

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 catalyseur de type spinelle
à base de fer**

**Application de ($ZnFe_2O_4$) sur la dégradation de
l'ibuprofène par photo-catalyse.**

Présenté par :

Bouazza Akila

Soutenu le 08 / 10 / 2019 devant le jury composé de :

Rekik	Brahim	MCA	USDB 1	Président
Kezzim	Amina	MCB	USDB 1	Promotrice
Boudjema	Amel	MCA	CRAPC	Co-promotrice
Yahi	Nora	MCB	USDB 1	Examinatrice

Blida 1-2018/2019-

Remerciement

En préambule à ce mémoire je remercie **ALLAH** qui m'aide et me donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma promotrice de mémoire Madame maître de conférence **B A. KEZZIM**, je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Je remercie Madame **A. BOUDJAMAA** maître de conférence A et directrice de la division chimie de l'environnement, ainsi que **tout le personnel** du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimique (**CRAPC**) pour leur orientation et accueil sympathique lors des jours précédant le stage

Mon vif remerciement vont également aux **membres du jury** monsieur B. Rekik, Madame Kezzim .A, Boudjmaa .A et Yahia .N pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

J'adresse mon vif remerciement à Mademoiselle doctorante **M. BENLEMBAREK** chercheuse dans le laboratoire de la chimie gaz naturel à la faculté chimie pour son aide et sa disponibilité.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à **directeur de laboratoire Lasicom M.Derbal** et **tous le personnel** que j'ai contacté durant mon recherche, à **Mademoiselles doctorantes I.Lanez et N.Bouchelaghem** pour leur aides et leur précieux conseils.

J'exprime mon profonde reconnaissance à toute **l'équipe personnelle** qui nous a aidés durant notre stage au niveau du laboratoire cellule de stage à la faculté de chimie **USTHB**. Nous les remercions pour leur gentillesse, leurs conseils et leur aide scientifique. Ils nous ont transmis, pas à pas, les compétences ainsi que la passion pour ce travail. Sans eux ce projet de fin d'étude n'aurait sûrement jamais abouti.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous **les professeurs monsieur M.Derbal ; B. Rekik ; Boumediene ; S.Ouir ; F.Bouaamra ,R.Belal....** qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

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

Enfin, je remercie **tous ceux qui, de près ou de loin**, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Merci à tous et à toutes.

Dédicace

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A ma chère sœur Fatima Zohra et **son mari** Djamel et sans oublier ses adorables **petites enfants** Abdelmoumen ; Adibe qui s'aient toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A mes belles sœurs Kheira ; Fella et **mes très chers frères** Fathi et Nassim

Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études. Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles

A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

A tous **mes amis** qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

A tous ceux que **j'aime** et ceux qui **m'aiment**.

ملخص :

يتعلق هذا العمل بتوليف وتوصيف شبه ناقل ($ZnFe_2O_4$). في الخطوة الأولى، قمنا بتصنيع أكسيد $ZnFe_2O_4$ بطريقة الترسيب، ثم، قمنا بتمييز هذه المواد بتقنيات مختلفة:

وهي الأشعة السينية لتأكيد طور الإسبنيل النقي. عرض النطاق المحظور (Eg) هو أحد الخصائص البصرية التي سيتم الحصول عليها عند رسم الجزء الخطي على الرسم البياني $(\alpha hv)^n$ كدالة لـ hv والتي تتيح الحصول على قيمة الفجوة أيضًا، دراسة صور كهروكيميائية لا تعطينا فقط نوع p أو n من المادة ولكن أيضًا لتحديد إمكانات شريط Von المسطح.

سيتم استخدام كل هذه المعلمات لتتبع مخطط المحفز النشط عند ملامسة المنحل بالكهرباء (NaOH pH = 11)، مما يجعل من الممكن التنبؤ بالتفاعلات المحتملة حدوثها.

في المقام الثاني ندرس حركية تدهور ايبوبروفين (IBP) عن طريق الحفز الضوئي وHPLC.

الكلمات المفتاحية: محفز ، سبنيل ، $ZnFe_2O_4$ ، الترسيب.

Résumé :

Ce travail est relatif à la synthèse et la caractérisation d'un catalyseur ZnFe_2O_4

Dans une première étape nous avons synthétisé l'oxyde ZnFe_2O_4 par la méthode Co-précipitation. 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 $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$ qui a permet d'avoir une valeur de gap . L'étude photo électrochimique de ZnFe_2O_4 a permis non seulement de donner le type p du matériau Tous ces paramètres ont permis de tracer le diagramme énergétique 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 étape nous étudions la cinétique de dégradation de l'ibuprofène (IBP) par photo catalyse et Chromatographie Liquide à Haute Performance HPLC.

Mots clés : Catalyseur, Spinnelle ZnFe_2O_4 , Co-précipitation.

Abstract :

This work is related to the synthesis and characterization of a ZnFe_2O_4 catalyst

In a first step, we synthesized the ZnFe_2O_4 oxide by the Co-precipitation method. Then, we characterized this material by different techniques :

X-ray diffraction confirmed a pure phase of ZnFe_2O_4 . The width of the forbidden band (E_g) is one of the optical properties that has been obtained during the drawing of the linear part on graph $(\alpha h\nu) n$ as a function of $h\nu$ which allows to have a gap value. The electrochemical photochemical study of ZnFe_2O_4 allowed not only to give the type p of the material. All these parameters made it possible to trace the energetic diagram of ZnFe_2O_4 in contact with an electrolyte (NaOH pH = 11) which makes it possible to predict the reactions likely to occur.

In the second step , we study the kinetics of degradation of ibuprofen (IBP) by photo catalysis and HPLC.

Keywords : Catalyst, ZnFe_2O_4 Spinel, Co-precipitation.

