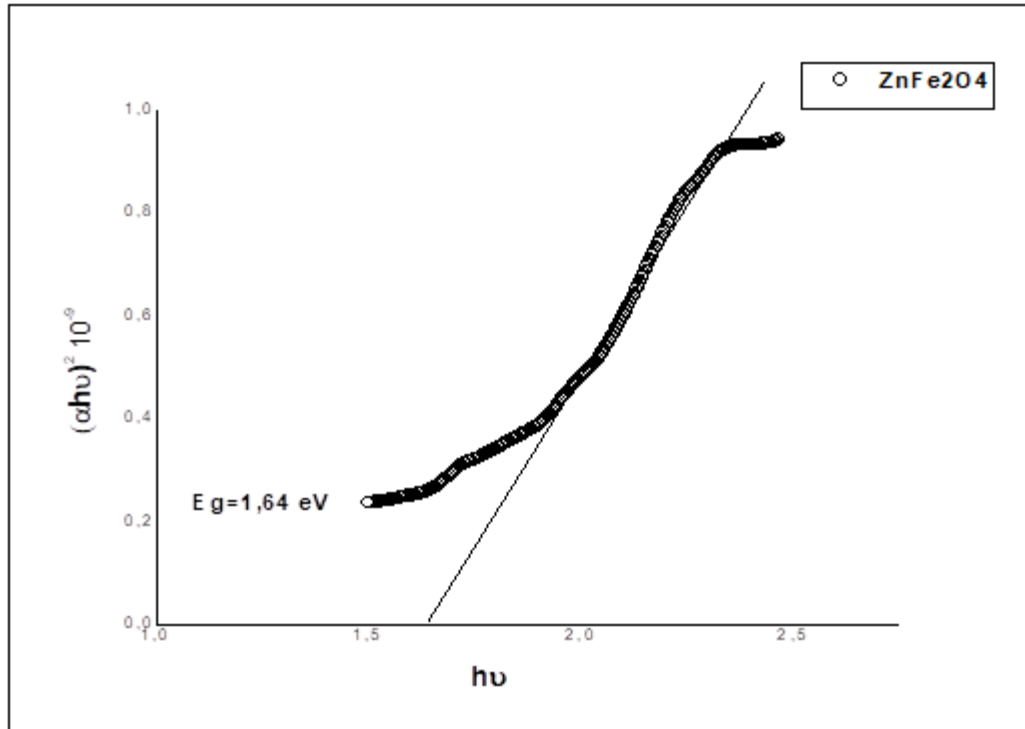
#### **III.4. Mesures optiques et déterminations du gap de $ZnFe_2O_4$ par réflectance diffusé :**

La connaissance du gap ( $E_g$ ) du catalyseur est très important pour les applications en photocatalyse. La Figure III.4 représente le spectre de la réflectance diffusé dans la gamme (500-700nm).

La relation entre le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et l'énergie de photon incidents ( $h\nu$ ) s'exprime comme suit :

$$(\alpha h\nu)^n = a(h\nu - E_g) \quad \text{éqIII-4}$$

A est une constante et  $n=2$  et  $\frac{1}{2}$  respectivement pour une transition directe et une transition indirecte.



*Figure III.4 : La transition optique directe de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

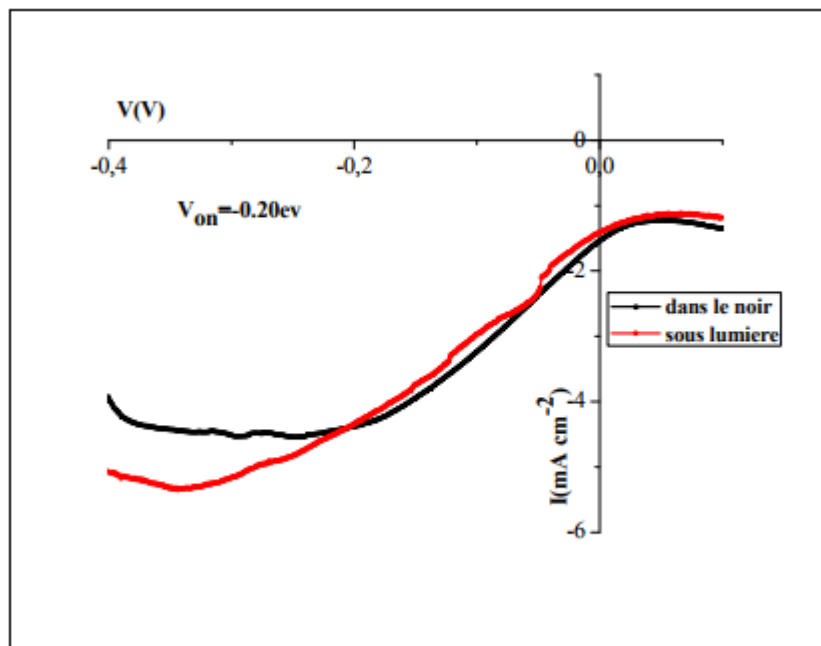
La Figure III.4 représente  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de  $(h\nu)$  :  $E_g = 1.64 \text{ eV}$ , à été déterminé par la valeur de  $(h\nu)$  lorsque  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ .

L'énergie de gap dans laquelle l'électron va passer de la bande de valence à la bande de conduction en créant un pair électron/trou ( $e^-/h^+$ ) qui permette de créer un système oxydation/réduction.

### III.5. Etude photo électrochimiques :

#### III.5.1. Détermination du potentiel $V_{on}$ de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :

La caractérisation photoélectrochimique de catalyseur étudié dans ce travail est déterminée à partir des courbes Intensité-Potentiel (I-V). L'allure de Cette courbe nous renseigne sur le type de conduction (p ou n) et nous permet de déterminer avec précision le potentiel  $V_{on}$  où le photocourant commence à se manifester (séparation des paires ( $e^- / t^+$ )). Le potentiel du début du photocourant (potentiel de la bande plate)  $V_{on}$  est caractéristique du matériau. Sa valeur nous permet de positionner sur un diagramme énergétique les bandes de conduction et de valence.



**Figure III.5 :** Courbe Intensité-Potentiel effectuées en milieu basique ( $\text{pH}=11$   $\text{NaOH}$  ( $10^{-3}$  M)) de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [115].

La Figure III.5 donne les caractéristiques (J-E) cycliques de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , tracées dans le noir et sous illumination en milieu basique ( $\text{NaOH}$  3M). Le photo-courant  $I_{\text{ph}}$  commence à se manifester à un potentiel de la bande plate caractéristique  $V_{\text{on}} \sim -0,20$  V.

Pour l'oxyde  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , la courbe obtenue montrent que la photo-courant augmente dans la direction cathodique, confirmant ainsi la conductivité de type p.

