

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



Université Saad Dahleb, Blida
USDB
Faculté des sciences
Département de Chimie



Mémoire de Fin d'Etude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

En chimie organique
THEME

Synthèse et Caractérisation D'un Photocatalyseur à base de Nickel Appliqués à la Photodégradation de Colorant Safranine

par : Bachir Hasna
Driouech Maroua

Soutenu le 03-07-2022

Devant le jury :

<i>M^{me} A.Bessi</i>	<i>Maitre de conférences</i>	<i>USDBlida1</i>	<i>Présidente</i>
<i>M^{me} A.Kezim</i>	<i>Maitre de conférences</i>	<i>USDBlida1</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M^{me} N.Yahi</i>	<i>Maitre de conférences</i>	<i>USDBlida1</i>	<i>Rapporteur</i>

Remerciements

On remercie tout d'abord le bon dieu, qui nous adonné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire est réalisé au sein du laboratoire de chimie pavions 05 à l'Université Saad Dahlab Blida 1. Je tiens à remercier vivement ma promotrice Mme **YAHY Nora** Maître de Conférences à l'université de Blida 1 pour son aide scientifique, ses conseils et aussi pour ses encouragements tout au long de ce mémoire.

On tient à remercier tous les membres du Jury Mme **BESSI Assia** et Mme **KEZZIM Aminad** d'avoir accepté de juger notre travail.

Un remerciement tout particulier s'adresse à nos amies de la promotion de chimie des matériaux pour leur soutien moral.

A toutes les personnes qui nous ont aidés à réaliser ce travail, un grand merci à vous.

Dédicace

Je dédie cet humble travail à Mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leurs aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs sacrifices.

A mon frère Mohamed et à mes sœurs Meriem et Fatima et ses filles Sara et Yasmin que dieu les protège.

A mes amies qui sont toujours avec moi : Nihad. Hayat, Meriem je leur Souhaite une vie pleine de joie et de bonheur.

A ma promotrice Mme Yahi Nora.

A Ma binôme Maroua.

A tous les membres de ma famille.

A tous ceux qui me sont chers.

Bachir Hasna

Dédicace

A mes très chers parents qui m'ont soutenue pendant toute la période de mon travail.

A ma mère qui a été à mes côtés dans toutes les circonstances de ma vie

A mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis aujourd'hui.

A mes adorables sœurs Nassima et ses enfants Farah, Maram Mohamed et Khadîdja et ses enfants serine, Yasmine, Yassine et Imine et son enfant Abdessamie.

A ma grande mère et mon grand père , que dieu prolonge leur vie

A mes chers oncles et tantes.

A ma promotrice et ma binome Hasna.

A toutes mes amies et mon enseignant et à tous ceux qui me sont chers.

Driouech Maroua

Résumé :

Les rejets chargés en colorants déversés dans l'environnement par diverses industries nécessitent un traitement efficace. Ces colorants engendrent plusieurs effets tant sur la nature que sur la santé humaine. Les industries textiles libèrent une énorme quantité d'eaux usées contenant des colorants toxiques, cancérigènes. Face à cette problématique, nous proposons un traitement utilisant des nanoparticules. La dégradation du colorant Safranine qui a fait l'objet de cette étude a été menée sous systèmes de traitement. En présence du spinelle nanométrique $NiAl_2O_4$ synthétisé par auto combustion, calcinée à 900 C et caractérisée par analyse DRX, MEB et IR. Le procédé photocatalytique hétérogène nous a permis d'obtenir une dégradation totale du colorant cationique safranine par l'intervention des rayons visibles provenant de la lampe visible (200w) dans les conditions suivants (pH =12, $C_0= 8ppm$ T=25 C et de $m=0.04g$). l'interaction Safranine –spinelle $NiAl_2O_4$ suit le modèle cinétique de langmuir-hinshelwood ,modèle appliqué en photocatalyse en phase hétérogène.

Abstract:

Discharges laden with dyes discharged into the environment by various industries require effective treatment. These dyes have several effects both on nature and on human health .textile industries release a huge amount of wastewater containing toxic, carcinogenic dyes.faced with this problem, we propose a treatment using nanoparticules. The degradation of the dye Safranin which was the subject of this study was carried out under several treatment systems. In the presence of the nanometric spinel $NiAl_2O_4$, synthesized by self –combustion, calcined at 900C and characterized by XRD, SEM and IR analysis .the heterogeneous photocatalytic process allowed us to obtain a total degradation of the cationic dye safranin by the intervention of visible rays coming from the visible lumpfish (200w) under the following conditions (pH=12, $C_0=8$ ppm, T= 25C and $m=0.04g$). .the Safranine –spinal $NiAl_2O_4$ interaction follows the Langmuir-hinshelwood kinetic model, a model applied in heterogeneous phase photocatalysis

المخلص

تتطلب التصريفات المحملة بالأصبغ التي يتم تفريغها في البيئة من خلال الصناعات المختلفة معالجة فعالة. هذه الأصبغ لها تأثيرات عديدة على كل من الطبيعة وصحة الإنسان. تطلق صناعات النسيج كمية هائلة من المياه العادمة التي تحتوي على أصباغ سامة ومسرطنة. في مواجهة هذه المشكلة ، نقتراح علاجًا باستخدام الجسيمات النانوية. تم تحليل صبغة السفرانين موضوع هذه الدراسة تحت عدة أنظمة معالجة. في وجود الإسبينيل النانوي $NiAl_2O_4$ المركب عن طريق الاحتراق الذاتي ، المكلس عند 900 درجة مئوية ويتميز بتحليل XRD و SEM و IR. سمحت لنا عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة بالحصول على تدهور كامل للصبغة الكاتيونية Safranin من خلال تدخل الأشعة المرئية من الأسماك المقطوعة المرئية (200 واط) في ظل الظروف التالية (pH = 12 ، $C_0 = 8ppm$ T = 25 C و $m = 0.04g$). يتبع تفاعل Safranin-spinel $NiAl_2O_4$ النموذج الحركي لـ langmuir-hinshelwood ، وهو نموذج مطبق في التحفيز الضوئي غير المتجانس.

Sommaire

Remerciements

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale.....I

**CHAPITRE 1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

1	Généralité sur les colorants.....	3
1.1	Définition et structure :.....	3
1.2	Classification des colorants :	3
1.2.1	Colorant naturels :	4
1.2.2	Colorant synthétique :.....	4
1.2.3	Classification chimique :	5
1.2.4	Classification tinctoriale	7
1.3	Utilisation et application des colorants :	8
1.4	Les colorant et leur dégradation ;.....	8
1.5	L'effet des colorant sur la nature	8
1.6	Les procédés d'élimination des colorants :	9
1.6.1	Traitement biologique :.....	9
1.6.2	Méthodes physiques	9
1.6.3	Méthodes chimiques	9
1.7	Dégradation des colorants par photocatalyse	10
1.8	Les spinelle.....	10
1.8.1	La structure des spinelle	10
1.8.2	Les propriétés des spinelles massique.....	11
1.9	Le Safranine :	14
1.10	La photocatalyse :.....	14
1.10.1	Principe de la photocatalyse	15
1.10.2	Facteurs influençant la phot catalyse hétérogène :	16
1.10.3	Avantages de la phot catalyse :.....	17
1.10.4	Inconvénients de la phot catalyse.....	17

Chapitre 02

Synthèse et caractérisation

2.1 Préparation de photocatalyseur NiAl_2O_4	21
2.1.1 Le choix de méthode auto-combustion :	21
2.2 Les produits utilisés	21
2.3 Mode de préparation :.....	22
2.3.1 La préparation de NiAl_2O_4	22
2.4 Le colorant ciblé.....	24
2.4.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage :	24
2.4.1.1 Préparation de la solution mère :	24
2.4.1.2 Réalisation la courbe d'étalonnage :	24
2.5 Le dispositif expérimental visible.....	25
2.6 Le test de PH point zéro.....	25
2.7 Diffraction de rayons X (DRX) sur poudre	25
2.8 La microscopie électronique à balayage (MEB) :	25
2.9 Spectroscopie infrarouge	14

Chapitre 03 : Résultats et discussions

3 .A Caractérisations physicochimiques des catalyseurs :	31
3. A .1 Analyse des photocatalyseurs par DRX	31
3.A.2 Analyse des photocatalyseurs par (IR)	32
3 .A. 3 Analyse des photocatalyseurs par MEB	32
3. B Photodégradation du Safranine par rayon visible (lampe)	33
3. B.1 Effet du PH sur la dégradation du Safranine	33
3.B .2 Effet de la concentration initiale sur la dégradation de Safranine	36
3.B .3 Effet de la masse de NiAl_2O_4 sur la photodégradation de Safranine	37
3.B.4 Etude cinétique de la photodégradation de Safranine	9
3.C Conclusion	10
Conclusion General	11

Liste des figures

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Figure 1.1 Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types anthraquinones	3
Figure 1.2 : Colorant naturelle	4
Figure 1.3 : Colorant syntétique	4
Figure 1.4 : La structure des colorants azoïque	5
Figure 1.5 : la structure des colorant anthraquinoniques	7
Figure 1.6 : La structure des colorants indigoides	6
Figure 1.7 : La structure des colorantes xanthines	6
Figure 1.8 : La structure du colorant nitres et nitrosés.	6
Figure 1.9 : La structure des colorants phtalocyanine	7
Figure 1.10: Structure des spinelles	11
Figure 1.11 : Structure électronique des solides.	11
Figure 1.12: Representation des trois types des materiaux selon la largeur du gap	12
Figure 1.13 ; le principale de la photocatalyse	17
Figure 1.14: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique	17

Chapitre 02 : synthèse et caractérisation

Figure 2.1 : Le mélange de nitrates	3
Figure 2.2 : La formation de gel	4
Figure 2.3 : Auto combustion	22
Figure 2.4 : Synthèse des photocatalyseur par d'auto combustion	23
Figure 2.5 : Poudre de Ni_2O_4 avant calcination	6
Figure 2.6 : Poudre de $NiAl_2O_4$ Après calcinations	7
Figure 2.7 : Solution mère de colorant.	24
Figure 2.8 : Montage d'expérience	25
Figure 2.9 : Teste de P_{PZC}	26
Figure 2.10 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg sur une famille de plans hkl.	26
Figure 2.11 : Schéma de Microscope électronique à balayage	26

Chapitre 03 : résultats et Discussion

Figure 3.1 : Diffractogramme de $NiAl_2O_4$	31
Figure 3.2 : Spectre IR de $NiAl_2O_4$	32
Figure 3.3 : Analyse MEB	32
Figure 3.4 : Courbe d'étalonnage	6
Figure 3.5 : Dégradation photocatalytique du Safranine sur le $NiAl_2O_4$ à différentes valeurs de pH à $T=25C^\circ$	34
Figure 3.6 : Dégradation photocatalytique du Safranine sur $NiAl_2O_4$ avec $pH=12$, $m=0.04$, [8ppm] et $T=25C^\circ$	35
Figure 3.7 : Le graphe de p_{PZC}	36
Figure 3.8 : Dégradation photocatalytique du Safranine sur $NiAl_2O_4$ avec différentes concentrations (8.15 et 25ppm) avec $pH=12$ et $m=0.04$ à $T=25C^\circ$	8