Liste des abréviations

Abs : Absorbance

ASTM : American Society for Testing Materials

BC : Bande de Conduction

BI : Bande Interdite

BV : Bande de Valence

CE : Centre Électrode

DO λ : Densité Optique

DRX : Diffraction des Rayons X

e⁻BC : Électron de la Bande de Conduction

E_a : Énergie d'Activation

E_F : Niveau de Fermis (V)

E_g : Énergie de Gap

ECS : Électrode de Calmel Saturé

ENH : Électrode Normale à Hydrogène

ET : Électrode de Travail

ev : électron volt

FTIR Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance

IBP : Ibuprofène

IR : Infra Rouge

JCPDS : joint Committee on Powder Diffraction Standards

K : Constante de vitesse

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

MEB : Microscopie Électronique de Balayage

oh : octaédrique

PTFE :

R : Coefficient de corrélation sans unité

R : Réflectance

SC : Semi-Conducteur

Sol-Gel : solution-gélification

SSA : Surface spécifique

T : Température

Th : tétraédrique

UV : Ultra-violet

λ : longueur d'onde (nm)

Kd : constante de dissociation

pKa : constante d'acidité

Kow : constante de partage (octanole/water)

h : constante blank

ν : Fréquence (cm⁻¹)

%R : La réflectance diffuse

(e-/t+) : Paire électron/trous

- **FigureII-6** : lavage (filtration sous vide)
- **FigureII-7** : Broyage
- **FigureII-8** : Four (calcination)
- **Figure II-9** : Ensemble de moulage des pastilles
- **Figure II-10** : Presse hydraulique à pastiller
- **Figure II- 11** : Électrode de travail utilisée
- **Figure II-12** : Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X
- **FigureII.13** : diffractomètre type BRÜKER D5005
- **Figure II-14** : Ensembles des radiations pouvant être émises lors l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon
- **FigureII-15** : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)
- **Figure II-16** : Microscope électronique à balayage
- **Figure II-17** : Le spectrophotomètre (SPECORD 200 Plus)
- **Figure II-18** : spectromètre IR à transformée de Fourier
- **Figure II -19** : Représentation schématique du montage électrochimique.
- **Figure II-20** : Le dispositif électrochimique utilisé
- **Figure II-21** : Dispositif expérimentale du test catalytique utilisé
- **Figure II-22** :L'appareil HPLC utilisée.

➤ **chapitre III : partie résultats et discussions :**

- **Figure.III.1** : Diffractogramme de diffraction des rayons X de ZnFe_2O_4
- **Figure III-2** : Images de microscopie électronique à balayage de ZnFe_2O_4 (MEB) à différents agrandissements

- **Figure III-3** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) de ZnFe_2O_4
- **Figure III-4** : Transition directe de ZnFe_2O_4
- **Figure III- 5** : Courbe Intensité-Potentiel effectuées en milieu basique (pH=11 NaOH (10⁻³M)) ZnFe_2O_4
- **Figure III - 6** : Diagramme de bande de spinelle ZnFe_2O_4
- **FigureIII-7** : Spectre UV-Visible d'IBP
- **Figure III-8** : Courbe d'étalonnage de l'IBP.
- **FigureIII-9** : Effet du matériau ZnFe_2O_4 sur la cinétique de la dégradation de l'IBP.

LISTE DES TABLEAUX

➤ **chapitre I : partie théorique**

- **Tableau I.1** : Distribution cationique dans quelques ferrites spinelles
- **Tableau I.2** : Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène.

➤ **chapitre II : partie expérimentale**

- **Tableau II-1** : Verreries utilisés
- **Tableau II-2** : produits et verreries utilisés lors de la synthèse

➤ **chapitre III : partie résultats et discussions**

- **Tableau III.1** : Le paramètre de la maille (Å), la taille cristallites (nm), la surface spécifique (g/m^2) de nanoparticules de ferrite de zinc
- **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.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Partie théorique	
I. Généralités sur les semi-conducteurs :.....	3
I.1. Définition d'un Semi-conducteur :.....	3
I.2. Les différents types de semi-conducteurs :	5
I.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :	5
I.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques :	5
I.3. Différents types de dopage :	5
I.3.1. Semi- conducteur dopé n :	5
I.3.2. Semi-conducteur dopé p :	6
I.4. Transition directe et transition indirecte :.....	6
I.5. La ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$:.....	7
I.5.1 Définition :	7
I.5.2 Les propriétés de la ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$:.....	7
I.5.2.1 Propriétés structurales :.....	7
I.5.2.2 Propriétés magnétique :.....	8
I.5.2.3 Propriétés électriques :	8
I.6 Application des ferrites spinelles :.....	9
I.7 Structure cristalline des ferrites spinelles :.....	9
I.7.1. Distribution des cations dans les spinelles :.....	11
I.8. Principales méthodes de synthèse des nano-ferrites :	12
I.8.1. Méthode Co-précipitation :	13
I.8.2. Méthode microémulsion :	14

I.8.3 Méthode sol/gel :	16
I.9 Les catalyseurs :	18
I.10. La photo catalyse :	19
I.10.1 Principe et mécanisme :	19
I.10.2 Avantage de la photo-catalyse :	20
I.11 L'ibuprofène :	21
I.11.1 Généralités sur les produits pharmaceutiques :	21
I.11.1.1 Définition :	21
I.11.1.2 Définition d'ibuprofène :	22
I.11.1.3 Toxicité pour les organismes vivants :	22
I.11.1.4 Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène :	23
I.11.1.5 Oxydation de l'ibuprofène :	23
Chapitre II : Techniques expérimentales	
II.1 Introduction :	24
II.2. Techniques de préparation de catalyseur :	24
II.2.1 Précurseurs utilisés :	24
II.2.2 Protocole de synthèse :	24
II.3 Préparation des pastilles.....	27
II.4 Préparation de l'électrode de travail.....	28
II.5 Caractérisations physicochimique utilisées :	28
II.5.1 Diffraction des rayons X(DRX) :	28
II.5.1.1 Principe de fonctionnement :	29
II.5.1.2 Conditions d'analyse :	30
II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	32