### III.5.2. Diagramme énergétique :

Les positions des bandes BC et BV par rapport au vide ont été déterminées à partir de la combinaison des différents paramètres physiques et électrochimiques, dans le cas de semi-conducteur de type p : leur bande BC et BV sont déterminées selon les formules suivantes :

$$E_{\text{BC}}(\text{eV}) = V_{\text{on}} + \Delta E - E_{\text{g}} \quad \text{éqIII-5}$$

$$E_{\text{BV}}(\text{eV}) = V_{\text{on}} + \Delta E \quad \text{éqIII-6}$$

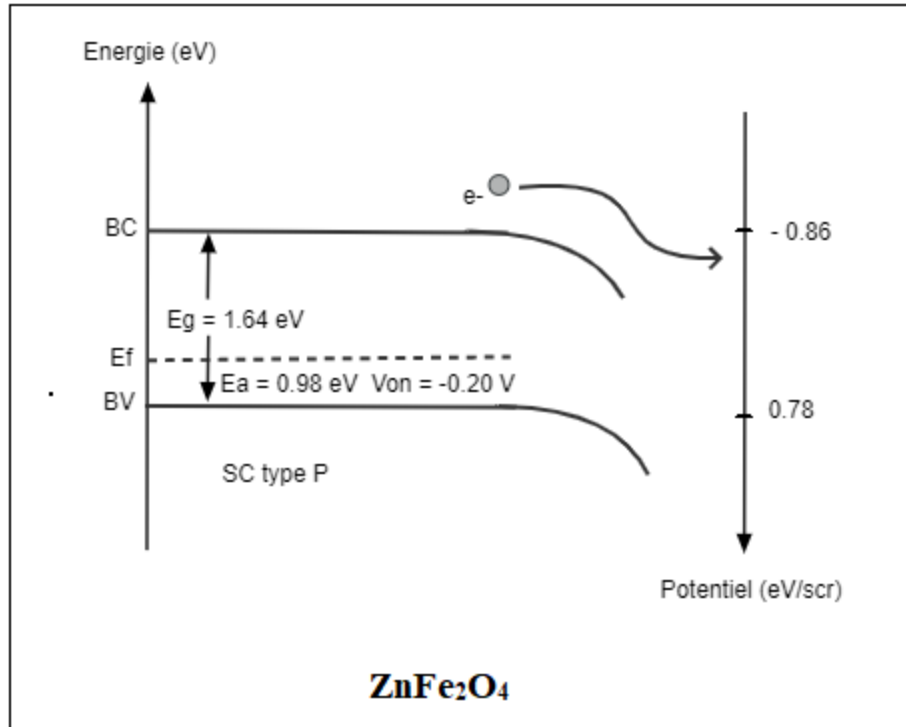
$E_{\text{a}}$  est l'énergie d'activation calculée à partir de la mesure de  $\sigma$  et correspond à la séparation entre le niveau de Fermi et la BC.  $E_{\text{g}}$  est l'énergie de la bande interdite. La bande de conduction,

calculée à partir de l'expression précédente (III-5) ; le calcul pour la bande de valence EBV a été effectué à partir de la relation (III-6). Les résultats de calcul sont donnés dans le tableau suivant:

*Tableau III-2 : Energie de gap ; énergie d'activation ; bande de valence ; bande de conduction et le potentiel d'apparition du photo-courant de ferrite de zinc.*

Catalyseur	Eg (eV)	E <sub>a</sub> (eV)	E <sub>BC</sub> (eV)	E <sub>BV</sub> (eV)	Von (V)
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.64	0.98	-0.86	0.78	-0.20

La détermination des caractéristiques optiques, électriques et photo électrochimiques permet de localiser sur le diagramme énergétique (Fig. III .6) la bande de valence BV et la bande de conduction BC de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> .



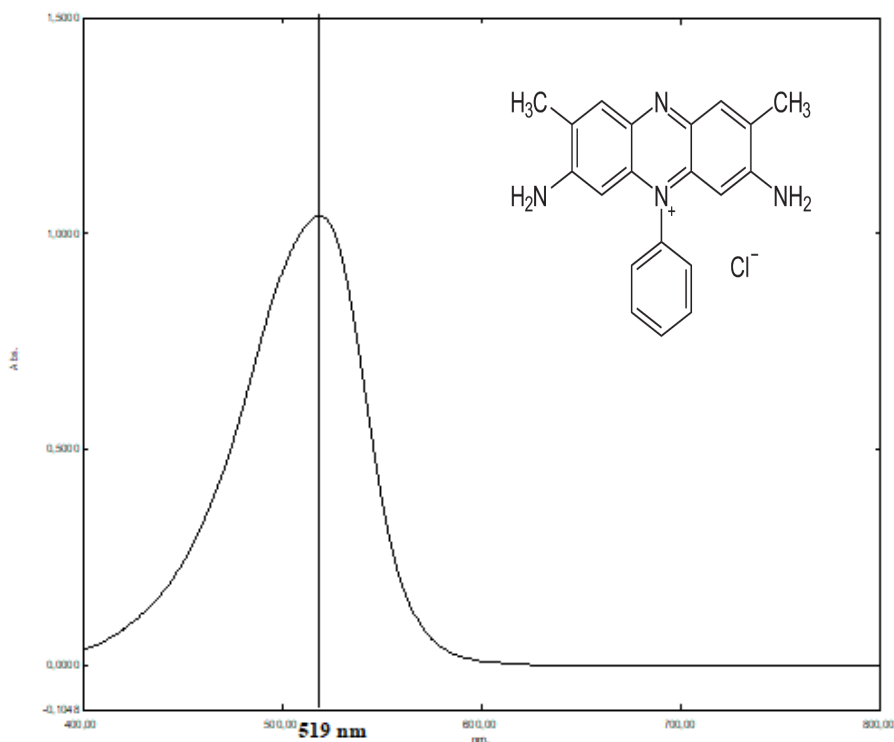
*Figure III.6: Diagramme énergétique de bande de spinelle ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

### III.6. Évaluation de l'activité photocatalytiques :

Cette partie est consacrer à l'étude de la dégradation de Safranine O par le procédé photocatalyse, l'étude est suivie par un UV-Visible.