Figure 3.9 : Dégradation photocatalytique du Safranine sur NiAl_2O_4 avec different masse $\text{pH}=12$, $[8\text{ppm}]$ et $T=25\text{C}^\circ$	37
Figure 3.10 : Cinétique de dégradation photocatalytique du safranine par NiAl_2O_4 avec : $m=0.04$, $\text{pH}=12$ et $[8\text{ppm}]$ et $T=25\text{C}^\circ$	39
Figure3.11 : $\text{Ln}C_0/C(C_0=15\text{ppm})$	11
Figure3.12 : $\text{Ln}C_0/C8\text{ppm}(C_0=8\text{ppm})$	11
Figure3.13 : $\text{Ln}C_0/C(C_0=25\text{ppm})$	11

Liste des tableaux

Chapitre1 : Etude Bibliographique

Tableau 1-1 :Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	3
Tableau 1-2 :Caractéristiques du safranine	14
Tableau 1-3 :Présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photo catalytique.....	20

Chapitre 02 : Synthèse et Caractérisation

Tableau 2. 1 : Produits utilisés.	21
Tableau 2.2 : Absorption de la courbe d'étalonne	4

Chapitre 03 : Résulta et Discussion

Tableau 3 1 :Le paramètre de la maille (\AA), la taille moyenne des cristallites (nm), la surface spécifique (g/m^2) des nanoparticules de NiAl_2O_4	31
Tableau 3 2 :Le rendement de la dégradation du safranine à différents pH a $t=90\text{min}$	34
Tableau 3 3 : Effet de la concentration initiales du Safranine sur les rendements final de la réaction de dégradation	36
Tableau 3 4 : Variation des rendements finaux en fonction de la masse de la photodégradation du Safranine sue NiAl_2O_4 à $\text{pH}=12$, $C_0= 8\text{ppm}$, $m= (0.01 ,0.02 \text{ et } 0.04\text{g})$ $T=25\text{C}^\circ$	37
Tableau 3.5 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation du safranine avec différents concentration initiales.	39

Liste d'abréviations

POA :procédée oxydation avancée

BV : la bond de valence.

BC : la band de conduction

E : énergie

E_v : électron volte

E_g : énergie de gap

H⁺ : les lacunes électronique

PIT : point isoélectrique.

PH_{PZC} : PH point charge zero.

At : auto combustion.

DrX : diffraction rayons X

IR : infrarouge.

MEB : Microscope électronique à balayage

Ni : nickel

Al : aluminière.

Kapp : concentration en solution du colorant (mg/L)

S :La surface spécifique

e⁻ :électron

M : Masse molaire

tr : Temps de réaction (mn)

θ : Angle de Bragg

θ : Angle de Bragg

Å :Angström

C :Celsius

cm : Centimètre

D : Dimension

h : Heure

g : Gramme

m : Mètre

ml : Millilitre

mn : Minute

nm : Nanomètre

um : Micromètre

ρ_{exp} :Masse volumique expérimentale.

(°) : Degré

% : Pourcentage

Introduction générale

Introduction

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont utilisés dans divers secteurs (cosmétique, produits alimentaire, les industries textiles, pharmaceutique) grâce à leur stabilité chimique et leur facilité de synthèse.

Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Les rejets de l'industrie du cosmétique et pharmaceutique sont parmi les effluents toxiques qui constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. Certains de ces colorants sont transformés en intermédiaires qui provoquent des effets nocifs sur la vie aquatique même à très faible concentration. Ces polluants peuvent subir des décolorations anaérobies qui sont cancérigènes dans la nature, susceptibles de provoquer des problèmes d'allergies [1]. De nombreux procédés de traitement chimiques ou encore physiques sont en application pour but d'éliminer ces polluants. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. Parmi les traitements les plus efficaces, nous suggérons le procédé de photocatalyse hétérogène utilisant des semi-conducteurs et des spinelles en particulier dans la photo dégradation des colorants [2-8].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de la photodégradation de colorant Safranine en présence de photocatalyseur NiAl_2O_4 préparé par autocombustion et l'optimisation des meilleures conditions pour son dégradation par des rayons visibles.

Le présent manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants et leurs classifications, les propriétés des photocatalyseurs de type spinelle et leur utilisation en photocatalyse.

Le second chapitre présente les étapes de synthèse de notre photocatalyseur NiAl_2O_4 et les principes des différentes analyses physico-chimiques réalisées (DRX, MEB et IR), ainsi que le matériel utilisé pour les tests photocatalytiques.

Le dernier chapitre reporte les résultats expérimentaux et leurs discussions.

Enfin nous terminons par une conclusion générale

Chapitre 1 : *Etude*

Bibliographique

1 Généralité sur les colorants :

1.1 Définition et structure :

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps qui sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Les matières colorantes sont des composés qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. Ces groupes comportent généralement des hétéroatomes (N, O..).

la molécule colorante étant le chromogène (Figure 1.1). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau (1.1.1).

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

Les groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (Figure 1.1).

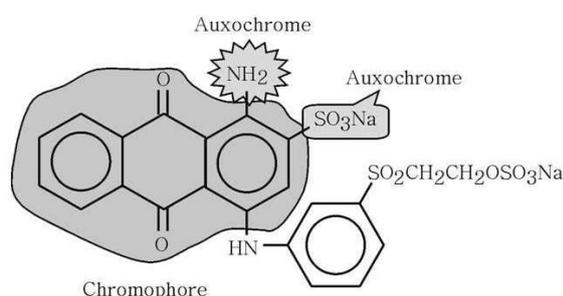


Figure 1.1 : Exemple des groupes chromophores et autochromes des colorants de types anthraquinones.

1.2 Classification des colorants :

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plus part des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs.

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels (Curcuma, Betterave), alors que l'on compte des milliers de colorant synthétique.

1.2.1 Colorant naturels :

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.(figure1.2)



Figure 1.2 : Colorant naturelle

1.2.2 Colorant synthétique :

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèse sont communément appelés colorants de goudron de houille.

A partir de ces matières premières les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes hydrogènes du produits de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.(figure1.3)



Figure 1.3 : Colorant synthétique

La classification des colorant est basée sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (papier, cuir, textiles, matières plastiques..) [10].

1.2.3 Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

1.2.3.1 Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo[11](figure 1.4).

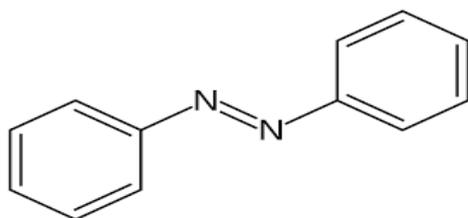


Figure 1.4 : La structure des colorants Azoïque

1.2.3.2 Les colorants Anthraquinoniques

Ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.(figure 1.5)

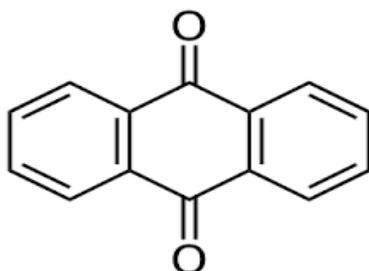


Figure 1.5 : La structure des colorant anthraquinoniques [12]

1.2.3.3 Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales.(figure 1.6)

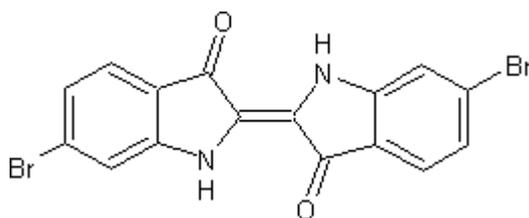


Figure 1.6 : La structure des colorants indigoïdes [12]

1.2.3.4 Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [13](figure1.7).

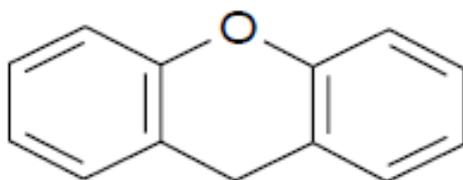


Figure 1.7 : La structure des colorantes xanthines

1.2.3.5 Les colorants nitrés et nitrosé :

Ces colorants forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé) [14]. (Figure1.8)

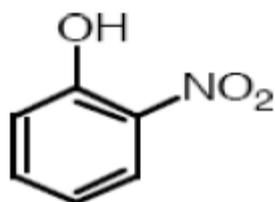


Figure1.8 : La structure du colorant nitres et nitrosés.

1.2.3.6 Les colorants phtalocyanine :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (figure1.9)

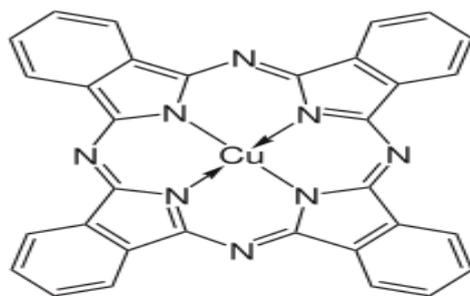


Figure 1.9 : La structure des colorants phtalocyanine[14]

1.2.4 Classification tinctoriale :

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

1.2.4.1 Colorants acides (anioniques) :

Un colorant acide possède un à quatre groupes sulfonates. Ceci n'implique pas forcément le caractère acide ou basique de la solution colorante. Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium.

1.2.4.2 Colorants directs ou substantifs :

Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène [16].

1.2.4.3 Colorants de cuve :

Ces colorants sont insolubles dans l'eau, largement utilisés pour les fibres de cellulose (pure ou en mélange) et donnant des colorations stables, via une technique astucieuse : les fibres sont trempées dans des cuves contenant un produit soluble, généralement incolore.

1.2.4.4 Colorants cationiques :

Comme leur nom l'indique, ils se présentent sous la forme d'un cation responsable de la couleur. En milieu alcalin, plusieurs de ces cations peuvent se convertir en base insolubles dans l'eau. Le centre de charge positive est un atome d'azote et plus rarement d'oxygène, de soufre ou de phosphore ; la charge pouvant de plus, être délocalisée [17].

1.2.4.5 Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [18].

1.3 Utilisation et application des colorants :

Les colorants sont des substances chimiques qui sont utilisés pour produire et préparer des matériaux durables sur les surfaces des matériaux. Son industrie constitue un grand marché économique ; il existe de nombreux produits industriels pouvant être colorés [19] :

- ✚ Dans l'industrie des matières plastiques (pigment)
- ✚ Dans l'industrie du bâtiment : peinture (pigment), matières de construction, céramiques..
- ✚ Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du textiles a usage médicale...).
- ✚ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- ✚ Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- ✚ Dans l'imprimerie (encres, papier).
- ✚ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

1.4 Les colorant et leur dégradation :

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs paramètre de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo Sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme. Cet effet cancérigène est dû Principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiques tous liposolubles [20].

1.5 L'effet des colorant sur la nature

Les colorants synthétiques génèrent des sous produits nocifs lorsque ces rejets sont rejetés directement dans le milieu naturel sans traitement spécifique des composants toxiques [21].

De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques..) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [22].

1.6 Les procédés d'élimination des colorants :

Les colorants de nature organique sont largement utilisés dans les industries alimentaires, cosmétiques.

Il constitue l'un des principaux groupes de polluants dans les eaux usées. Il est donc très important de protéger l'environnement de ces polluants, et dans ce cadre différentes méthodes ont été utilisées pour l'élimination de la couleur des effluents textiles telles que :

1.6.1 Traitement biologique :

la présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes [23] :

- Traitement en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène.
- Traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

1.6.2 Méthodes physiques :

Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [24].