II.5.2.1 Principe de fonctionnement :.....	33
II.5.2.2 Appareillage :.....	34
II.5.3 Méthode de réflectance diffuse (gap) :.....	34
II.5.2.1 Principe de fonctionnement :.....	34
II.5.2.2 Appareillage :.....	35
II.5.4 Infra-Rouge (IR) :.....	36
II.5.4.1 Principe de fonctionnement :.....	36
II.5.4.2 Condition d'analyse :.....	36
II.6 Caractérisations électrochimiques 37	
II.6.1 Mesure électrochimique et photo-électrochimique :.....	37
II.6.2 Photo-Activite :.....	39
II.6.2.1 le dispositif expérimental du photo-catalyse :.....	39
II.6.2.2 Préparation de la solution a dégradé :.....	40
II.7 Prélèvement et analyse d'échantillon :	41
II.7.1 Principe de HPLC :.....	41
II.7.2 Appareille(HPLC) utilisé :.....	41
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 Diffractomètre à rayon X :.....	43
III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	45
III.3 Analyse Infra-Rouge de $ZnFe_2O_4$:.....	46
III.4 Propriétés physique :	47
III.4.1 Mesures optiques :	47
III.4.2 Détermination de type de transition :.....	47
III.5 Propriétés électrochimiques :.....	48

III.5 .1 Détermination du potentiel Von de $ZnFe_2O_4$:.....	48
III.5.2 Diagramme énergétique :.....	49
III.6 La photo-activite :.....	50
III.6.1 Introduction :	50
III.6.2 Dégradation de l'Ibuprofène par le procédé photo-catalyse :.....	51
III.6.3 Influence de la nature de matériaux sur la cinétique de dégradation :.....	53
Conclusion.....	54
Références bibliographiques	56

Introduction générale

Introduction

Les nanomatériaux sont la pierre angulaire des nanosciences et des nanotechnologies. Ils ont un vaste domaine interdisciplinaire d'activités de recherche et développement. Ils ont le potentiel de révolutionner les propriétés physiques et chimiques telles que les propriétés magnétiques uniques, la conductivité électrique, le gap d'énergie optique, l'indice de réfraction et les propriétés mécaniques les plus élevées. Ainsi, ces matériaux sont utilisés dans différents domaines tels que les absorbeurs de micro-ondes et la catalyse, les systèmes d'allumage électronique, les inducteurs, les circuits de transformateur, les équipements d'enregistrement, les télécommunications, les fluides magnétiques et les capteurs, [1-3]. En fait, les nanoparticules à base de ferrite présentent des propriétés magnétiques inhabituelles telles que le comportement dans un seul domaine et le super paramagnétisme [4, 5]. Ces propriétés ne sont pas remarquées dans les ferrites en vrac. Les compositions chimiques et les voies de préparation contrôlées dans différentes propriétés des matériaux ferrites. Ainsi, le facteur le plus important dans la conception et la préparation des matériaux en ferrite est l'aspect chimique.

La formule générale du groupe spinelle est AB_2O_4 , $ZnFe_2O_4$, une classe de semi-conducteurs à bande interdite étroite, présentant les caractéristiques d'un magnétisme favorable, une excellente réponse à la lumière visible, une bonne stabilité photochimique [6, 7]. En raison du potentiel inférieur de la bande de valence et de la médiocre propriété de la conversion photoélectrique, les propriétés supérieures du ferrite de zinc, qui utilise ce ferrite dans la photo catalyse, sont limitées [8].

Ce travail a pour objectif de synthèse des nanostructures de $ZnFe_2O_4$ par la méthode Co précipitation qui est un procédé simple et efficace de synthèse et d'étudier ses propriétés (Morphologiques, structurales, optiques et photo catalytiques).

La photo catalyse hétérogène fait aujourd'hui l'objet de nombreux développements pour le traitement de la dépollution chimique et microbiologique, Son principe consiste à décomposer des molécules organiques par une succession de réactions photochimiques. Ces réactions de dissociation peuvent être initiées par une lampe à ultra-violets qui irradie la surface d'un matériau semi-conducteur, Le défi de nos jours est d'arriver à élaborer des semi-conducteurs actifs aux rayons solaires.

Ce manuscrit est composé d'une introduction, de trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est la partie théorique porte sur les résultats sur les généralités mettent en évidence les principales propriétés de la ferrite de zinc (ZnFe_2O_4), ses applications et un aperçu sur les différentes techniques de synthèse des nanostructures de ferrite de zinc. Il comporte également un aperçu sur la photo-catalyse dans le domaine de dépollution.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales et à la synthèse de semi-conducteur ZnFe_2O_4 , nous décrivons toutes les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées.

Le dernier chapitre est réservé à l'interprétation des résultats. Dans un premier temps nous décrivons la caractérisation de semi-conducteur par plusieurs méthodes d'analyse DRX, MEB, Réflectance diffuse, FTIR et caractérisation électrochimique et en deuxième lieu nous étudions la cinétique de dégradation de l'ibuprofène (IBP) par photo catalyse et Chromatographie Liquide à Haute Performance HPLC.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :

Partie théorique

Chapitre I : partie théorique

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 [9].

La **figure I.1** donne le diagramme d'énergie dans la théorie des bandes d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal.

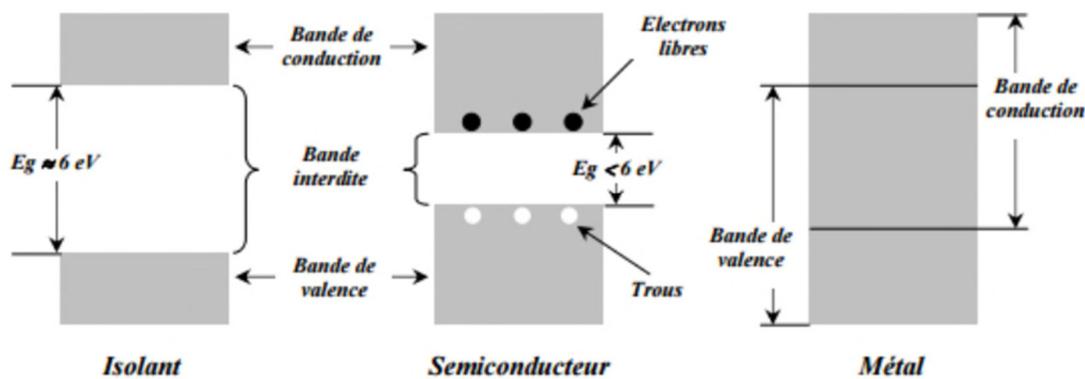


Figure I.1 : Structure en bandes d'énergie des matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux [10].