Avant de commencer la manipulation, nous avons tracé la courbe de  $\lambda_{\max}$  de notre colorant qui correspond à la longueur d'onde d'un point max d'absorption (Figure III.7)





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

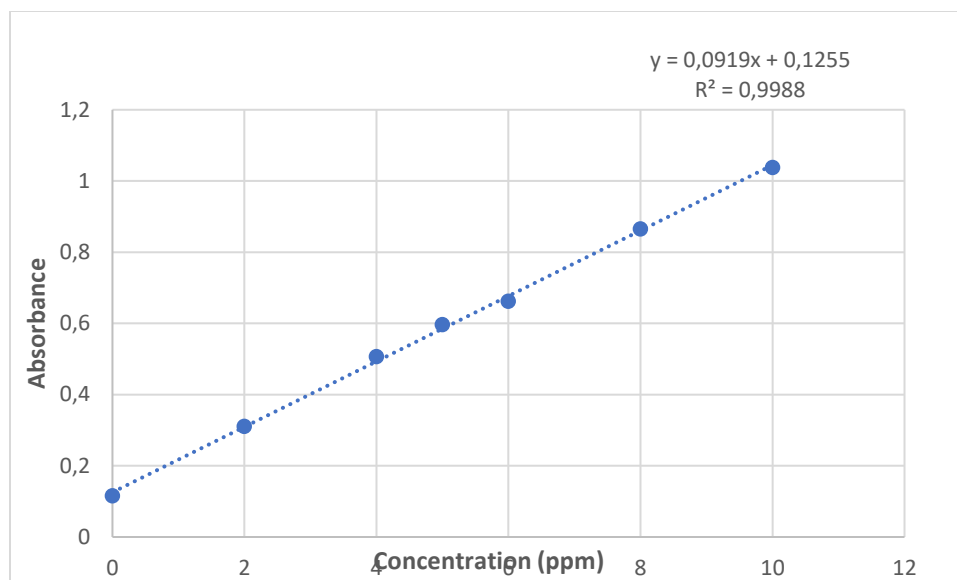
Dans le domaine de longueur d'onde visible, on observe une bande à 519 nm correspond au forme azoïque du colorant.

### III.6.1. Détermination de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est préparée de la manière suivante :

On prépare différentes concentrations connues, et on fait les analyses UV-Visible pour déterminer l'absorbance.

On trace la courbe **Absorbance = f(Concentration)** et on détermine **R<sup>2</sup>** (Coefficient de corrélation).



*Figure III.8 : Courbe d'étalonnage de la Safranine O.*

La courbe est une droite de pente 0.0919 avec un facteur de corrélation de 0.9988.

La Figure représente l'absorbance en fonction de la concentration du colorant, appelé la courbe étalonnage, permet de déterminer la concentration du polluant à partir de la mesure de l'absorbance de la solution.

### III.6.2. Test photolyse :

La résultat du test de photolyse de Safranine O sous irradiation du lumière Visible en absence du catalyseur est présenté par la **Figure III.9**

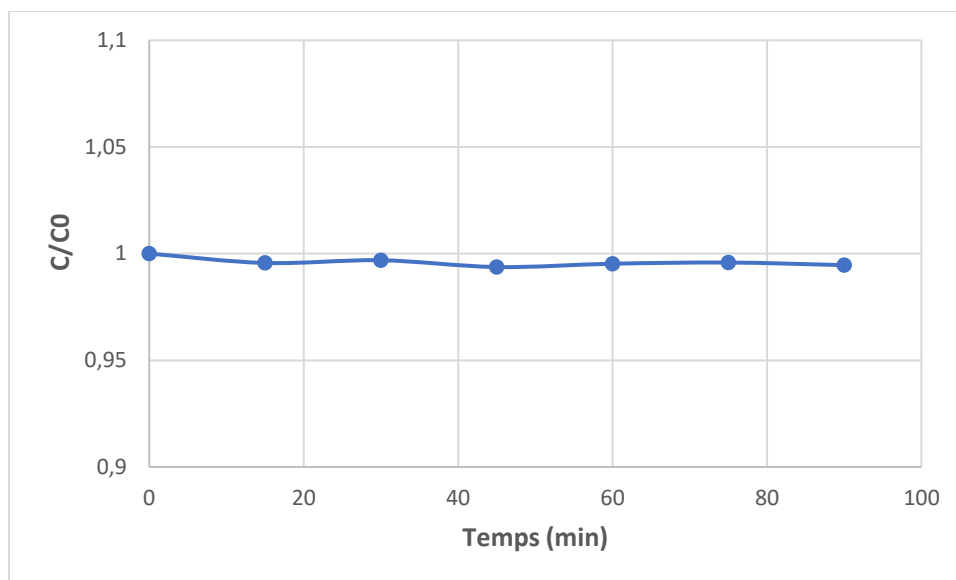
Avec :

$$C/C_0=f(t)$$

Où C : est la concentration de la solution colorée à temps t (ppm).

C<sub>0</sub>: est la concentration initiale (ppm).

t : temps d'irradiation (min).



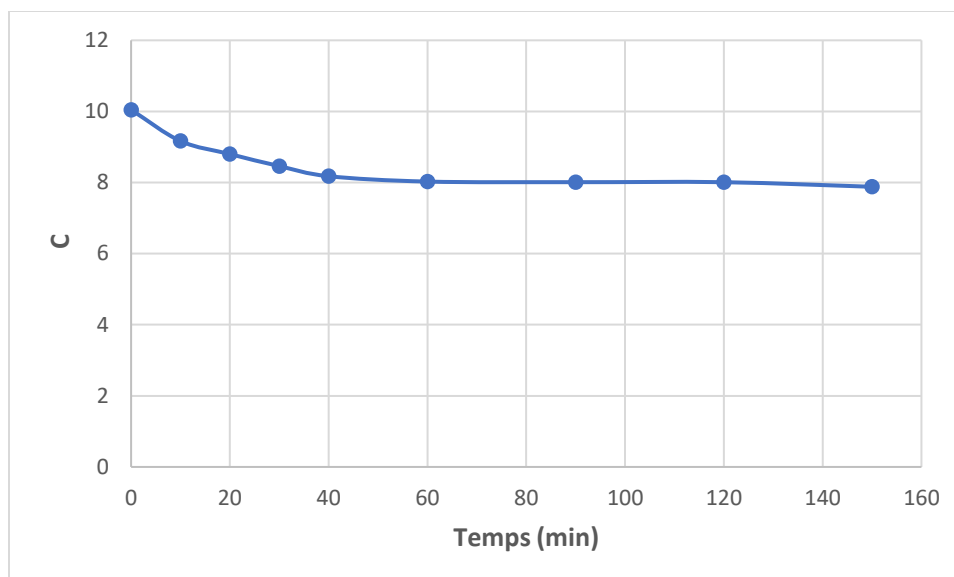
**Figure III.9 :** Test photolyse de Safranine O  
[Colorant]=10 ppm, temps=90 min, T=25°C, pH=7.

D'après la Figure III.9 on voit bien qu'il n'y a aucune diminution de la concentration après un temps d'irradiation de 90 min pour les rayons Visible.