Filtration sur membrane :

C'est une filtration où on utilise une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est bien défini, d'une manière que tous les polluants ayant des diamètres supérieurs seront retenus. Dans ce procédé, on distingue : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration ou encore l'osmose inverse. En ce qui concerne le traitement des bains de teinture [25].

1.6.3 Méthodes chimiques :

Procédés d'oxydation classique :

Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier l'état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en utilisant des oxydants plus puissants tel que l'ozone. Ces procédés sont certes, efficaces, mais ils présentent également des inconvénients :

Les molécules se décomposent partiellement.

Les composés finaux peuvent être plus toxiques que le polluant parent [26].

✚ Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Les procédés d'oxydations avancées (POA) regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [27].

Pour une dégradation totale de colorant on prend comme traitement le phénomène de la photocatalyse. Ce dernier est efficace pour l'élimination de ces composés organiques solubles. Ce traitement se fait en présence d'un photocatalyseur qui joue le rôle d'un semi-conducteur qui va dégrader le colorant. Parmi ces catalyseurs on trouve le ZnO , LaZnO_3 , TiO_2 [28]

1.7 Dégradation des colorants par photocatalyse :

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse de polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape de la catalyse hétérogène [28].

Les processus photocatalytiques sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des colorants. Récemment, les chercheurs se sont préoccupés des catalyseurs oxydes de types spinelles. NiAl_2O_4 a montré une activité photocatalytique importante vis-à-vis de la dégradation de colorant Rose Bengéle [29].

1.8 Les Spinelles :

Les spinelles possèdent une structure cristalline d'oxydes mixtes de formule générale $\text{A}^{2+} \text{B}^{3+}_2 \text{O}_4$ (A et B représentant des cations métalliques). Les ions oxygènes étant beaucoup plus gros que les ions métalliques, les spinelles massiques Aluminates MAl_2O_4 (M=Ni, Zn, Co ou Mg) suscitent grand intérêt pour les chercheurs à cause de leurs propriétés mécaniques et magnétiques, ainsi qu'à leur grande stabilité thermique, leur hydrophobie et leur faible acidité de surface [30]. Il existe deux types de spinelle, massique et supportée, la spinelle supportée est une spinelle massique supportée sur un ou plusieurs oxydes (Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 ,... etc.). **Dans ce mémoire on s'intéresse à la spinelle massique NiAl_2O_4 .**

1.8.1 La structure des spinelles massiques :

Le spinelle est un minéral d'oxyde ternaire de formule générale AB_2O_4 (comme l'Aluminate de Nickel NiAl_2O_4). Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O_2^- forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques

seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B (Figure I.1). La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 .

La formule d'un oxyde spinelle s'écrit de la façon suivante :



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

- Pour un spinelle normal : $\lambda=0$, tous les cations A occupent uniquement les sites

Tétraédrique. $[A^{2+}]_t[B^{3+}]_o[O^{2-}]_4$ CFC

- Pour un spinelle mixte : $0 \leq \lambda \leq 0.5$, le spinelle est statistiquement désordonné.
- Pour un spinelle inverse : $\lambda=0.5$, la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques [31](figure 1.10).

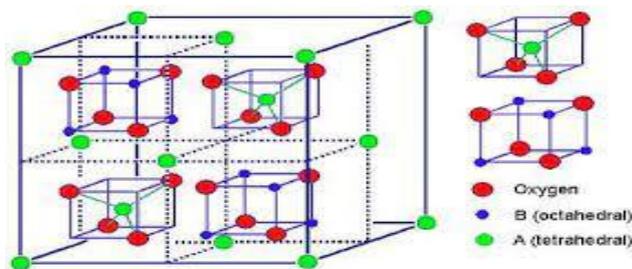


Figure 1.10: Structure des spinelles.

1.8.2 Les propriétés des spinelles massiques :

1.8.2.1 Les propriétés optoélectroniques :

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, isolant...). Leurs diagrammes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires pleines (principalement les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et de la bande de la conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique) [32].

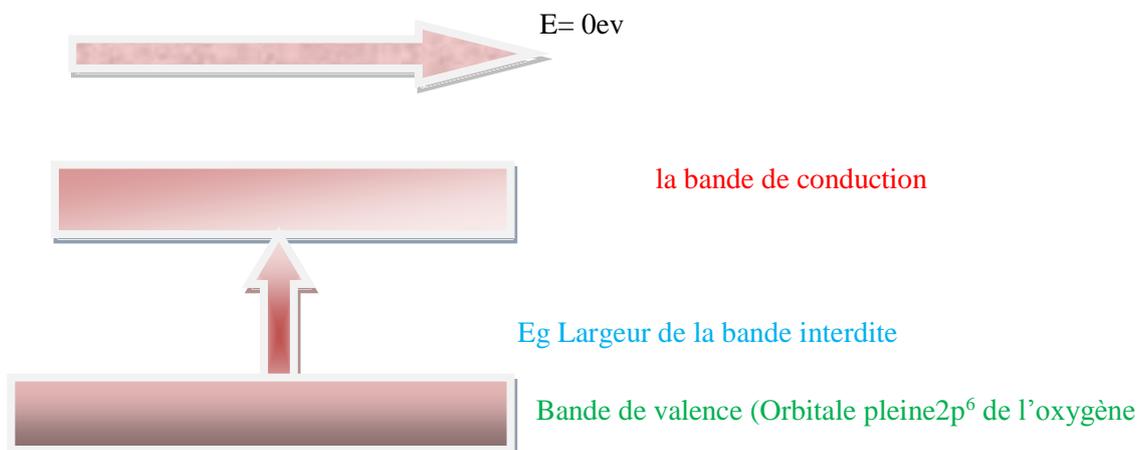


Figure 1.11 : Structure électronique des solides.

De façon générale, la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est due premièrement à la présence d'électrons dans la bande de conduction, secondement aux trous que le départ de ces électrons a créés dans la bande de valence. L'importance de cette conduction dépend très fortement de la largeur de la bande interdite. Seule la valeur de cette largeur distingue un semi-conducteur d'un isolant (Figure 1.11) :

- Pour les *isolants* la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap (bande interdite) de l'ordre de 6 eV, cette valeur est trop élevée pour que les électrons puissent passer dans la bande de conduction.
- Pour les *semi-conducteurs* la structure des bandes et en particulier la largeur de la bande interdite dépend autant de la structure cristalline que de la nature des atomes. Ils sont caractérisés par un gap compris entre 0.5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV.
- Par contre pour les *conducteurs*, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le solide. La conductivité est assurée [33].

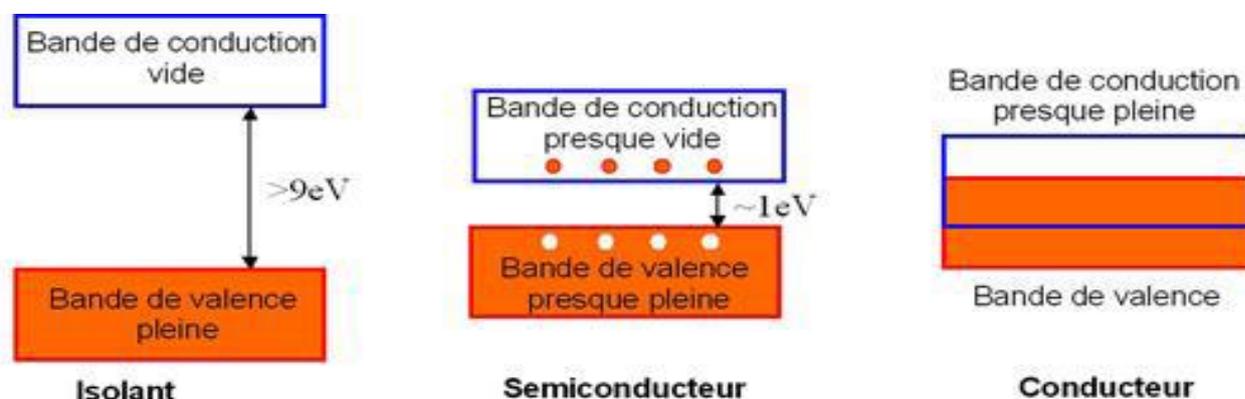


Figure 1.12: Représentation des trois types des matériaux selon la largeur du gap.

1.8.2.2 Les propriétés photo catalytiques :

Les photocatalyseurs à base d'oxydes utilisent les porteurs générés après absorption de lumière pour former des molécules très réactives (la plupart du temps des radicaux libres) qui vont dégrader les contaminants. Les oxydes de type spinelle à faibles gap ($E_g < 3\text{eV}$) sont utilisés pour diverses applications photocatalytiques comprenant l'élimination des contaminants de l'eau et de l'air, le contrôle des odeurs, etc... En effet, ces oxydes à faibles gap possèdent également une activité accrue due aux sites catalytiques disponibles à la surface liée à leurs structures cristallines. Parmi eux, les ferrites (spinelles constitués en majorité de fer) possèdent des propriétés photocatalytiques importantes pour de nombreux procédés industriels, notamment la déshydrogénation oxydante des hydrocarbures, la décomposition des alcools et du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation des composés organiques

volatils tels que le CO et le méthane, l'hydroxylation du phénol, ou encore les réactions d'alkylation [34].

1.8.2.3 Les propriétés catalytiques :

Les propriétés catalytiques des oxydes dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence. Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la structure. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et /ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'une autre espèce de l'acte catalytique approprié [35].

1.8.2.4 Les propriétés électriques :

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des bandes et la théorie des électrons localisés [36].

1.8.2.5 Les propriétés fondamentales du catalyseur :

La qualité d'un catalyseur est définie par trois propriétés fondamentales : l'activité, la stabilité et la sélectivité.

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Elle s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps. **La sélectivité** est définie comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

Enfin **la stabilité**, c'est-à-dire la durée de vie du catalyseur qui détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau [37].

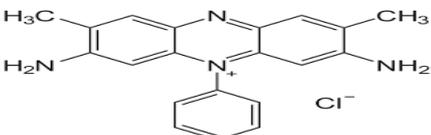
Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent dans certains cas du support utilisé : parmi ces propriétés on peut citer :

- ✚ La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution et volume des pores),
- ✚ Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur) [38].
- ✚ La morphologie (forme et dimension des grains).
- ✚ La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté).

1.9 Le Safranine :

La **Safranine** est un colorant rose utilisé dans la coloration de Gram est un aromatique hétérocyclique cationique de formule globale $C_{20}H_{19}ClN_4$. A l'état solide on le trouve sous forme de poudre noir foncé, inodore, En contact de l'eau il donne une couleur rose à la solution. Il fait partie du groupe de la condensation de la β -naphetaquinone avec la phenylorthophenylenadimine. La safranine possède le groupement NH_2 de la position para donne grande influence sur le caractère chimique et physique de colorant. Ce colorant est largement utilisé dans le domaine chimique, biologique, médical, utilisé en histologie et en cytologie, c'est aussi un indicateur d'oxydoréduction utilisé en chimie analytique.[38]

Tableau 1.2 : Caractéristiques du Safranine.

Propriété	
Formule brute	$C_{20}H_{19}ClN_4$
Structure chimique	
Solubilité dans l'eau	50g/l
Le nom selon IUPAC	3,7-DIAMINO-2,8-DIMETHYL-5-PHENYL PHENAZINIUM CHLORIDE
Le nom commercial	La safranine ou bien mauvéine A
La masse molaire	350.85g/mol
λ_{max}	519 nm
Famille	Colorant cationique

1.10 La photocatalyse :

La photocatalyse 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. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [39]

1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.