I.1. Définition d'un semi-conducteur :

Les semi-conducteurs sont des matériaux ayant une résistivité électrique (ρ) intermédiaire entre celle des isolants et celle des métaux, ρ diminue avec l'augmentation de la température contrairement aux métaux et tend vers une valeur finie quand T tend vers 0. Il est caractérisé par une bande de valence (BV) remplie et une bande de conduction (BC) vacante séparées par une bande interdite appelée gap, ou band gap, qui s'étend de 0,1 à 3 eV. Pour des valeurs supérieures, le composé devient isolant [11].

La conductivité intrinsèque d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charge intrinsèques (électrons et trous). La libération d'un électron de conduction, c'est dire son passage de la bande de valence à la conduction, laisse un trou dans la bande de valence, qui participe à la conduction électrique comme un électron de charge électrique positive.

Chapitre I : partie théorique

- **La bande de valence** : Elle est formée par les orbitales de plus haute énergie, occupées par les électrons qui ne participent pas à la conduction électrique (électrons liants).
- **La bande de conduction** : C'est la bande permise inoccupée de plus basse énergie, elle correspond au niveau d'énergie des électrons libres qui participent à la conduction.
- **Bande interdite (E_g)** : En physique du solide, la bande interdite d'un isolant ou d'un semi-conducteur est la différence entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ; sa hauteur est appelée gap (E_g). Elle représente l'énergie à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer à la bande de conduction. [11].
- **Le 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 décrire semi quantitativement la répartition des trous et d'électrons dans le niveau d'énergie disponible.
 - 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 n, le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction
 - Dans le semi-conducteur de type p, le niveau de Fermi est proche de la bande de valence [11].

Chapitre I : partie théorique

I.2. Les différents types de semi-conducteurs :

I.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisée (présente un réseau cristallin parfaitement périodique) et ayant un taux d'impuretés très faible (moins d'un atome d'impureté pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leurs conductivités augmentent avec la température [12].

I.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques :

Sont obtenues grâce à l'introduction d'impuretés, par dopage n (pour négatif) ou p (pour positif), ce qui augmente la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques.

Les porteurs libres introduisent une bande d'énergie supplémentaire dans la bande interdite du semi-conducteur (à un niveau accepteur ou donneur selon le type de dopage p ou n).

I.3. Différents types de Dopage :

Les semi-conducteurs intrinsèques n'ont pas une grande utilité en tant que tels ; ils servent de base aux semi-conducteurs dopés : on y rajoute des impuretés pour modifier leur comportement. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques [12].

I.3.1. Semi- conducteur dopé n :

Matériau dopé n est un semi-conducteur dont la concentration en électrons est largement supérieure à la concentration en trous. On y a introduit généralement du phosphore, de l'Arsenic ou encore de l'Antimoine. Prenons par exemple le cas du Silicium dans lequel on introduit de l'Arsenic (possède 5 électrons sur la couche extérieure).

On associe à l'Arsenic un niveau donneur E_d dans la bande interdite très proche de la bande de conduction. L'intérêt est que pour les températures supérieures à 0°K , les atomes d'arsenic sont ionisés ce qui revient à faire passer l'électron du niveau donneur à la bande de conduction. La concentration des donneurs sera donc supérieure à la concentration des accepteurs ($N_d - N_a > 0$) ce qui correspond à la définition d'un semi-conducteur dopé n.

A la température ambiante pratiquement tous les donneurs sont ionisés et si la concentration en atomes donneurs est N_d , la densité de porteurs libres du semi-conducteur sera :

Chapitre I : partie théorique

$$n = n_0 + N_d \quad \text{éq-I-1}$$

Où n_0 est la densité des électrons générés par le processus de rupture de liaisons de covalence qui engendre des paires électrons-trous [12].

I.3.2. Semi-conducteur dopé p :

Il s'agit d'un semi-conducteur dont la concentration en trous est largement supérieure à la concentration en électrons. On y a introduit généralement du Bore, de l'Aluminium, du Gallium ou encore de l'Indium, prenons le cas du Silicium dans lequel on introduit du Bore. On associe au Bore un niveau accepteur à E dans la bande interdite très proche de la bande de valence [12].

De la même façon que pour le semi-conducteur dopé n, la concentration en trous du semi-conducteur sera : [12]

$$p = p_0 + N_a \quad \text{éqI-2}$$

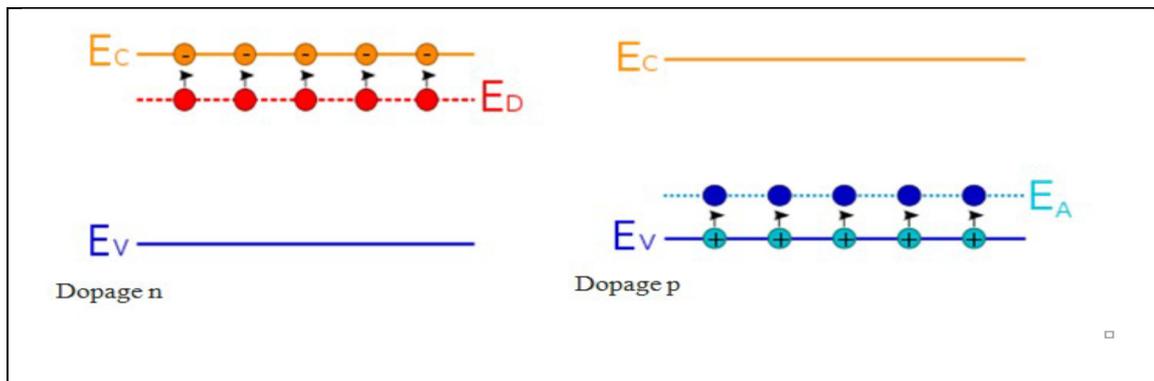


Figure I.2 : Schémas représente le dopage n et p.

I.4. Transition directe et transition indirecte :

I.4.1. Transition direct :

Quand le minimum de la bande de conduction, correspond au même vecteur k que le maximum de la bande de valence [12].