On conclure que l'exposition à la lumière n'est pas suffisante pour la dégradation de la Safranine O ce qui prouve que ce colorant n'est pas dégradable. De ce fait, on doit introduit un catalyseur adéquat afin de le dégrader.

### III.6.3. Test adsorption :

L'Adsorption c'est une étape initiale qui précède la dégradation photocatalytique des polluants en solution, ce phénomène provoque une diminution plus ou moins importante de la concentration du colorant en solution, ce procédé variable en fonction du couple catalyseur/polluant en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et démarrer l'irradiation, une fois l'équilibre d'adsorption atteint, l'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur. L'intérêt de cette étude d'adsorption est d'atteindre l'équilibre d'adsorption et déterminer le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre d'adsorption du polluant utilisé.



**Figure III.10 :** Adsorption de Safranine O en présence du catalyseur  $ZnFe_2O_4$  [Colorant]=10 ppm, temps=90 min,  $T=25^\circ C$ ,  $pH=7$ .

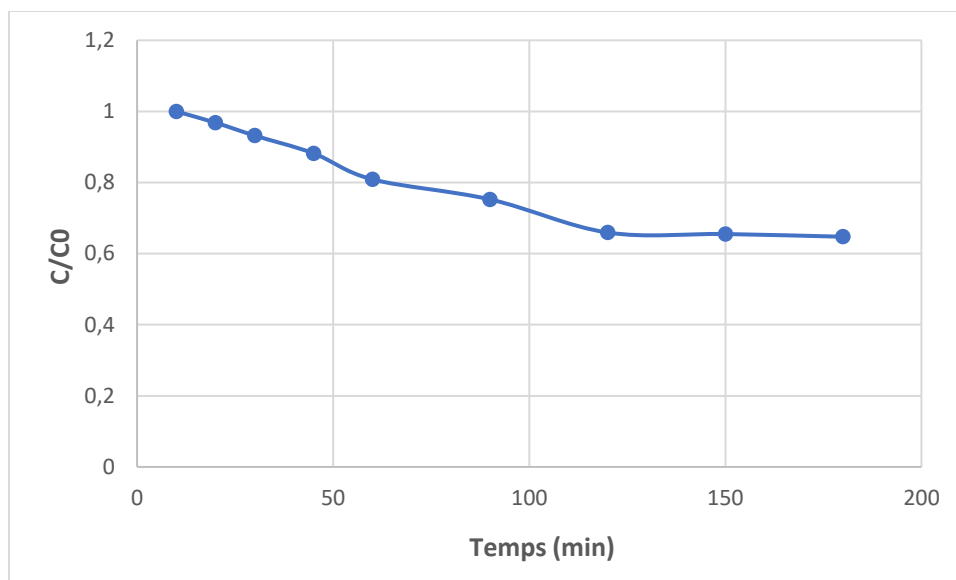
Au vu de ce résultat présenté, on déduit que ce catalyseur est idéal pour l'absorption de colorant et indique qu'il est lacunaire.

La courbe révèle que l'adsorption se fait selon deux étapes. La première est rapide durant les premières minutes et la seconde est plus lente. La quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout de 60 min. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. On peut attribuer ce comportement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par des grains de l'adsorbant. Ainsi on peut considérer après équilibre  $C=C_0$  et  $t=t_0$  pour débiter les tests photocatalytiques.

#### III.6.4. Test photocatalytique :

##### III.6.4.1. Cinétique de la dégradation photocatalytique du Safranine O :

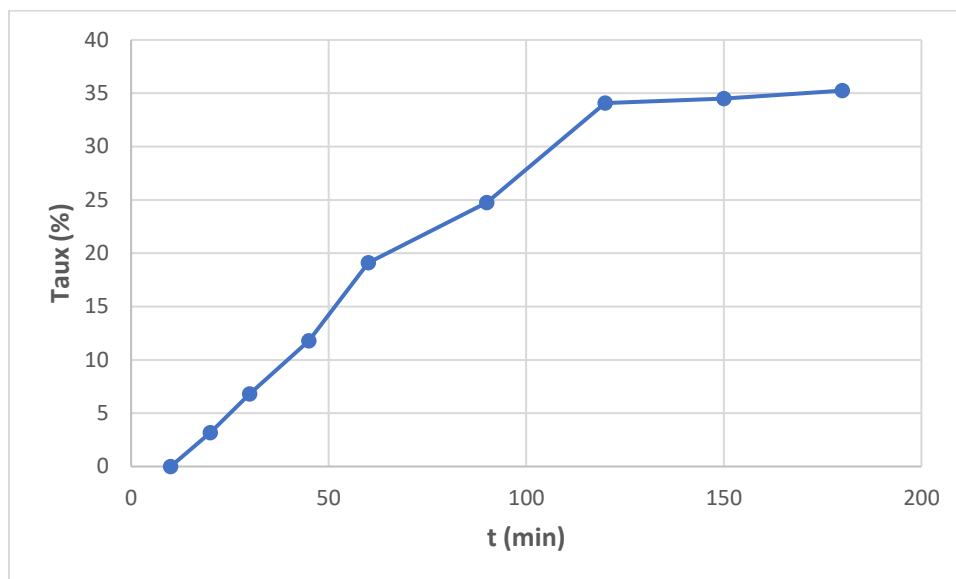
La cinétique de dégradation photocatalytique du colorant a été étudiée en irradiant une solution de Safranine O avec la lumière visible et en présence de catalyseur. La Figure III.11 représente les résultats de la photocatalyse sur  $ZnFe_2O_4$ .



**Figure III.11 :** Cinétique de dégradation photocatalytique de Safranine O  
[Colorant]=10ppm , Volume=200 ml, T=25°C, pH=7.