- 2 - Adsorption d'au moins d'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.

1.10.1 Principe de la photocatalyse :

Le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction se fait par irradiation avec une énergie lumineuse égale ou supérieure à la bande interdite (gap) de semi-conducteur. La promotion d'un électron (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction entraîne la création de deux espèces très réactives, un électron (e^-) dans la bande de conduction et un trou (h^+) dans la bande de valence d'où la notion de paire électron/trou (e^-/h^+). Ces paires e^-/h^+ peuvent être migrées vers la surface du matériau (catalyseur) où des espèces de la phase liquide peuvent être adsorbées. Suivant les potentiels d'oxydoréduction, les électrons photo-générés peuvent être transférés vers des accepteurs d'électrons tels-que l'eau, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électrons. Toutefois, une seule partie de ces couples (électrons/trous) sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants par la formation des radicaux libres. Une majeure partie de ces espèces se recombinent, en libérant leurs énergies sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons)

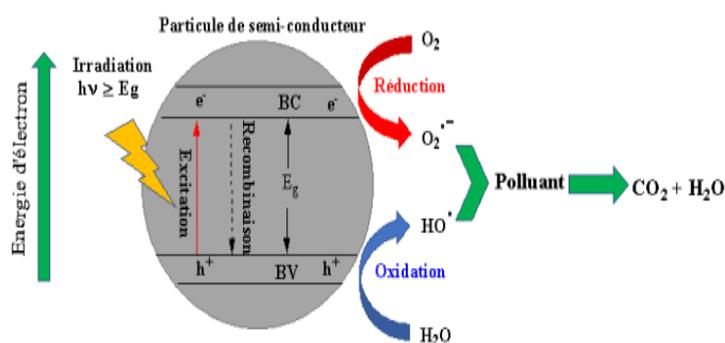


Figure 1.13; le principale de la photocatalyse .

Tableau 1.3 : Présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et au dessus du tableau la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photo catalytique.

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
Cds	2.5	496
Cdse	1.7	729
GaAs	1.4	886
Gap	2.3	539
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	3.4
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.8	443
Zno	3.2	387
Zns	3.7	335

1.10.2 Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène :

1.10.2.1 Influence de la concentration en catalyseur :

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la Géométrie de la photo réacteur. Hermann [40] n'a reporté que la vitesse initiale de dégradation D'une grande variété de matières organiques, en utilisant une photo réacteur statique ou Dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible Concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur.

1.10.2.2 Influence du pH :

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le Ph pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle point de zéro Charge Ph_{PZC} ou point isoélectrique (PIE). Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisé ou défavorisée. Guillard et al. ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), Bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de TiO₂. Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO₂. Contrairement, la charge négative d'OG a empêché son adsorption à pH basique. Une autre étude menée par Noria et al. [41] a montré une meilleure oxydation photocatalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre.

1.10.2.3 Influence du flux lumineux :

Plusieurs auteurs [40] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du

processus catalytique.

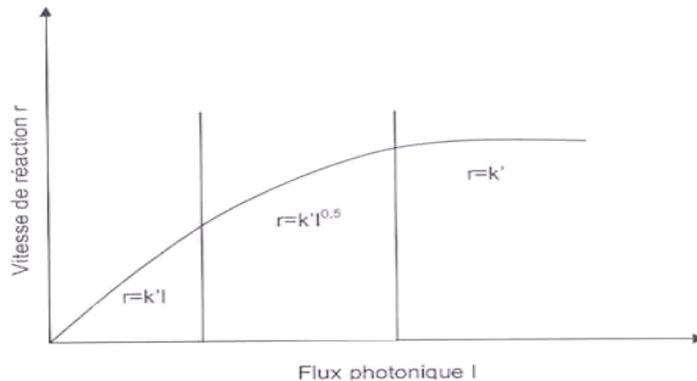


Figure 1.13: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo catalytique [40]

1.10.2.4 Influence de la température :

Le système photo catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80° , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

1.10.2.5 Influence de l'oxygène dissous :

L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O_2 . Il augmente alors la cinétique de dégradation d'un composé chimique.

1.10.3 Avantages de la photocatalyse :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective
- ✓ Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluant
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

1.10.4 Inconvénients de la photocatalyse :

Comme toute technique, la photo catalyse est limitée par :

- Limitation par le transfert de masse
- Récupération nécessaire de la photo catalyseur après réaction ;
- Colmatage des filtres ;

- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée ;
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique.

Chapitre 2:



Synthèse et Caractérisation



Chapitre 2 : Synthèse et Caractérisation

Ce chapitre décrit la synthèse d'un photocatalyseur de type spinelle NiAl_2O_4 par la méthode d'auto-combustion, le matériel utilisés pour cette synthèse, ainsi que les différentes techniques de caractérisation physicochimiques effectués à savoir la diffraction des rayons-X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge IR.

2.1-Préparation de photocatalyseurs NiAl_2O_4 :

2.1.1 Le choix de méthode auto-combustion :

Cette méthode repose sur les propriétés explosives de certain composé chimique tel que l'urée, le nitrate d'ammonium, la glycine ou un surfactant [42]. La synthèse de photocatalyseur par cette méthode est basée sur la réaction de combustion entre un combustible (glycine) et un comburant (nitrates et l'oxygène de l'air).

L'auto-combustion est l'une des méthodes les plus pratique et efficace [43], elle présente plusieurs avantages[44] :

- Meilleur contrôle de la stœchiométrie.
- Taille cristalline des poudres à base d'oxydes est invariablement de l'ordre du nanomètre.
- Possibilité d'obtention d'oxydes multi composants monophasés et de grande surface spécifique.

2.2: Les produitsutilisés :

Les caractéristiques liées à l'ensemble des réactifs sont données dans le Tableau 2.1.

Tableau 2. 1 : Produits utilisés.

Produit	Formule	Fournisseur	Pureté %
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Marck	99.8
Nitrate d aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Marck	99.8
Tween 80	$\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$	Cemo	99.9
Glycine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Marck	99.7

2.3. Mode de préparation :**2.3.1 La préparation de NiAl_2O_4**

NiAl_2O_4 a été préparé par la méthode d'auto-combustion. Ce dernier consiste à faire dissoudre des masses adéquates des nitrates de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrates de aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans un volume approprié d'eau distillé sous agitation

- Le précurseur nitrates de nickel dissoudre dans 10 ml d'eau distillée.
- Le précurseur nitrate d'aluminium dissous dans 15 ml d'eau distillée.
- Le mélange des deux solutions soumit à une agitation constante (200tr/mn) pendant 10mn.
- 10 ml de surfactant de tween 80 ajouté puis on ajoute $m=1.91\text{g}$ de glycine
- L'ensemble est chauffé à 80°C et agiter pendant 5h jusqu'à formation de gel
- Le gel formé a température est chauffé brusquement jusqu'à 280°C , notre gel entre dans la phase d'ébullition puis s'enflamme spontanément. (Figure 2.1).

La poudre obtenue calcinée à 900°C pendant 5h avec une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{mn}$.

La quantité de chaque précurseur est calculée de façon à ce que le solide finale aient une masse de 5g .



Figure2.1 : le mélange des nitrates



Figure2.2 : la formation de gel



Figure2.3 : auto combustions

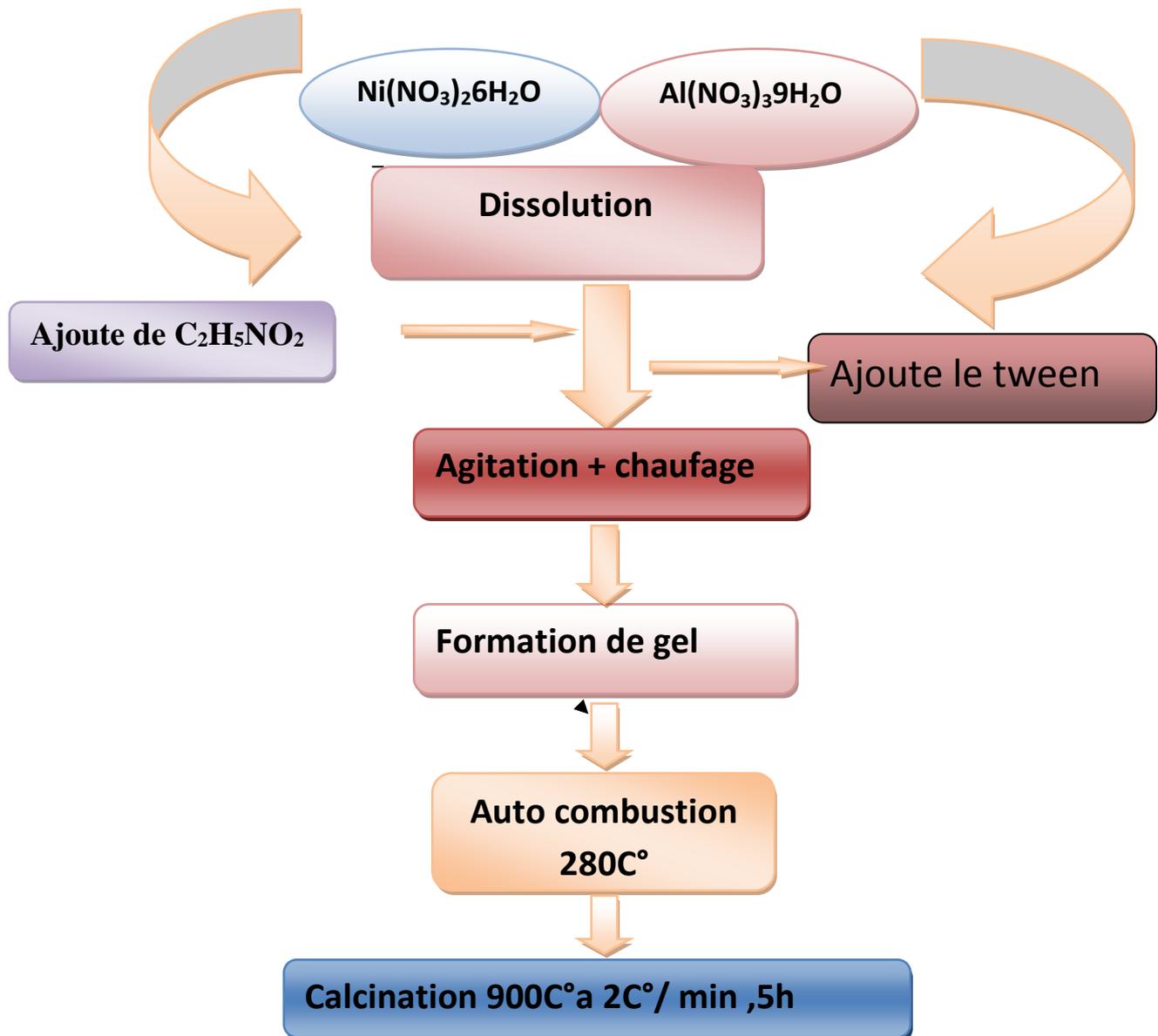


Figure2. 4: Synthèse d'un photocatalyseur par d'auto-combustion

On a obtenu après calcination une poudre fine d'une couleur bleu.