I.4.2. Transition indirecte :

Le minimum de la bande de conduction, et le maximum de la bande de valence ne correspond pas au même vecteur d'onde [12].

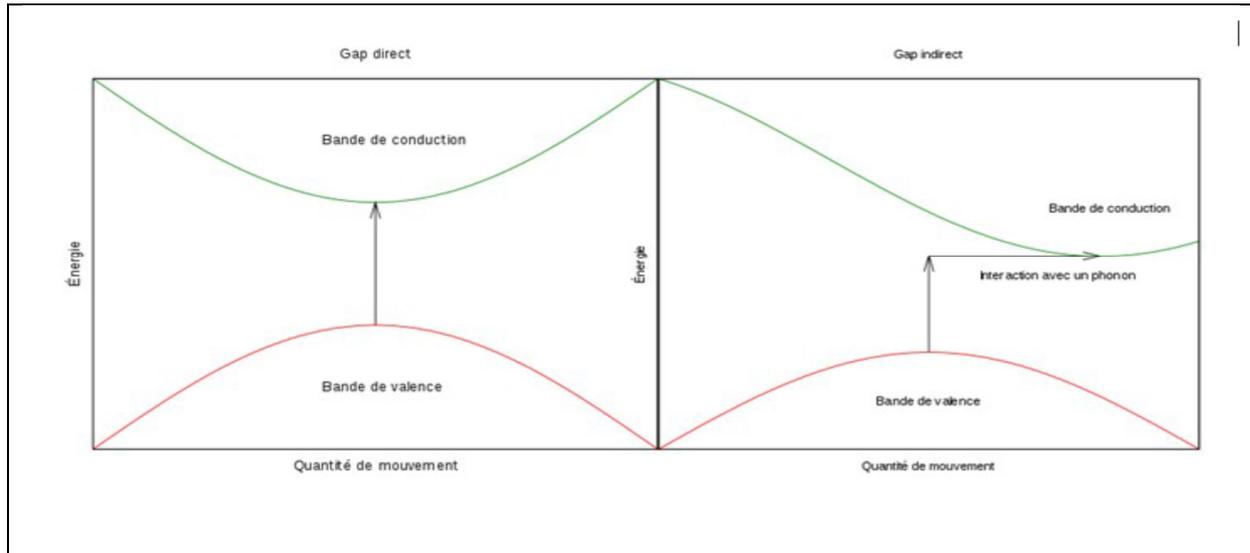


Figure I.3: Schémas représente la transition directe et indirecte des semi-conducteurs.

I.5. La ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$:

I.5.1. Définition du $ZnFe_2O_4$:

La ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ est la composition chimique d'un mélange d'oxydes appartenant à un groupe important de ferrites de formule générale $(Me_{1-x}^{2+} Fe_x^{3+}) [Me_x^{2+} Fe_{2-x}^{3+}] O_4$. Les ferrites sont généralement constituées de deux cations Fe^{3+} et d'un seul cation divalent. Ce sont généralement des ions: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , etc. La ferrite de zinc a une structure spinelle normale, cristallisant un système régulier ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$). Les atomes d'oxygène construisent un réseau d'emballages cubiques d'atomes étroitement centrés sur la face. Dans ces composés AB_2O_4 , les cations divalents (A) occupent des lacunes tétraédriques et des cations trivalents (B) octaédriques. La cellule unitaire du spinelle est composée de 8 Constructeurs d'unités. Dans la cellule complète, il y a 8 cations Me^{+2} , 16 Fe^{+3} cation, et 32 anions oxyde O^{-2} .

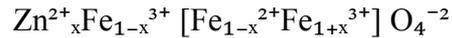
I.5.2. Les propriétés de ferrite de zinc :

I.5.2.1. 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 $M_xFe_{3-x}O_4$. 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

Chapitre I : partie théorique

énergétiques. Navrostky et Kleppa [13] 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 [14,15, 16].

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 [17,18] par Co-précipitation de nitrate de zinc et de fer [19] et des traitements thermiques suivis d'un refroidissement rapide [20]. Les ferrites de zinc donnent également naissance, selon leur mode d'élaboration, à des phases lacunaires [21]

I.5.2.2. 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 10K, il est paramagnétique à température ambiante

La température de Curie des ferrites de zinc décroît avec la teneur en zinc [22, 14,15] 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.5.2.3. les propriétés électriques :

Dans la gamme de température 220 K-1000 K, les ferrites de zinc $Zn Fe_{3-x}O_4$ 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 [22,14]. Leur conductivité électrique σ décroît avec la teneur en zinc tandis que l'énergie d'activation E_a augmente .On

Chapitre I : partie théorique

constate par ailleurs une variation plus rapide de E_a et de σ 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.6. Application des ferrites spinelles :

Les propriétés spécifiques (électriques, magnétiques, thermiques) des nanoparticules de ferrites spinelles qui appartiennent au groupe spatial $Fd3m$ et qui a été étudiée pendant de nombreuses années déterminent les très grandes possibilités d'utilisation, notamment comme catalyseurs, absorbants, capteurs de gaz, outil de lutte contre le cancer les capteurs et photocatalyseurs.

I.7. Structure cristalline des ferrites spinelles :

Les ferrites de structure spinelle forment des cristaux de symétrie cubique de type $MgAl_2O_4$ dont la formule générale est AB_2O_4 , où B correspond à un cation trivalent (Fe pour le cas des ferrites) et A, un cation divalent (Co, Zn, Ni, Mn, Sn, Fe,...), ils appartiennent au groupe d'espace $Fd3m$ (N° 227 dans la tables internationales). Dans les oxydes de structure spinelle les anions O^{2-} de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à face centrées, définissant deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Les sites tétraédriques sont généralement désignés par la notation A, et les sites octaédriques par la notation B. dans le site A, le cation est entouré par quatre ions d'oxygène, tandis que dans le site B le cation est entouré par six ions oxygène. La maille primitive du réseau contient huit cubes d'arrêt $a/2$ et possède ainsi 32 sites octaédrique dont 16 sont occupés et 64 site tétraédrique dont 8 seulement sont occupés.