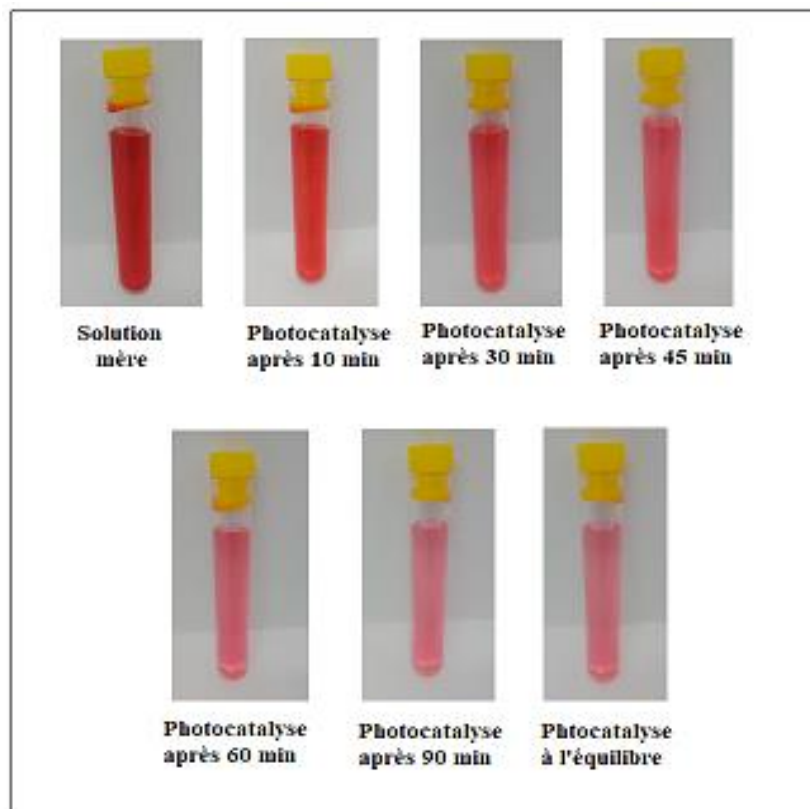
Nous avons observé que sous l'irradiation visible et en l'absence du catalyseur, la Safranine O s'est avérée stable vis-à-vis de l'irradiation de la lumière et la dégradation photocatalytique n'a pas été observée. En présence du catalyseur à l'obscurité, on note une faible diminution de concentration du Safranine O dès les premières minutes d'agitation. Ce phénomène, déjà observé, est attribué à l'adsorption du colorant sur la surface de catalyseur. Cette étape est cruciale pour le déroulement de la réaction de dégradation photocatalytique ; en présence simultanée de catalyseur et lumière visible, l'irradiation du mélange conduit à une dégradation du colorant dans la solution au bout de 120 min.

Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de catalyseurs sont à l'origine de cette dégradation. Elles vont absorber les radiations visibles pour donner naissance à des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation du Safranine O en solution.



**Figure III.12 :** Evolution du taux de dégradation de Safranine O au cours de temps  
[Colorant]=10ppm , Volume=200 ml, T=25°C, pH=7.

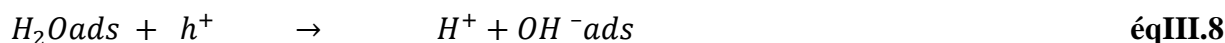
Dans nos conditions expérimentale et l'analyse de l'UV-Visible, lorsque la solution est soumise à la lumière visible, on remarque une bonne dégradation pendant les 120 minutes premiers d'irradiation avec un taux de 36% , le taux de dégradation augmente avec le temps, au-delà de 120 min nous observons une légère diminution du taux de dégradation. Ce qui signifie la recombinaison de la paire ( $e^-/t^+$ ) dans le catalyseur.



**Figure III.13 :** Dégradation de colorant en présence de catalyseur.

Comme on peut le voir à partir des résultats obtenus dans la Figure ci-dessus, on note que le catalyseur  $ZnFe_2O_4$  donne de bons résultats en terme de photo-dégradation du colorant.

Cette dégradation photocatalytique de Safranine O est attribuée uniquement aux radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  et ou superoxydes  $O_2^{\bullet-}$ . Les trous  $h^+$  de la bande de valence réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et le polluant (**SO**) adsorbés à la surface du catalyseur en formant  $OH^\bullet$  et  $SO^\bullet$ . Les  $e^-$  de la bande de conduction réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le  $O_2$  pour former des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  et par la suite  $H_2O_2$ .

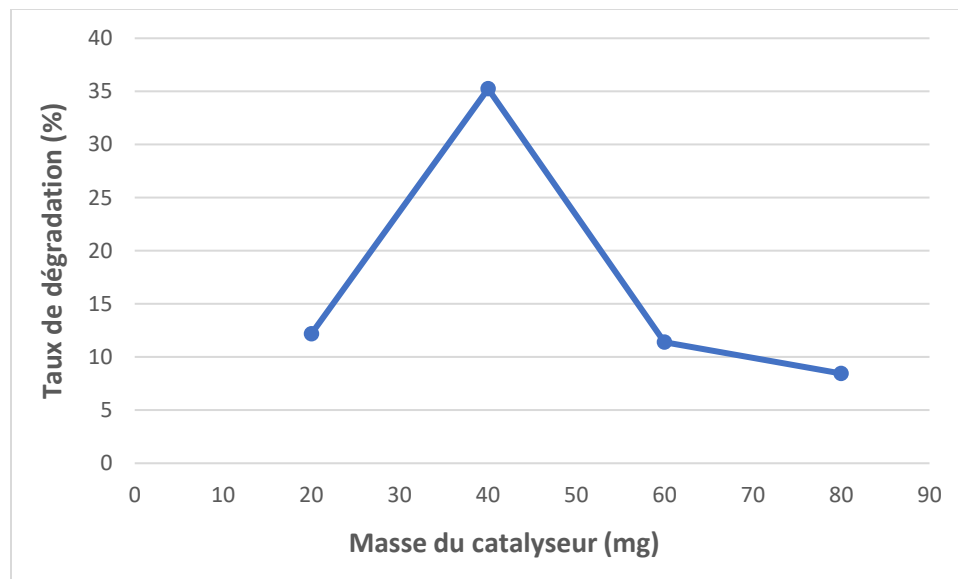




- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

#### III.6.4.2. Effet de la masse du catalyseur :

L'objectif de cette étude consiste à déterminer la masse optimale du catalyseur à utiliser pour la dégradation photocatalytique de Safranine O. L'influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse de dégradation photocatalytique de Safranine O de C<sub>0</sub>=10 ppm a été étudié dans l'intervalle 20mg, 40mg, 60mg et 80mg en catalyseur à pH naturel, la Figure III.14 représentent la vitesse de dégradation photocatalytique de Safranine O en fonction de la masse du catalyseur ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure III.14 :** Influence de la quantité du catalyseur sur dégradation photocatalytique de Safranine O

[Colorant]=10ppm, Volume=200 ml, T=25°C, pH=7.



La courbe de la Figure III.14 montre que la vitesse de dégradation de Safranine O par le  $ZnFe_2O_4$  à différents quantités augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur ce qui explique la disponibilité des sites actifs sur la surface du catalyseur et la pénétration de la lumière visible dans la suspension (cas de 20mg), puis diminue avec l'augmentation de la quantité du catalyseur cela est traduit par l'effet d'écran qui se produit quand la quantité du catalyseur est très grande, à cause de l'opacité de la solution qui réduit la pénétration de la lumière visible dans la solution irradiée (cas de 60mg et 80mg).