Figure 2. 5 :Avant calcination,

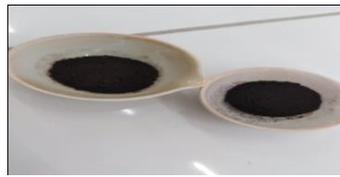


Figure2. 6 : après calcination

Le spinelle NiAl_2O_4 synthétisé dont le but de l'appliquer dans la dépollution des eaux et spécialement en photodégradation des colorants organiques par rayons visible.

2.4 Le colorant ciblé :

Le colorant ciblé dans cette étude est le Safranine de formule générale $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$, C'est un composé organique cationique.

2.4.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

2.4.1.1 Préparation de la solution mère :

La solution mère préparé de concentration 100 ppm, obtenue par dissolution de 0.1g de la poudre safranine dans une fiole de 1 litre d'eau distillée. La solution obtenue est de couleur rose. Les solutions filles de concentration (2, 4, 6, 8 et 10 ppm) préparés à partir de cette dernière par dilution pour tracer la courbe d'étalonnage.



Figure2. 7 : Solution mère du colorant.

2.4.1.2 Réalisation la courbe d'étalonnage :

Pour réaliser la courbes d'étalonnage nous procédons comme suite :

- La courbe d'étalonnage est effectuée pour des concentrations : 2.4.6.8 et 10 ppm.
- on mesure leurs absorbances.
- Ensuite on détermine l'équation de la régression linéaire en traçant la courbed'absorbances en fonction de la concentration du safranine $A=f(C)$.

Chapitre2 : Synthèse et Caractérisation

Tableau 2. 2 : Absorbance de la courbe d'étalonnage.

C (PPM)	A
2	0.213
4	0.365
6	0.628
8	0.777
10	0.941

2.5 Le dispositif expérimental

La dégradation photocatalytique d'un colorant est réalisée dans un photoréacteur. L'ensemble de la mise en place (réacteur / agitateur / lampe visible de 200 Watts) (Figure 2.9) . Une solution de 200 ml de colorant safranine de concentration 8 ppm introduite dans un réacteur de 500 ml en présence de 0.04 g plus importante en milieu basique grâce aux forces d'attractions entre la surface de photocatalyseur et le colorant.

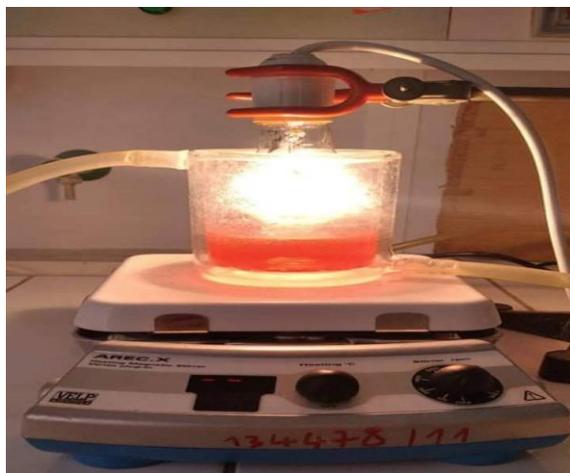


Figure 2.8 : Montage de l'expérience.

2.6 Le teste de pH point zero

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants, Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

Le pH de la charge du point zéro (pZ_c) est la valeur du pH à laquelle les composants de la charge de surface sont égal à zéro pour des conditions spécifiées. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au pH_{pZC} . Le point de charge zéro est appelé point isoélectrique car les particules ne bougent pas lorsqu'il est exposé à un champ électrique.

Dans notre étude pour déterminer le point pH_{pZC} nous avons préparé 3 solutions de :

Chapitre2 : Synthèse et Caractérisation

Une solution de NaCl (0.01M), solution d'acide cholérique HCL (0.1M) et une solution basique de NaOH (0.1 M). Pour cette étude, 20ml de la solution de NaCl introduite dans un flacon et à l'aide des deux solutions de NaOH et HCl on varie le pH (2, 4,6, 8,10) puis on ajoute 20 mg de photocatalyseur pour chaque flacon, l'ensemble soumis à une agitation constante pendant 24h.



Figure 2.9 : Teste de pH_{PZC}

-Notre spinelle est caractérisé par trois technique d'analyse physico chimiques : DRX, IR et MEB.

2.7 Diffraction des rayons X (DRX) :

Cette technique est d'une très grande importance car elle permet l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet également de suivre l'évolution de la structure (symétrie cristalline, paramètres de maille et distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides cristallins .

Lors de la diffraction de rayons X par un échantillon en poudre à orientation statique, il existe toujours un certain nombre de plans (hkl) séparés par une distance interréticulaire d_{hkl} (figure 2.11) et compatible avec le rayonnement X incident, sous un angle d'incidence θ et qui satisfait la loi de Bragg $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$.

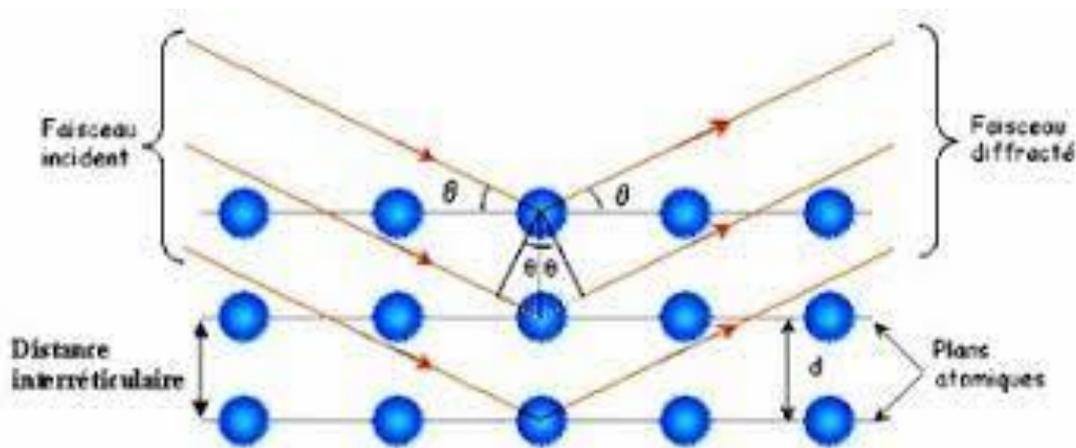


Figure2. 10 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg sur une famille de plans hkl.

Chapitre2 : Synthèse et Caractérisation

En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer [45]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec d le diamètre des cristallites, K le facteur de forme ($\approx 0,9$), λ la longueur d'onde de la source ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), θ l'angle de diffraction de la raie et β la largeur totale corrigée à mi-hauteur. Afin d'évaluer la largeur totale θ , nous avons procédé à un affinement des profils de raies par des fonctions Gaussiennes à l'aide du logiciel Origin version 6.0 .

A partir de cette analyse on peut calculer aussi la surface spécifique des particules par la relation suivante :

$$S = 6 / (\rho_{\text{exp}} * D)$$

Où : ρ_{exp} : est la masse volumique expérimentale.

D : taille des grains (nm).

La masse volumique théorique est donnée par la formule suivante :

$$\rho \text{ (g/m}^3\text{)} = \frac{8M}{Na^3}$$

Où : M : masse molaire.

N : nombre d'Avogadro.

a : paramètre de maille.

2.8 Microscopie électronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique.

Un canon à électrons soumis à une tension accélératrice de l'ordre de 20-30 kV produit un faisceau d'électrons qui est ensuite focalisé sur l'échantillon par plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseur). La sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflection réalisé par quatre bobines électromagnétiques, ce qui génère un balayage du faisceau électronique dans un plan parallèle à la surface étudiée.

L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes donnant naissance à différents rayonnements électromagnétiques. La MEB analyse les électrons réfléchis secondaires, qui possèdent une énergie faible ($< 50 \text{ eV}$). Ces électrons, provenant de la couche superficielle des échantillons (quelques dizaines d'Angströms d'épaisseur), sont déviés par le champ du collecteur et accélérés jusqu'au scintillateur. Le signal obtenu est amplifié par un photomultiplicateur et visualisé à l'écran. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Le nombre d'électrons réfléchis est plus important sur les reliefs

Chapitre2 : Synthèse et Caractérisation

en arêtes et en pointes, qui apparaîtront alors plus brillants à l'écran (Figure 2.12). Cette technique permet donc d'obtenir une visualisation tridimensionnelle de la surface de l'échantillon.

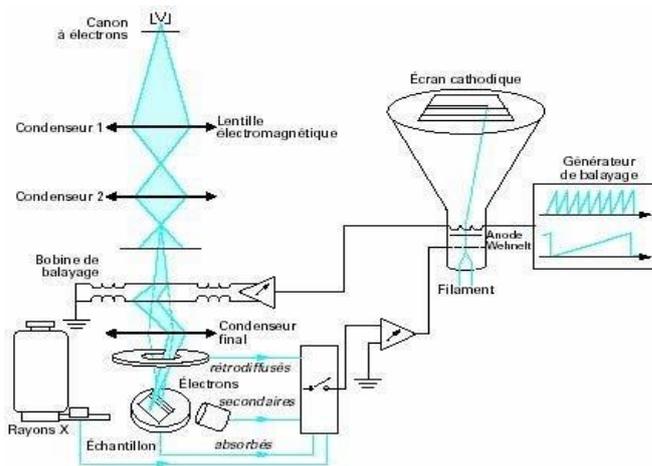


Figure 2.11 : Schéma de Microscope électronique à balayage

2.9 Spectroscopie infrarouge (IR) :

Des solutions solides KBr-poudres sont préparées et pressées de façon à obtenir des pastilles de 20 à 40 mg, aussi minces que possibles pour qu'elles soient transparentes aux rayonnements infrarouges. Ces pastilles sont placées dans un porte échantillon et introduites dans une cellule en quartz, à température ambiante, dans un spectromètre à transformée de Fourier de type SHMADZU 8400 s. Le domaine de longueurs d'onde balayé est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Cette technique permet de détecter les fonctions chimiques présentes dans les poudres à partir de leurs fréquences de vibrations, et en particulier de suivre leur évolution avec la température. Dans le cas des oxydes, la spectroscopie infrarouge permet d'identifier les différentes liaisons métal oxygène, ainsi que les différents sites octaédriques et tétraédriques occupés par les cations dans certains cas.

Chapitre 3:



Résultats et Discussions



Chapitre3 : Résultats et Discussions

Notre objectif dans ce chapitre est de présenter les résultats de la dégradation du Safranine par photocatalyse hétérogène ainsi que les résultats des diverses techniques de caractérisations présentées dans le chapitre précédent (DRX, MEB, IR) pour évaluer leur efficacité vis-à-vis de la réaction de dégradation de colorant Safranine sous irradiation des rayons visible (lampe de capacité de 200W).

3 .A Caractérisations physicochimiques des catalyseurs :

1.11 3. A .1 Analyse de photocatalyseur par DRX :

Le diffractogramme obtenu pour le photocatalyseur NiAl_2O_4 calcinés à 900°C , est représenté sur la Figure 3.1.

L'analyse de spectre de diffraction montre, la présence de raies caractéristiques du la phase spinelle NiAl_2O_4 de structure cubique à ($2\theta = 19,03^\circ ; 31,39^\circ ; 36,99^\circ , 44,99^\circ ; 59,60^\circ ;$ et $65,51^\circ$) [F d -3 m (98-000-9554)] avec un paramètre de maille de $8,03 \text{ \AA}$.