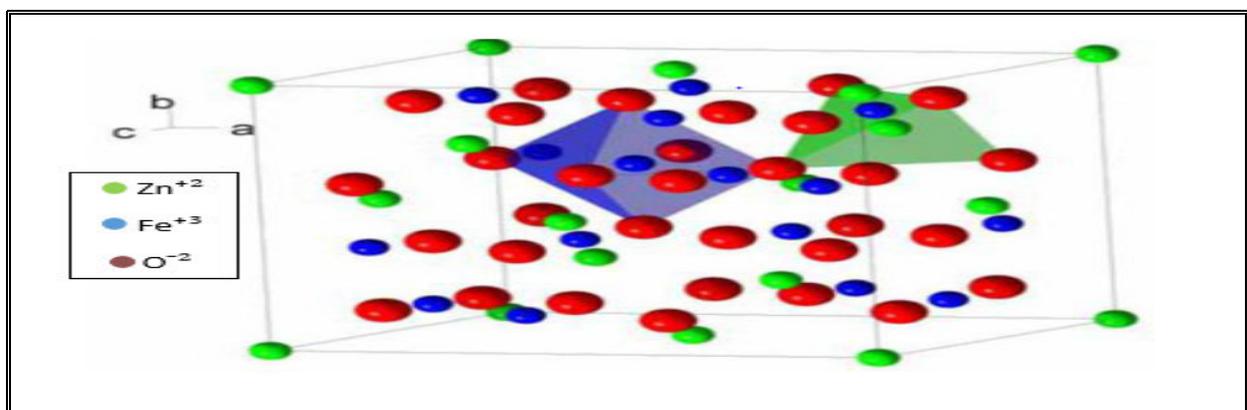


Figure I-4 : Représentation de la structure spinelle de $ZnFe_2O_4$

Chapitre I : partie théorique

Pour bien illustrer la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, d'arêtes $a/2$, appelés octants (figure I.5).

La figure I. 6 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. Ainsi les sites tétraédriques forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à face centrées d'arête a traduits l'un par rapport à l'autre de $a/4$ le long de la direction $[111]$.

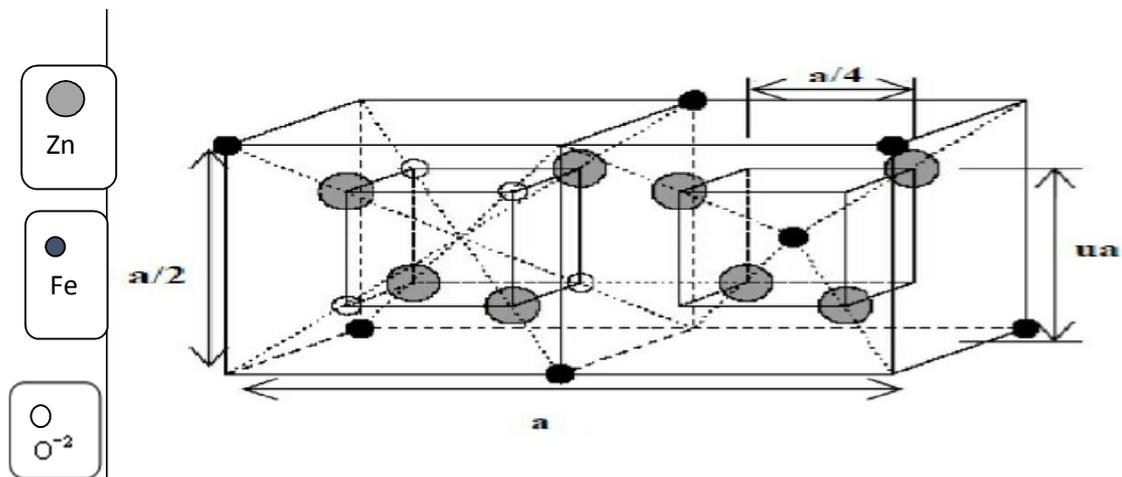


Figure I. 5: Représentation de deux cubes adjacents d'arête $a/2$.

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 du quart des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

L'ensemble de la structure peut être décrite aussi par un enchaînement de polyèdres (figure I.6). Où les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes, et forment des chaînes alors que les tétraèdres sont isolés les uns des autres. La brique unitaire du réseau spinelle peut alors se résumer en un ensemble de trois octaèdres et d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène en commun. Chaque oxygène de structure est en effet commun à 3 octaèdres et 1 tétraèdre comme l'illustre la figure I.7.