En effet, un optimum est obtenu pour une masse de 40mg.

---

# *Conclusion générale*

---

## Conclusion générale

La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la désinfection et la décontamination des eaux. L'utilisation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (photocatalyseur), rend de ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Ce procédé peut être considéré comme une technologie verte.

La synthèse de poudre de ferrite de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) a été réalisée par la méthode coprécipitation, c'est une technique d'élaboration de matériau précédant une pureté élevée, bonne homogénéité et aussi des propriétés cristallographique et photocatalytique bien déterminé. Cette recherche a été menée à travers différents techniques.

L'essentiel des résultats est :

- La diffraction des rayons x à confirmer la formation de phase de ferrite de zinc avec une structure cubique spinelle direct.
- L'image par Microscope Électronique à Balayage (MEB) confirment la forme quasi-sphérique et la taille nanométrique moyenne de l'oxyde synthétise
- L'analyse FTIR à confirmé l'existence de liaison Fe-O et Zn-O
- Les résultats de réflectance diffuse à montré que le matériau  $ZnFe_2O_4$  à une énergie de gap de 1.64 eV, permettant une absorption dans le domaine visible.
- Le potentiel de la bande plate, et le type de conduction caractéristique du matériau, a été déterminé à partir de courbe intensité – potentiel, le résultat de ces caractérisations nous a permis de positionner la bande de conduction et de valence par rapport au vide et par la suite le tracer du diagramme énergétique.

L'évaluation de l'activité photocatalytique de catalyseur à été effectuée pour la dégradation de la Safranine O sous irradiation visible, donne ses résultats :

- ✓ Un taux de dégradation de 36% après un temps d'irradiation de 120 min.
- ✓ La masse optimale de catalyseur obtenu est de 40 mg.

En déduit que, les résultats de l'activité photocatalytique obtenue à partir de ce matériau encouragent l'utilisation un jour le soleil comme une source d'irradiation.

---

# *Références*

# *Bibliographiques*

---

## **Références bibliographiques**

- [1] M. Stein, J. Corbonnois, L'eau, ressource, besoins, pénurie facteur de développement, (2010).
- [2] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water Res.* 139 ,118-131, (2018).
- [3] N. Villota, J. M. Lomas, L. M. Camarero, Kinetic modelling of water-color changes in a photo-Fenton system applied to oxidate paracetamol, *J. Photoch. and Photob. A: Chem.* 356, 573–579, (2018).
- [4] Q. Dai, J. Wang, J. Yu, J. Chen, J. Chen, Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO<sub>2</sub> nanometer catalyst particles, *Appl. Catal., B: Env.* 144 ,686-693, (2014).
- [5] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, *Curr. Appl. Phys.* 11, 101, (2011).
- [6] Z. Pinter, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2002).
- [7] A. Meriai, Y. Azizi, L'intérêt des matériaux semi-conducteurs dans la photocatalyse pour la dépollution de l'environnement (mémoire master), Université de Jijel (2019).
- [8] R. Planel, Propriétés optiques des semi-conducteurs et de leurs hétérostructures, Laboratoire de Microstructures et de Microélectronique, France (1998).
- [9] Chroastian Ngô, Hèlène Ngô, *Physique des semi-conducteurs*, 4<sup>ème</sup> édition, Paris (2012).
- [10] W. Ketir, Etude d'un Procédé de Dépollution de l'eau par Photo-réduction des Nitrates et des Métaux, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) -Algérie (Septembre 2007).
- [11] A. Benhaya, Résumé de cours M1 microélectronique, Physique des composants semi-conducteur 1, université de Batna (2001).
- [12] M. Benlembarek, Z. Aissou, Dégradation de l'ibuprofène par photocatalyse Etude analytique par HPLC, Université de science et de technologie HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H. B)-Algérie, (2017).
- [13] N. Helaili, Synthèse et caractérisation doxydes semi-conducteurs basés sur Cu : Applications aux énergies renouvelables université de science et de technologie HOUARI BOUMEDIEN (U.S.T.H. B)-Algérie (Mars 2014).
- [14] S. Boumaza, Elaboration de systèmes à base de fer et de cuivre Applications en réaction de conversion du gaz à l'eau et en photo-catalyse, université de science et de technologie HOUARI BOUMEDIEN (U.S.T.H. B)-Algérie (juillet 2012).
- [15] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod université, 7<sup>ème</sup> édition (1998).
- [16] A. Kezzim, Etude de la photo dégradation de l'Ibuprofène sur de nouveaux oxydes semi-

conducteurs, U.S.T.H.B (2017).

[17] B. Equer, La physique des détecteurs a semi-conducteurs, Laboratoire de physique corpusculaire, France.

[18] A. Chovet, P. Masson, cours de semi-conducteurs, École polytechniques, Marseille.

[19] N. Bouarissa, Optoelectronic properties of  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$  semiconducting alloys. *Materials Science and Engineering: B*, 86(1), 53-59, (2001).

[20] M. Haelterman, PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS II, Faculté des Sciences Appliquées, Université Libre de Bruxelles.

[21] F. Mechai, Thèse de doctorat, Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), Université Mouloud Mammeri, (2016).

[22] W.H. Bragg, The structure of the single group of crystal, *Nature*, Vol. 30, 305-315, (1915).

[23] S. Nishikawa, Structure of some crystals of the spinel group. *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*, 199-209, (1915).

[24] R. Raeisi, Shahraki, M. Ebrahimi n, S.A. Seyyed Ebrahimi, S.M. Masoudpanah, Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 3762–3765, (2012).

[25] K.E.Sickafus, J.M.Wills, N.W.Grimes, "Spinel compounds : structure and property relations", *J.Am.Ceram.Soc.*, 82 (12), 3279, (1999).

[26] J.-S. Kang, G. Kim, H. J. Lee, D. H. Kim, H. S. Kim, J. H. Shim, S. Lee, Hangil Lee, J.-Y. Kim, B. H. Kim, and B. I. Min, Soft x-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism study of the valence and spin states in spinel  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , *PHYSICAL REVIEW B* 77, 035121, (2008).

[27] N. Benameur, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge, Centre de Recherche et d'Etudes Européen de Saint-Gobain, (2009).

[28] I. Bashar, M. Obaidat, A. Borhan, Y. Haik, Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications, *International Journal of Molecular Sciences*, 21266-21305, (2013).

[29] S. Derradji, Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , Université Mohamed Kheider-Biskra, (2015).

[30] Barth, T. F. W., and Posnjak, E., *Z. Krist*, 82, 325 (1932).

[31] K. Bouferrache, Thèse de doctorat, Structures Electronique et Propriétés Magnétique des Oxydes Magnétiques, Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2021).