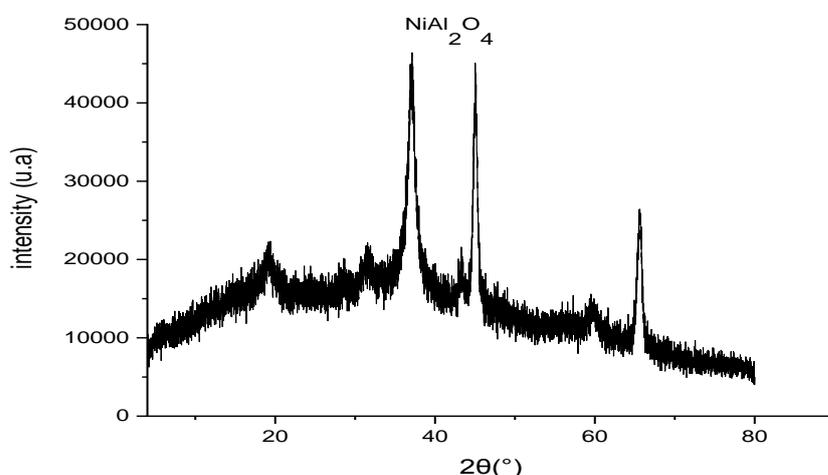


Figure 3. 1 : Diffractogramme de NiAl_2O_4 .

La taille moyenne des cristallites calculée par la relation de Debye-Scherrer, est de 21 nm et le calcul de la surface spécifique du spinelle NiAl_2O_4 à partir des résultats DRX est de $63 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tableau 3.1 :Le paramètre de la maille (\AA), la taille moyenne des cristallites (nm), la surface spécifique (m^2/g) des nanoparticules de NiAl_2O_4 .

a (\AA)	D_{drx} (nm)	ρ (g/cm^3)	S (m^2/g)
8.44	21	4.48	63

Chapitre3 : Résultats et Discussions

1.12 3. A.2 Analyse Infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge effectuée pour caractériser chimiquement la surface de nos échantillons. Cette technique d'analyse permet de caractériser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les spectres infrarouges IR enregistrés en phase solide dans la région allant de (400 - 4000) cm^{-1} . Le spectre obtenu pour notre échantillon est donnée par le Figure 3.2.

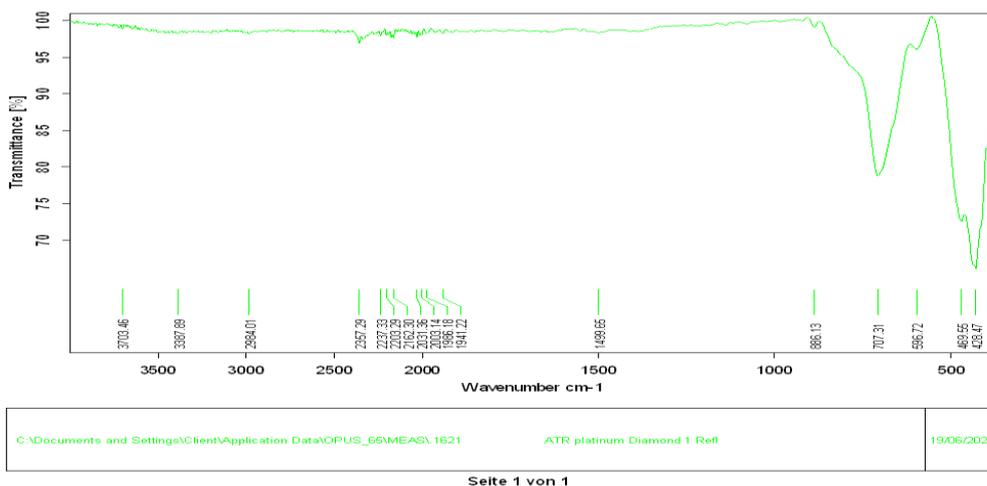


Figure 3. 2: Spectre IR de NiAl_2O_4

Le spectre IR des nanoparticules NiAl_2O_4 représenté sur la Figure 3.2 montre la présence d'une trois bandes d'absorption. La bande à 702 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison M-O-M. Les deux bandes d'absorption à 482 cm^{-1} et 469 cm^{-1} respectivement assignées à la vibration d'élongation de la liaison de M-O (M= Ni ou Al).Ce qui confirme les résultats d'analyse DRX.

3 .A. 3 Analyse des catalyseurs par MEB :

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour fournir des images de matériaux, ou nous pouvons obtenir des informations sur la texture des grains.

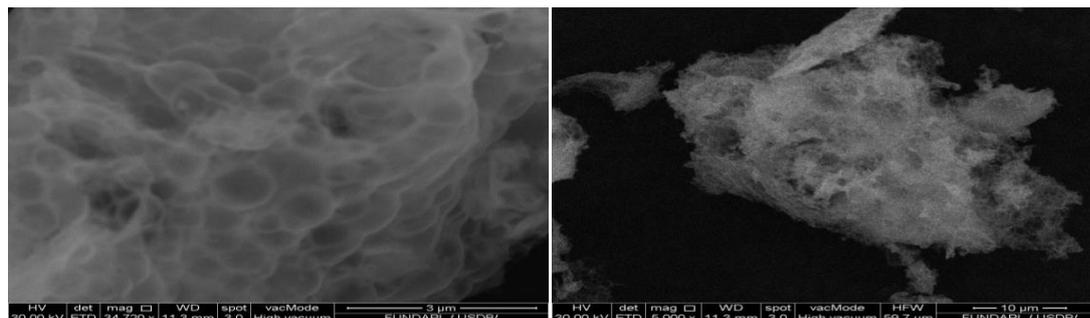


Figure 3.3: Analyse MEB

Chapitre3 : Résultats et Discussions

L'observation directe des clichés MEB, du photocatalyseur préparé par AT montre une distribution uniforme des particules et une porosité bien visible on observe aussi un aspect spongieux de notre poudre, dû au dégagement de gaz au moment de la combustion du gel et cela pour le grossissement 10 micromètre. Cependant l'image correspond au grossissement 3 micromètre montre un aspect sphérique, ce qui confirme que notre phase est de structure cubique et complète les résultats d'analyse DRX.

3. B Photo-dégradation du Safranine par rayons visible (lampe) :

Afin d'évaluer les propriétés photo-catalytiques de notre solide dans la dégradation de Safranine par rayon visible en utilisant une lampe de 200W, nous avons effectué une série de testes afin d'optimiser les meilleurs conditions opératoires, et cela par variation de quelques paramètre opératoire : la concentration, le pH et la masse de photocatalyseur.

✚ La figure 3.4 illustre que la linéarité est respectée donc ce domaine de oncentration, la loi de Beer-Lambert est respectée. Nous avons obtenu un coefficient de régression $R^2 = 0,991$, ce qui représente un très bon ajustement linéaire.

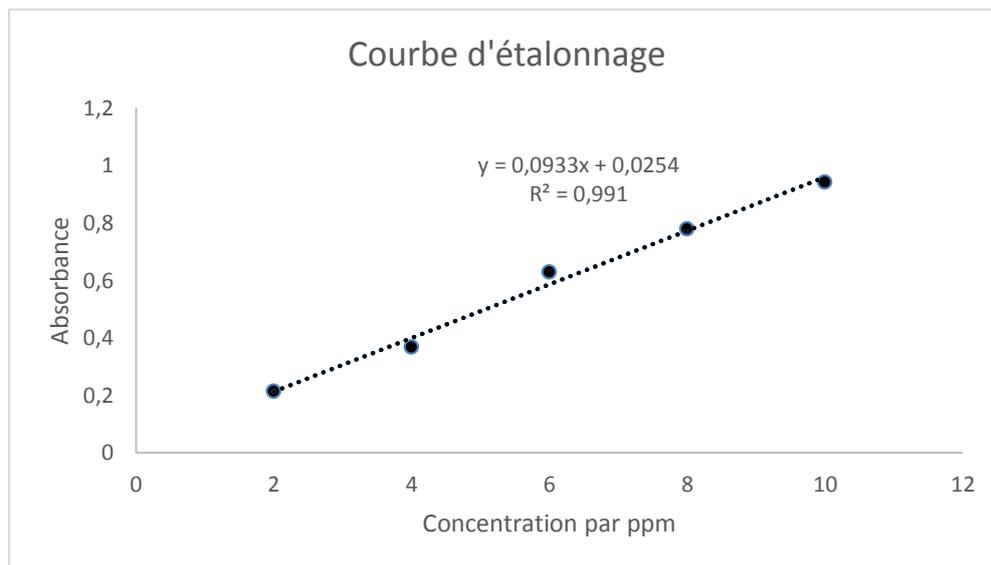


Figure3.4 : Courbe d'étalonnage

3. B.1 Effet du pH sur la dégradation de Safranine :

Le pH est l'un des facteurs les plus importants pouvant affecter la charge des molécules en solution et la charge de surface du spinelle par conséquent, nous devons étudier son effet sur la photo dégradation du Safranine .Pour cela on fixe la température à 25°C, la concentration initiale de Safranine à 8ppm, la masse de photocatalyseur (NiAl_2O_4)de 0,4mg et on varie le pH notre colorant. Les essais effectués en milieu acide (pH= 2), en le milieu neutre

Chapitre3 : Résultats et Discussions

(pH=7) et en milieu basique (pH= 12), le pH est ajusté par l'addition de l'acide chlorhydrique (0,1M) ou l'hydroxyde de sodium (0,1M). Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 3.5.

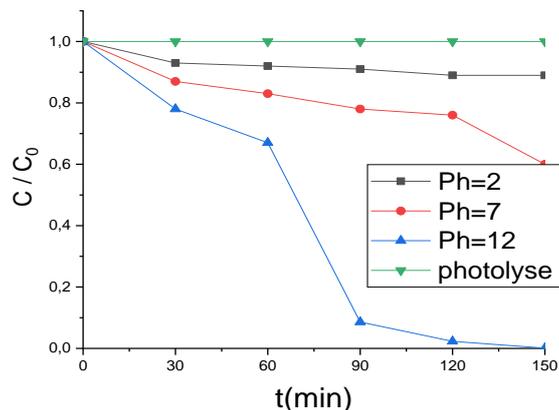


Figure 3. 5: dégradation photocatalytique du Safranine sur NiAl₂O₄ à différent valeurs de pH à T=25C° T=25°C, m=0.04g et C=8ppm

Tableau 3 2: Le rendement de la dégradation du safranine à déférents pH a t=90min.

	pH=2	pH=7	pH=12
Le rendement final (%)	11	26	100

Les résultats de la Figure 3.5 et le Tableau 3.2 montre que le taux de dégradation du colorant Safranine est totaleet plus rapide à pH basique (pH=12) avec des rendements de (92%,96% et 100%) obtenus après (30 min, 60 min et 90min) respectivement .Ce résultats qui est confirmé par la décoloration totale de la solution étudié à pH égale à 12 (Figure 3.6). Cependant des rendements faibles obtenus en milieu acide et neutre, (6 %, 8% et 11%) à pH acide et (8% ,24% et 26%) à ph neutre et cela après (30 min, 60 min et 90min) respectivement.