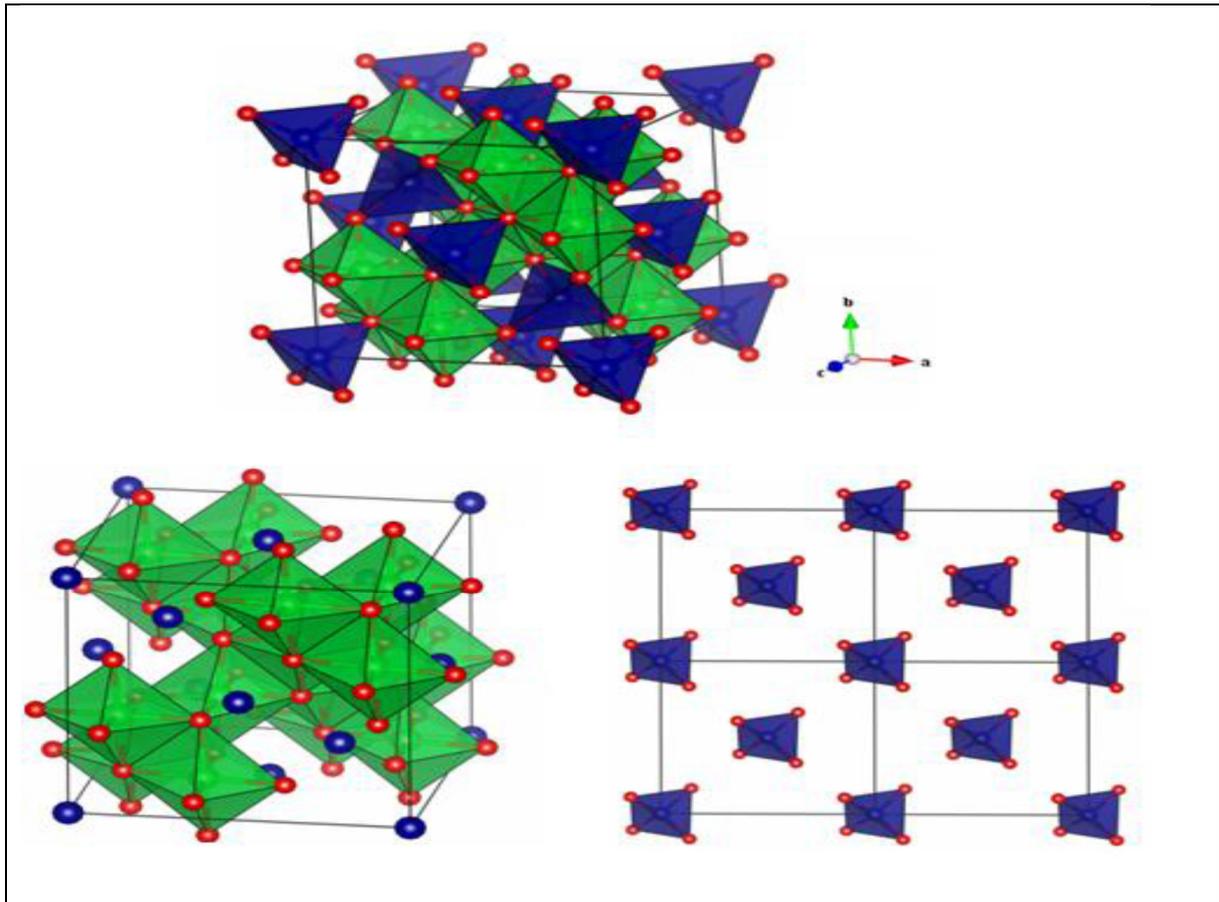


Figure I. 6 : représentation de la structure spinelle par polyèdres.

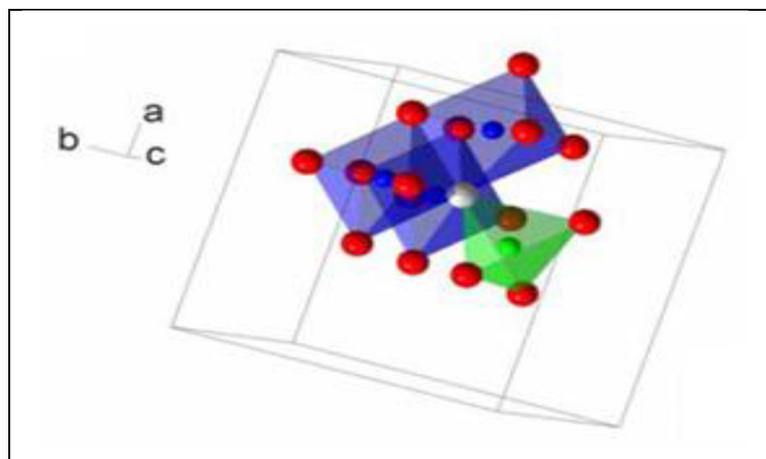


Figure I. 7: partage d'oxygène entre différents polyèdre dans la structure spinelle.

I.7.1. Distribution des cations dans les spinelles :

Dans les spinelles AB_2O_4 , les cations A (divalent) et B (trivalent) occupent les sites tétraédriques et octaédriques, le mode de répartition des cations dans ces deux sites permet de définir trois types de ferrites spinelle.

Chapitre I : partie théorique

Généralement la distribution de cation est indiquée par $(A) [B_2] O_4$ où les crochets indiquent l'occupation des sites octaédriques, et les cations entre parenthèses sont situés dans les sites tétraédriques. Si les cations A occupent les sites tétraédriques et les cations B occupent les sites octaédriques on parle alors de distribution **normale ou directe**. La phase cristalline associée est la Franklinite. Les spinelles directs les plus connus sont les ferrites de zinc et les ferrites de cuivre.

Une deuxième distribution extrême des cations est $(B) [AB] O_4$, qui représente un **spinnelle inverse**, où les tétraèdres sont occupés par la moitié des ions trivalents, et les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents. La phase cristalline associée est la Trévorite. Parmi ces spinelles on trouve les ferrites de nickel et les ferrites de cobalt. La troisième distribution est celle des **spinelles mixtes**, dans ce cas, une distribution intermédiaire caractérisée par un degré d'inversion de cation $(A_{1-\delta}B_\delta) [A_\delta B_{2-\delta}] O_4$, δ est le degré d'inversion, avec une valeur allant de 0 pour une distribution normale, jusqu'à 1 pour une distribution inverse. Ce paramètre dépend fortement du mode d'élaboration de ces ferrites.

Ferrite	Spinnelle	Paramètre de maille a (Å)	Densité (g/cm ³)
ZnFe ₂ O ₄	Direct	8.44	5.33
CuFe ₂ O ₄	Direct	8.37	5.42
CoFe ₂ O ₄	Inverse	8.39	5.29
NiFe ₂ O ₄	Inverse	8.33	5.38
Fe ₃ O ₄	Inverse	8.40	5.24
(Mn _{1-δ} Fe _{δ})[Mn _{δ} Fe _{2-δ}]O ₄	Mixte	8.51	5.00
(Mg _{1-δ} Fe _{δ})[Mg _{δ} Fe _{2-δ}]O ₄	Mixte	8.36	4.52

Tableau I.1 : Distribution cationique dans quelques ferrites spinelles.