[32] A. Hadioui, Synthèse et Caractérisation structurale des ferrites spinels  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , U.S.T.H.B,

(2016).

[33] K. S. Ramakrishnan, Y. Subramanian and Y. Lee, An overview of AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- and A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>-structured negative electrodes for advanced Li-ion batteries, RSC Advances, (2016).

[34] E. Casbeer, Sharma, V. K., & Li, X. Z, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. Separation and Purification Technology, 87, 1-14, (2012).

[35] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, T. Ishihara, Preparation of p-type CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocathodes for producing hydrogen from water, J. Am. Chem. Soc. 132, 17343–17345, (2010).

[36] R. Dom, R. Subasri, K. Radha, P.H. Borse, Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Ca, Zn, mg) photocatalyst by microwave irradiation, Solid State Commun. 151,470–473, (2011).

[37] S. Boumaza, A. Boudjemaa, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari, Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub>, Appl. Energy 87, 2230–2236, (2010).

[38] S. Xu, W. Shangguan, J. Yuan, M. Chen, J. Shi, Preparations, photocatalytic properties of magnetically separable nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> supported on nickel ferrite, Appl. Catal., B 71 ,177–184, (2007).

[39] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, Characterization of new heterosystem CuFeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> application to visible-light induced hydrogen evolution, Int. J. Hydrogen Energy 33, 4274–4282, (2008).

[40] D. Guin, B. Baruwati., Manorama, S. V , A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A= Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 242(1-2), 26-31, (2005).

[41] M. Gibson, A., Hightower, J. W, Oxidative dehydrogenation of butenes over magnesium ferrite kinetic and mechanistic studies. Journal of Catalysis, 41(3), 420-430, (1976).

[42] E. Manova, T. Tsoncheva, D. Paneva, I. Mitov, K Tenchev, L. Petrov, Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. Applied Catalysis A: General, 277(1-2), 119-127, (2004).

[43] L. C. A. liveira, J. D. Fabris, R. R. V. A. Rios, W. N. Mussel, R. M. Lago, Fe<sub>3</sub>– xMnxO<sub>4</sub> catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. Applied Catalysis A: General, 259(2), 253-259, (2004).

[44] S. PalDey, S. Gedevarishvili, W. Zhang, F. Rasouli, Evaluation of a spinel based pigment system as a CO oxidation catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 56(3), 241-250, (2005).

[45] J. B. Silva, C. F. Diniz, R. M.. Lago, N. D. Mohallem, Catalytic properties of nanocomposites based on cobalt ferrites dispersed in sol–gel silica. Journal of non- crystalline solids, 348, 201-204, (2004).

[46] C. Xiong, Q. Chen, W. Lu, H. Gao, W. Lu, Z. Gao, Novel Fe-based complex oxide catalysts for

- hydroxylation of phenol. *Catalysis letters*, 69(3-4), 231-236 , (2000).
- [47] R. Spretz, S. G. Marchetti, M. A. Ulla, E. A. Lombardo , Fe/MgO formulations for the catalytic combustion of methane. *Journal of Catalysis*, 194(2), 167-174, (2000).
- [48] G. Poillerat, *J. Physique IV Colloque C1, supplément au Journal de Physique III, Volume 4,*( janvier 1994).
- [49] M. Trari, A. Bouguelia, Y. Bessekhoud. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells ;*90(2), 190, (2006).
- [50] M. Tursum , W. Bingshuai , J. Yan , Y. Haibiao , S. Xingtao , W. Xinping, N<sub>2</sub>O Decomposition Catalyzed by K<sup>+</sup> -doped Bi<sub>0.02</sub>Co, *Chem. Res. Chin. Univ* , 32(3), 418—422, (2016).
- [51] J. C. Lou, C. K . Chang, Completely treating heavy metal laboratory waste liquid by an improved ferrite process. *Separation and Purification Technology*, 57(3), 513-518, (2007).
- [52] C. Xiangfeng, J. Dongli, G. Yu, Z. Chenmou, Ethanol gas sensor based on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallines prepared by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120(1), 177-181 , (2006).
- [53] R. B. Kamble , V .L . Mathe, Nanocrystalline nickel ferrite thick film as an efficient gas sensor at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(1), 205-209, (2008).
- [54] R. A.Candeia, M. I. B. Bernardi, E. Longo , I. M. G. Santos, A. G. Souza, Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained by the polymeric precursor method. *Materials Letters*, 58(5), 569-572, (2004).
- [55] V. Jeseentharania, M. Georgeb, B. Jeyaraja, A. DayalanaandK. S. Nagarajaa, Synthesis of metal ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M=Co,Cu,Mg,Ni,Zn) nanoparticles as humidity sensor materials, *Journal of Experimental Nanoscience*, (358-370), (2013).
- [56] M. Mozaffari, M. EghbaliArani, J. Amighian, The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (3240–3244), (2010).
- [57] V. Blanco-Gutiérrez, MJ. Torralvo, R. Sáez-Puche, P. Bonville, Magnetic properties of solvothermally synthesized ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, *Journal of Physics, Conference Series* **200** , (2010).
- [58] S. Rahman, K. Nadeem, M. Anis-ur-Rehman, M. Mumtaz, S. Naeem, I. Letofsky-Papst, Structural and magnetic properties of ZnMg-ferrite nanoparticles prepared using the co-precipitation method, *Ceramics International* 39 ,5235–5239, (2013).
- [59] A.Navrotsky, O.J.Kleppa, "The thermodynamics of cation distribution in simple spinels", *J.Inorg.Nucl.*, 29, 2701, (1967).
- [60] B.Gillot, R.M.Benloucif, A.Rousset, "Electrical conductivity of zinc-iron ferrites in vacuum and in the presence of oxygen", *Phys.Stat.Sol. (a)*, 65 ,205, (1981).
- [61] C. M.Srivastava, S. N.Shringi, R. G.Srivastava, N. G.Nanadikar, "Magnetic ordering and domain-wall relaxation in zinc-ferrous ferrites", *Phys.Rev. B*, 14 (5) ,2032, (1976).