Chapitre3 : Résultats et Discussions

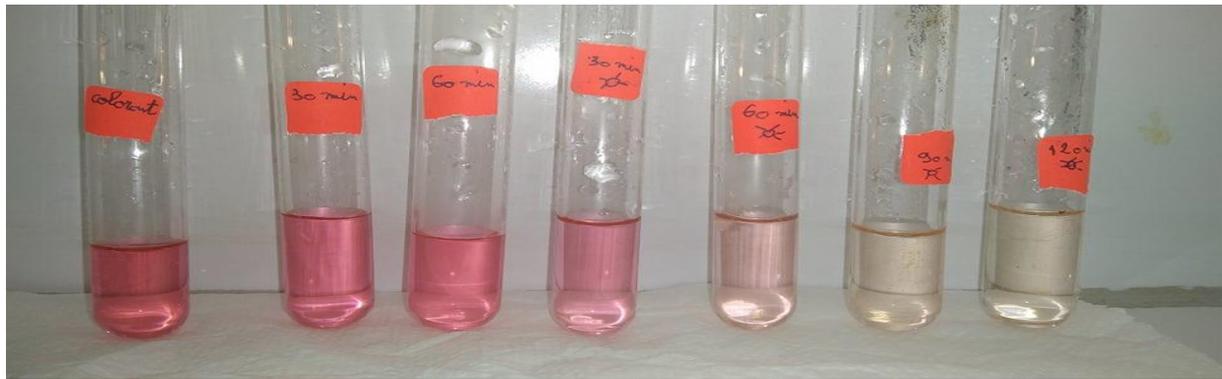


Figure 3. 6: Dégradation photodégradation du Safranine sur NiAl_2O_4 avec $\text{pH}=12$, $m=0.04\text{g}$, [8ppm] et $T=25\text{C}^\circ$.

Le résultat de teste de pH_{pzc} (**Chapitre 2,Page=33**)montre que le pH_{pzc} de notre photocatalyseur est égale à 6 (Figure 3.7), donc à pH basique notre photocatalyseur est chargé négativement. Comme le colorant étudié est de nature cationique, il est évident que son adsorption sur la surface de photocatalyseur est plus importante en milieu basique grâce aux forces d'attractions entre la surface de photocatalyseur et le colorant.Cependant, en a absence de NiAl_2O_4 pas de dégradation observée photolyse (**Figure 3.7**) Ce qui confirme la photodedégation de safranine en présence de semiconducteur NiAl_2O_4 ($E_g = 2.8\text{-}3\text{ eV}$)[46]

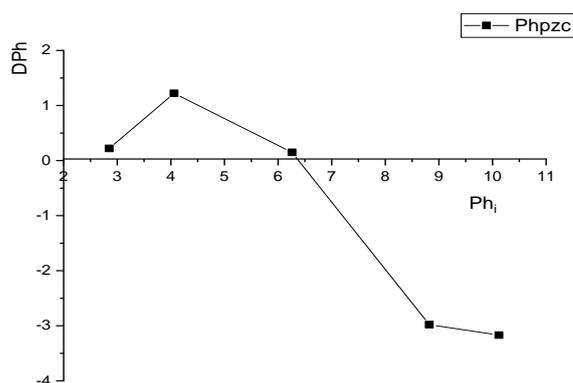


Figure 3.7 : Legraphe de PH_{pzc} a $T=25\text{C}^\circ$

La dégradation totale de safranine est obtenue à pH dans le milieu basique (pH=12) donc on fixe pH=12

Chapitre3 : Résultats et Discussions

1.13 3.B.2 Effet de la concentration initiale sur la dégradation du Safranine:

Afin d'évaluer, l'effet de la concentration initiale du Safranine sur le processus de photodégradation, nous avons réalisé des expériences en faisant varier les concentrations initiales en colorants de (8,15 et 25ppm), en fixant la masse du spinelle à 0.04g, utilisé sous forme de poudre. La Figure 3.8 rapporte l'évolution de l'activité photocatalytiques en fonction du temps pour les différentes concentrations.

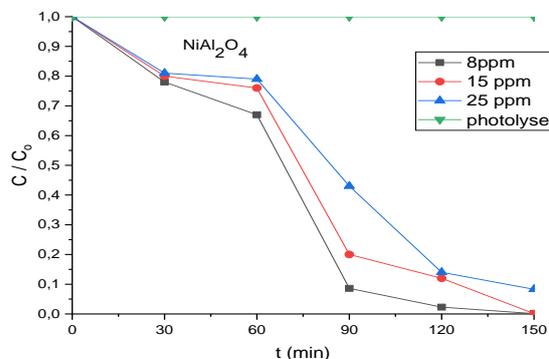


Figure 3. 8 : Dégradation photocatalytiques du Safranine sur NiAl_2O_4 avec différentes concentrations (8,15 et 25 ppm) avec $\text{pH}=12$ et $m=0.04\text{g}$ $T=25\text{C}^\circ$

Les résultats montrent que la photodégradation catalytique du Safranine diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce résultat est logique car plus la concentration est élevée, les sites actifs sont occupés, et donc les particules ne trouvent pas de sites libres pour s'adsorber sur le photocatalyseur. Des rendements de l'ordre de 100%, 96% et 91% calculés pour les concentrations initiales 8, 15 et 25 ppm respectivement (Tableau 3.3).

Tableau 3 3: Effet de la concentration initiales du Safranine sur les rendements final de la réaction de dégradation.

C_0	[8ppm]	[15ppm]	[25ppm]
Rendement (%)	100	96	91

Donc l'efficacité de dégradation déminue. La photocatalyse avec NiAl_2O_4 est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faibles concentrations en solution aqueuse.

A-propos de ce résultat on fixe la concentration initiale à $C=8\text{ppm}$ pour le reste de l'étude.

Chapitre3 : Résultats et Discussions

3. B .3 Effet de la masse de NiAl_2O_4 sur la photo dégradation de Safranine :

Dans les processus photocatalytique, la détermination de la masse optimale du photocatalyseur utilisé est un paramètre important, car il peut affecter le taux de dégradation des polluants. Une série d'expériences réalisée en faisant varier la quantité de photocatalyseur : 0,01g, 0.02g et 0.04g. La Figure 3.9 représente l'effet de la variation de la masse du spinelle sur la dégradation du Safranine.

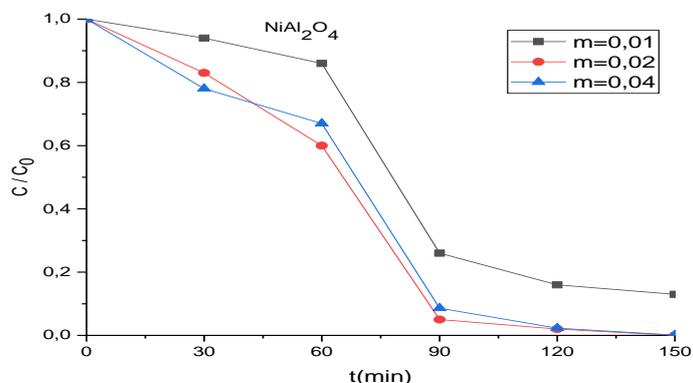


Figure 3. 9 : dégradation photocatalytique du Safranine sur NiAl_2O_4 avec différente masse et $\text{pH}=12$, [8ppp] et $T=25\text{C}^\circ$.

Tableau 3 4: Variation des rendements finaux en fonction de la masse de photodégradation du Safranine sur NiAl_2O_4 à $\text{pH}=12$, $C_0= 8\text{ppm}$, $m= (0.01 ,0.02 \text{ et } 0.04\text{g})$ $T=25\text{C}^\circ$.

Masse (g)	0.01(g)	0.02(g)	0.04(g)
Les rendement %	85	100	100

Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation du colorant après 90 min est 100% pour $m=0.02\text{g}$ et $m=0.04\text{g}$. Cependant, une dégradation de 85% obtenue en utilisant une masse $m=0.01$ (Tableau 3.4). On peut conclure que la masse 0.02 et la masse optimale dans nos condition de travail et nous offre un nombre suffisant de sites actifs responsables de la l'adsorption de Safranine puis de son oxydation par photocatalyse.

1.14 3.B .4 Etude cinétique de la photodegradation de Safranine

L'établissement d'une cinétique, relative à un mécanisme réactionnel, se base d'une manière globale sur l'étude de l'effet de la concentration initiale du substrat sur le taux d'avancement d'une réaction. Dans notre cas, une étude préalable de l'effet de la variation de la concentration du colorant en milieu aqueux, sur le taux de décoloration des solutions en

Chapitre3 : Résultats et Discussions

présence d'une certaine concentration de semi-conducteur, nous a permis d'établir l'approche cinétique suivante.

- **Validation du modèle cinétique de Langmuir- Hinshelwood**

La cinétique d'oxydation photocatalytique de nombreux composés organiques a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood.

Ce modèle s'exprime par l'équation suivante :

$$V = -dc / dt = k_{app} C \dots\dots\dots eq 1$$

Où :

v : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L .min⁻¹).

Kapp : constante apparente de dégradation (min⁻¹).

C : concentration en solution du colorant (mg/L).

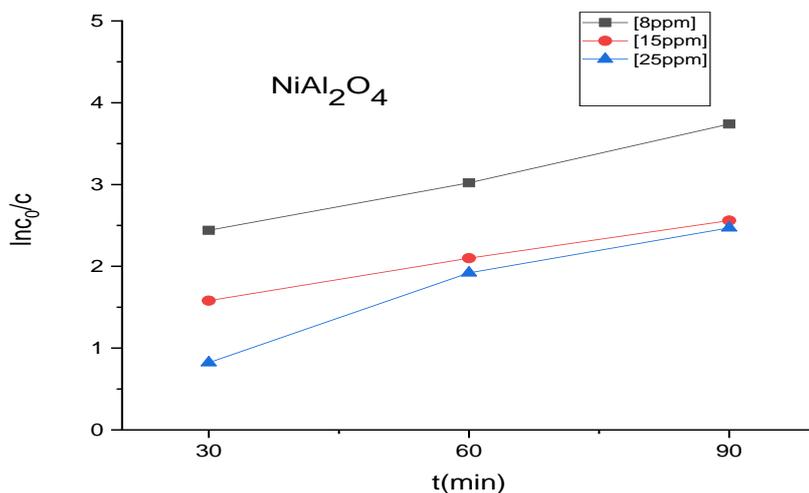
t : Temps d'irradiation (min).

$$V = Ln (C_0 / C) = k_{app} C \dots\dots\dots eq 2$$

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation 2.

Le tracé de ln (C₀ / C) en fonction du temps (t) donne une droite dont la pente est égale à Kapp.

La (Figure 3.10) illustre le tracé de Ln (C₀/C) en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.