- [62] T. Kanzaki, "Mössbauer Spectroscopy studies on Zn-bearing ferrite", *J.Am.Ceram.Soc.*, 76 (6) ,1491, (1993).
- [63] M. R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K. A. Malini, S. Sindhu, "On the magnetic properties of ultra-fine zinc ferrites", *J.Magn.Magn.Mater.*, 189 ,83, (1998)
- [64] K.Tanaka, M. Makita, Y. Shimizugawa, K. Hirao, N. Soga, "Structure and high magnetization of rapidly quenched zinc ferrite", *J.Phys.Chem.Solids*, 59 (9) ,1611,(1998)
- [65] B. Gillot, F. Jemmali, "Dependence of electrical properties in iron-cobalt, iron-zinc ferrites near stoichiometry on firing temperature and atmosphere", *Phys.Stat.Sol. (a)*, 76 ,601, (1983).
- [66] H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, Structural evolution of ball-milled ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of Alloys and Compounds* 339 ,255–260, (2002).
- [67] M. A. Mousa, M. A. Ahmed, "Electrical conduction in  $\gamma$ -irradiated and unirradiated zinc- iron ferrites", *J.Mater.Sci.*, 23 ,3083, (1988).
- [68] A. HALIOUCHE, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>, UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA, (2014-2015)
- [69] E. Casbeer., V. K. Sharma, X. Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14 ,(2012).
- [70] S. Edilan , S. Lima,a Luelc , R. L. M. Costa,b Gabrielle , S. Sampaio,c Edipo , B. Oliveira,c Erandir , O. Silva,c Hélio, F. Nascimento,D. Ronaldo. Nascimento, d Karine O. R. Moura,e Moisés Bastos-Neto, E. Adonay . Loiola , M. José , Sasaki, Zinc Ferrite Nanoparticles via Coprecipitation Modified Method: Glycerol as Structure Directing and Stabilizing Agent, Brazil, 882-891, (2019).
- [71] R. Massart, "Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media," *IEEETrans. Magn.*, vol. 17, no. 2, pp. 1247–1248, (1981).
- [72] Y. Zhang, S. Andersson, M. Muhammed, Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 6(4), 325-337 , (1995)..
- [73] K. LaMer , R. Dinegar, "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *J. Am. Chem. ...*, vol. 72, no. 8, pp. 4847–4854, (1950).
- [74] M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Moltagh, *J. Nanostruct. Chem.* 4, 99, (2014).
- [75] M. Parashar , V. K. Shukla, R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, : (27 January 2020).
- [76] C. VIAZZI, Thèse, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l’application barrière thermique, L’UNIVERSITE DE TOULOUSE, (19 septembre 2007).

- [77] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel, Rescoll'Blog, (2009).
- [78] B. Baruwati, D.K. Kumar, S.V. Manorama, Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(2): p. 676-682, (2006).
- [79] F. SALLEM , Synthèses optimisées et caractérisations avancées de nanotubes de titanate et de leurs fonctionnalisations : vers l'élaboration de nanovecteurs de molécules thérapeutiques. Thèse de doctorat. Université El Manar, Tunis, (2017).
- [80] H. Menasra, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.95}(La_{1-z}Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra), (2015).
- [81] R. M'Nassri, Élaboration et Caractérisations physiques des manganites à effet magnetocalorique (Doctoral dissertation), (2013).
- [82] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [83] P.R. Gogate, A.B. Pandit A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551, (2004).
- [84] G. Mascolo, R. Ciannarella, L. Balest, A. Lopez, Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation, *J. Haz. Mat.*, 135, 1138-1145, (2008).
- [85] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Université Claude Bernard-Lyon I, (2012).
- [86] S. Chergui, R. Alloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07*, 163 – 170, Tlemcen (2007).
- [87] T. Oppenlander, Photochemical Purification of Water and Air. *Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH, 353– 368, (2003).
- [88] S. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par des procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton. Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlab, Blida, Algérie (2010).
- [89] S. HAKIMI, Dégradation photocatalytique de l'acétaminophène présent dans les effluents aqueux , (2019).
- [90] M. FEDAILAINE, La photocatalyse des eaux usées par électrochimie, Division Bioénergie et Environnement – CDER.
- [91] C. Minot, La catalyse, Texte de la 236e conférence de l'Université de tous les savoirs donnée, Paris, ( 23 août 2000).

- [92] S. Helali, Thèse, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation) , (2012).
- [93] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Ecole Centrale de Lyon, Catalysis Today 53 ,115–129, (1999).
- [94] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier , J. F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, Institut national de la recherche scientifique (Canada), Number 4, (2009).
- [95] B. Boutra, N. Güy, M. Özacar, M. Trari , Magnetically Separable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TA/ZnO Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Congo Red Under Visible Light, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2019).
- [96] A. B. N. Hadj Salah , M. Bouhelassa , S. Bekkouche, "Study of photocatalytic degradation of phenol," Desalination, vol. 166, pp. 347–354, (2004).
- [97] Vaida et Datye, Environnement pollution during chemical processing of synthetic fibres. Colourage 3-6, 14, (1982).
- [98] Tan et al. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk : Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials 154, 337-346, (2008)
- [99] Brown, Laboureur, The degradation of dyestuffs : part I.primary biodegradation under anaerobic conditions, Chemospher 12, 394-404, (1983).
- [100] R. Perrin, S. J. Pierre, Chimie industrielle, 2eme édition, France (1999).
- [101] E. Guivarech, Thèse de doctorat, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancé « Électro-Fenton ». Application a la minéralisation des colorants synthétiques. Université de Marne-la-Vallée, France, (2004).
- [102] F. Saidi, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Université Abou Bakr Belkaid, TLEMCEM, (2013).
- [103] E. Errias, Thèse doctorat Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, université de Strasbourg , (2011).
- [104] M. T. Yagub, T. K. Sen, Sh. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, Advances in Colloid and Interface Science 209, 172– 184, (2014).
- [105] S. Hammami, Thèse doctorat, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, université Paris- Est et Tunis El Manar, (2008).
- [106] S. Attouti, Thèse doctorat, ACTIVATION DE DEUX ALGUES MEDITERRANEENNES PAR

DIVERSES METHODES POUR L'ELIMINATION DE COLORANTS, (2013).

[107] Méthode Spectrométriques d'analyse et de caractérisation Diffraction X, pp 7-8, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

[108] X. OUDET, La loi de Bragg, le continu et le discontinu, Annales de la Fondation Louis de Broglie, Volume 38, no 1, 2013.

[109] Christophe BALLIF, Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, (1998).

[110] S. Benramache, B. Benhaoua, and F. Chabane, "Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films," Journal of Semiconductor, vol. 09, pp. 093001-1, (2012).

[111] A. Haliouche, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2015.

[112] Magamou Gueye, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3 aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Université de Lorraine, 2016. France

[113] A. Zegadi, Thèse de doctorat, Elaboration de spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à partir de nanopoudres Synthétisées, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, 17 Septembre 2019

[114] Djerada, N. Arab, L (2017). Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO<sub>2</sub>. Mémoire de Master. Université A. MIRA, Bejaïa.

[115] A. Bouazza, Synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type spinelle à base de fer application de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur la dégradation de l'ibuprofène par photo-catalyse, Université de Saad Dahleb 1, (2019).