Chapitre3 : Résultats et Discussions

Figure 3.10 :La cinétique de dégradation photocatalytique du Safranine par NiAl_2O_4 avec : $m=0.04$, $\text{pH}=12$, $C_0 = [8\text{ppm}]$ et $T=25\text{C}^\circ$

Les résultats de la Figure 3.8, la photo dégradation du Safranine suit le modèle cinétique de premier ordre. Figure (3.11, 3.12 et 3.13).La linéarisation de ces résultats par le modèle de L-H représente une très bonne linéarité avec des droites qui passent par l'origine. Les pentes de la droite donnent les constantes de vitesse. Les différentes valeurs de ce paramètre sont regroupées dans le Tableau 3.5

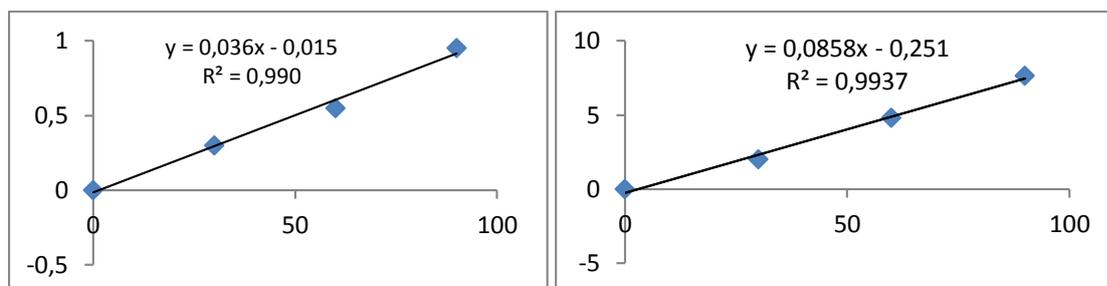


Figure 3.11 : $\text{Ln } C_0/C$ ($C_0=15\text{ppm}$) **Figure 3.12** : $\text{Ln } C_0/C$ ($C_0= 8\text{ppm}$)

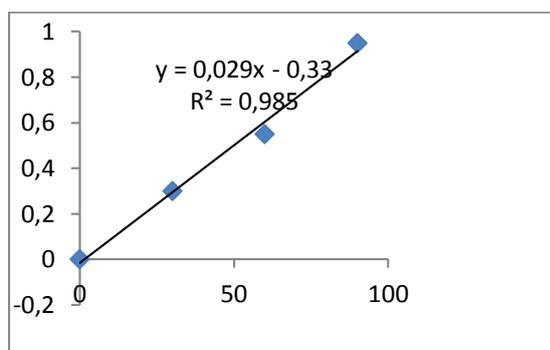


Figure 3.13 : $\text{Ln } C_0/C$ ($C_0=25\text{ppm}$).

Tableau 3.5 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation du safranine avec différents concentration initiales.

C_0	k_{app}	C_{st}	R^2
[8ppm]	0.085	0.291	0.993
[15ppm]	0.036	0.015	0.990
[25ppm]	0.029	0.33	0.985

Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression sont résumées dans le Tableau 3.5. Il apparait clairement que la valeur de la constante apparente de vitesse, K_{app} ,

Chapitre3 : Résultats et Discussions

augmente lorsque la concentration en colorant diminue. Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales sont très proches de 1. D'après ces résultats, on conclut que la dégradation de colorant sur le NiAl_2O_4 suit le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

3. C .Conclusion

La photocatalyse en milieu hétérogène de safranine dans l'eau en présence du spinelle NiAl_2O_4 donne une dégradation totale. Le colorant disparaît totalement dans les conditions opératoires suivantes ($C_0= 8\text{ppm}$, $\text{pH}=12$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=0,02\text{ g}$) après 60min de réaction.

Chapitre3 : Résultats et Discussions

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail rentre dans un contexte de dépollution des eaux par photocatalyse, le polluant ciblé est le colorant cationique Safranine, cette réaction réalisable en présence d'un semi conducteur. Dans ce contexte, un photocatalyseur type spinelle NiAl_2O_4 a été synthétisé par autocombustion, calciné à 900°C , ce dernier caractérisé par analyse DRX, IR et MEB. Un traitement photocatalytique en présence de NiAl_2O_4 synthétisé a été appliqué pour dégrader le Safranin. L'excitation du matériau a été réalisé en présence des rayons visible provenant d'une lampe de capacité de 200 wat.

Les résultats des analyses physicochimique et des testes photocatalytique sont résumés ci-dessous :

L'analyse structurale DRX du photocatalyseur synthétisé confirme qu'on a bien synthétisé un spinelle NiAl_2O_4 de structure cubique [F d -3 m (98-000-9554)] avec un parametre de maille de $8,03 \text{ \AA}$. La taille moyenne des cristallites déterminée par la relation de Debye Scherer est égal 21nm. Cependant la surface spécifique de NiAl_2O_4 calculée d'après les résultats DRX est égale à 63 g/m^2 . L'analyse IR du spinelle complète les résultats DRX, une bande de vibration associée à la bande de vibration M-O-M a été enregistré.

L'analyse texturale par microscopie électronique à balayage a fourni des images MEB qui montre un aspect spongieux de nos cristallites ainsi qu'une forme sphérique des particules, cette dernière confirme la structure cubique de notre spinelle.

L'application du spinelle NiAl_2O_4 dans la dégradation de safranine a montré que la dégradation est totale dans les conditions opératoires suivants ($C_0= 8\text{ppm}$, $\text{pH}=12$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=0,02 \text{ g}$).

L'étude cinétique de la réaction de dégradation de safranine en fonction du temps montre que la réaction est d'ordre un et que la vitesse de réaction est inversement proportionnelle à la concentration du colorant Safranine.

Les references:

- [1] RichaTomar a., Ahmed A. Abdala b, R.G. Chaudhary c, N.B. Singh a,d : Photocatalytic degradation of dyes by nanomaterials, journal homepage: www.elsevier.com/locate/matpr, Kamptee 441001,(9 April 2020)
- [2] Asma Rafiqa.ol :Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalyststo clean induM. Arunkumar, A. Samson Nesaraj*strial water pollution, Journal of Industrial and Engineering Chemistry,54000,(10 February 2021)
- [3] M.Arunkumar, A. Samson Nesaraj* Photocatalytic degradation of malachite green dye using NiAl₂O₄ and Co dopedNiAl₂O₄ nanophotocatalysts prepared by simple one pot wet chemical syntheticroute,iranian journal of catalysis ,641114, (31 August 2020).
- [4] ChallarapuVenkataramana.ol : Photocatalytic degradation of polyethylene plastics by NiAl₂O₄Spinels-synthesis and characterization , Journal Pre-proof , 129021,(13 November 2020)
- [5] ChallarapuVenkataramana.ol : Photocatalytic degradation of polyethylene plastics by NiAl₂O₄Spinels-synthesis and characterization , Journal Pre-proof , 129021,(13 November 2020)
- [6] R. ChellammalGayathri , V. Elakkiya , S. Sumathi * : Effect of method of preparation on the photocatalytic activity of NiAl₂O₄, 632014, Inorganic Chemistry Communications,632014,(22 April 2021)
- [7]RakshitAmeta.ol : photocatalytic degradation of organic pollutants: a review, Materials Science Forum Vol, 313024,(734 (2013) pp 247-272)
- [8] Carlos A.K. Gouv[^]ea.ol : Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution,Chemosphere ,(16 August 1999).
- [9] ShrabanaSarkar1.ol : Green polymeric nanomaterials for the photocatalytic degradation of dyes: a review, environmental chemistry letters (2020) 18:1569–1580, 14 June 2020
- [10] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. (2000). Appl. Surf. Sci. 167 51-58.
- [11] Bouazza. F. (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Magister en Chimie Inorganique et Environnement de l'université Abou BekrBelkaid–Tlemcen, Algérie.
- [12] Amalric. L, Guillard. C, Blanc-Brude. E, Pichat. P, Water Res. 30 (1996) 1137-1142.
- [13] H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
- [14] Bousnoubra.I. (2017). Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromo crésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogènes milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. Doctorat en chimie analytique et physique de l'université des frères Mentouri-constantine1, Algérie.
- [15] De Reguardati, S., Barthe.W. (2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie. Aspects physico-chimiques. Museum national d'histoire naturelle.

[16] Smahinée. Z, Senoici.B. (2017). Essais de valorisation d'un déchet cellulosique: tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques. Doctorat en Chimie Appliquée de l'université Abou BekrBelkaid –Tlemcen, Algérie.

[17] Errais E. (2011), Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, p75-86.

[18] Crepy, M.N. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. Documents pour le médecin du travail, N°100, P 565.

[19] Hammami.S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Doctorat en Géo matériaux de l'université Paris-Est et Tunis El Manar, France, Tunisie.

[20] : Fghire R., Elbouhali H., Esshaimi M., Khouhaddo., "Caractérisation d'un Colorant Naturel". Mémoire de licence, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, (2006).

[21] : KEBICHE O., "Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertexd'Ain.DJASSER". Thèse de Magister, UniversitéMentouri Constantine, p22-29,(1996).

[22] Bentahar. Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Doctorat en Génie des Matériaux et de l'Environnement de l'université de Nice-Sophia Antipolis, France.

[23] Lambert. S.D, Graham. N.J.D, Sollars. C.J, Fowler. G.D. (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36. 173-180.

[23] Saidi. F. Z. (2014). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée Magister en Chimie Inorganique et Environnement de l'université Abou Bakr Belkaid- Tlemcen, Algérie.

[24] Benamraoui. F. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Magister en Génie Chimique de l'université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie.

[25] Zaviska. F. (2011). Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Doctorat dissertation, université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Canada.

[26] J.M. Herrmann «Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the Removal of various types of aqueous pollutants» Catal. Today, 53 (1999) 115-129

[27] H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky. (1983). Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution, American Mineralogist, Vol. 68, 181-191.

[28] Hu J. P, Payne D. J, Egdell. R. G. (2008). On-site interband excitations in resonant inelastic X-ray scattering from Cu₂O, Physical Review B, Vol. 77, 155115 (1-10).

- [29] LeNestour. A. (2006). Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite. Doctorat en physicochimie de la matière condensée de l'université de Bordeaux, France.
- [30] Hammouche. D. Synthèse et caractérisation physicochimique d'oxydes de structure Spinelle. Thèse de doctorat de l'université d'Oued-Hamma Lakhdar, Algérie.
- [31] Goodenough. J.B. (1962). Les oxydes des métaux de transition, Collection monographies de chimie minérales, Gauthier-Vallars.
- [32] Seridi. F. (2017). Préparation sous irradiation et propriétés structurales des nano-alliages Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur Al₂O₃. Doctorat en science physique de l'université de 8 Mai 1945 Guelma, Algérie.
- [34] Barth. L. (2007). Synthèse et dépôt de nanoparticules métallique dans un support poreux Par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé : élaboration de catalyseurs supportés. Doctorat de l'université de Toulouse, France.
- [35] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [36] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato, Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment, *Water Research* 43 (2009) 661-668.
- [37] J.-M. Herrmann, M.-N.I. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry* 22 (1983) 333-343.
- [38] D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. US Dept. of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999 (2000)
- [39] CHERGUI-BOUAFIA S., 2011. Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau, Division Bio-énergie&Environnement..
- [40] N. Norzita, S.K. Jamaludin, effects of ph on ethanol photocatalytic Oxidation using tio₂ and zeolite 13x as catalyst, *jurnal Teknologi* 43(2005) 27-38.
- [41] M. Ghobeiti Hassab, S.A. Seyyed Ebrahimi, R. Dehghan. *Inter.J. Modern Physics: Conference Series* Vol. 5 (2012) 744-751.
- [42] V. Ramasamy, V. Mohana, et G. Suresh, « Study of Ni:CeO₂ nanoparticles for efficient photodegradation of methylene blue by sun light irradiation », *Indian J. Phys.*, vol. 92, n° 12, p. 1601-1612, 2018.

[43] V. R. Bhagwat, A. V. Humbe, S. D. More, et K. M. Jadhav, « Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach », *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 248, n° 2, p. 114388, 2019.

[44] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, London, (1978).

[45] Copyright c 1991-1999, Microcal Software, Inc. One RoundhousePlazaNorthampton, M A01060 USA.

[46] ChallarapuVenkataramana.ol : Photocatalytic degradation of polyethylene plastics by NiAl₂O₄ Spinels-synthesis and characterization , Journal Pre-proof , 129021,(13 November 2020)