I.8. Principales méthodes de synthèse des nano-ferrites :

Le contrôle de la taille, et de la morphologie des nanoparticules d'oxydes formées par précipitation en solution aqueuse, a fait depuis longtemps l'objet de très nombreuses

Chapitre I : partie théorique

recherches, et des techniques variées sont utilisées à cette fin. La synthèse est alors le plus souvent conduite en milieu multi phase. Le réacteur peut être constitué par des micelles ou des microémulsions, ou encore dans des résines échangeuses d'ions. La synthèse peut aussi être effectuée en milieu homogène mais visqueux (gels), l'abaissement de la vitesse de diffusion des précurseurs, limitant par conséquent la taille des objets. Toutes ces méthodes de synthèse ont été utilisées pour la préparation de particules de ferrites spinelles de taille nanométrique, présentant une distribution de taille mono disperse et une composition homogène. Dans ce qui suit, nous présenterons tout d'abord la méthode de synthèse la plus utilisée pour obtenir les ferrites de taille nanométrique, qui est la méthode Co-précipitation que nous utiliserons dans ce travail. Nous décrirons ensuite la synthèse en microémulsion. Et nous finirons par la description de la méthode sol-gel.

I.8.1. Méthode Co-précipitation :

La Co-précipitation est une des méthodes de synthèse les plus simple à mettre en œuvre, elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché puis calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

La Co-précipitation des cations entraîne la formation de particules solides en suspension. Elle se déroule en quatre étapes (**Figure I.8**). La première étape (zone I) est la formation de deux précurseurs de charge nulle, par une réaction de polycondensation inorganique dont la concentration croît avec le temps (variation du pH par addition de base). Lorsque la concentration dépasse une certaine valeur C_{min} (zone II), les réactions de condensation entre précurseurs par olation et/ou oxolation s'accélèrent et il y a apparition de germes au sein de la solution. Suivie d'une diminution brusque de la concentration en précurseur, et si cette diminution est inférieure à C_{min} la formation ultérieure de germes est bloquée. Et la phase de nucléation [23] commence. La séparation dans le temps des phases de nucléation et de croissance permet l'obtention de particules de taille homogène. La croissance se poursuit tant que la concentration en précurseur de charge nulle excède la solubilité du solide précipité. La dernière phase (zone IV) est le vieillissement, étape importante puisqu'elle va donner les caractéristiques finales des particules.

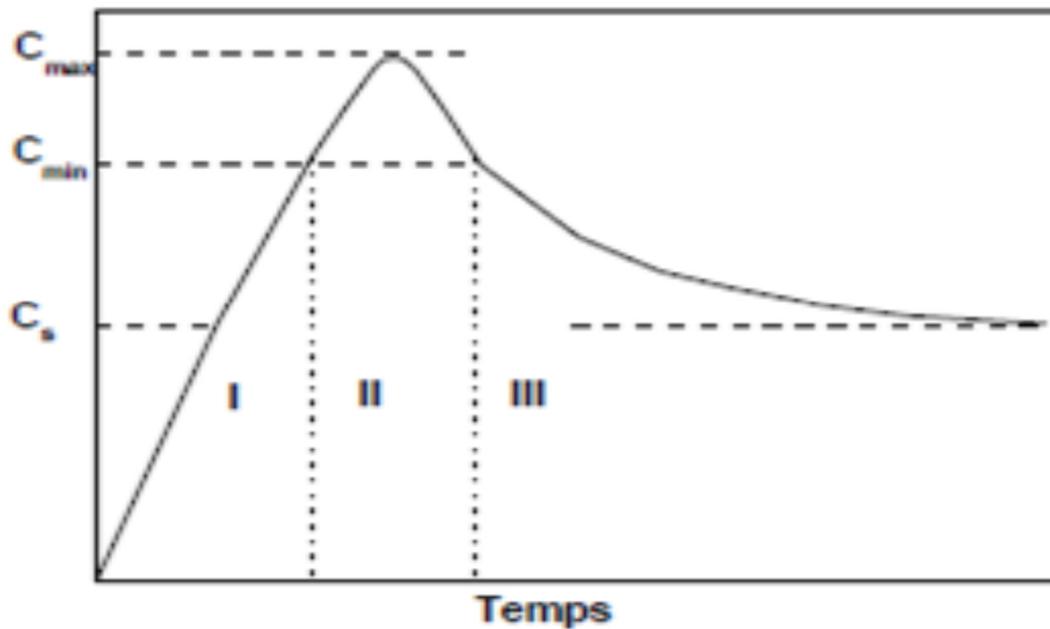


Figure I.8 : Variation de la concentration en précurseur à la cour de la réaction de précipitation.

Dans cette méthode, la taille, la forme, et la composition des nanoparticules magnétiques finale, dépend beaucoup du type de sels utilisés (chlorures, sulfates ou nitrates), de la température de réaction, de la valeur du pH, de la concentration ionique des réactifs et de la nature de la base. Récemment, des progrès significatifs ont été réalisés, par l'utilisation d'additifs organiques comme stabilisateurs et/ou d'agents réducteurs. Ainsi des nanoparticules de magnétite monodisperses, de différentes tailles comprises entre 4 et 10 nm ont pu être préparées.

I.8.2. Méthode microémulsion :

La technique de synthèse par microémulsion est l'une des méthodes les plus récentes pour la préparation de nanoparticules inorganiques. Une émulsion se forme quand une quantité appropriée d'un agent tensio-actif, est mécaniquement agité avec de l'huile et de l'eau produisant résultant en une dispersion à deux phases, où on distingue l'une des phases sous forme de gouttelettes enrobées de tensio-actif, qui est dispersé dans l'autre phase. Ces émulsions sont d'aspect laiteux ou trouble. Cet aspect dû à la taille des gouttelettes qui varient de 0,1 à 1 micron.

En règle générale, les tensio-actifs sont utilisés pour réduire la tension interfaciale entre deux phases non miscibles. Ils sont pour la plupart, des molécules organiques avec un groupe

Chapitre I : partie théorique

de tête polaire (hydrophile) et une longue chaîne alkyle (hydrophobe) [24]. Dans les microémulsions d'eau dans l'huile, la phase aqueuse est dispersée en microgouttes entourées par une monocouche d'agent tensio-actif. La taille des micelles est déterminée par le rapport molaire entre l'eau et l'agent tensio-actif.

Le mécanisme de formation de nanoparticules dans la microémulsion n'a pas encore été bien compris. Cependant, le mécanisme proposé pour la synthèse des nanoparticules à l'intérieur des microémulsions par certains chercheurs (Clifford, et al. 2001; Capek., 2004; Chen, et al, 2006) est représenté schématiquement dans la figure I.9.

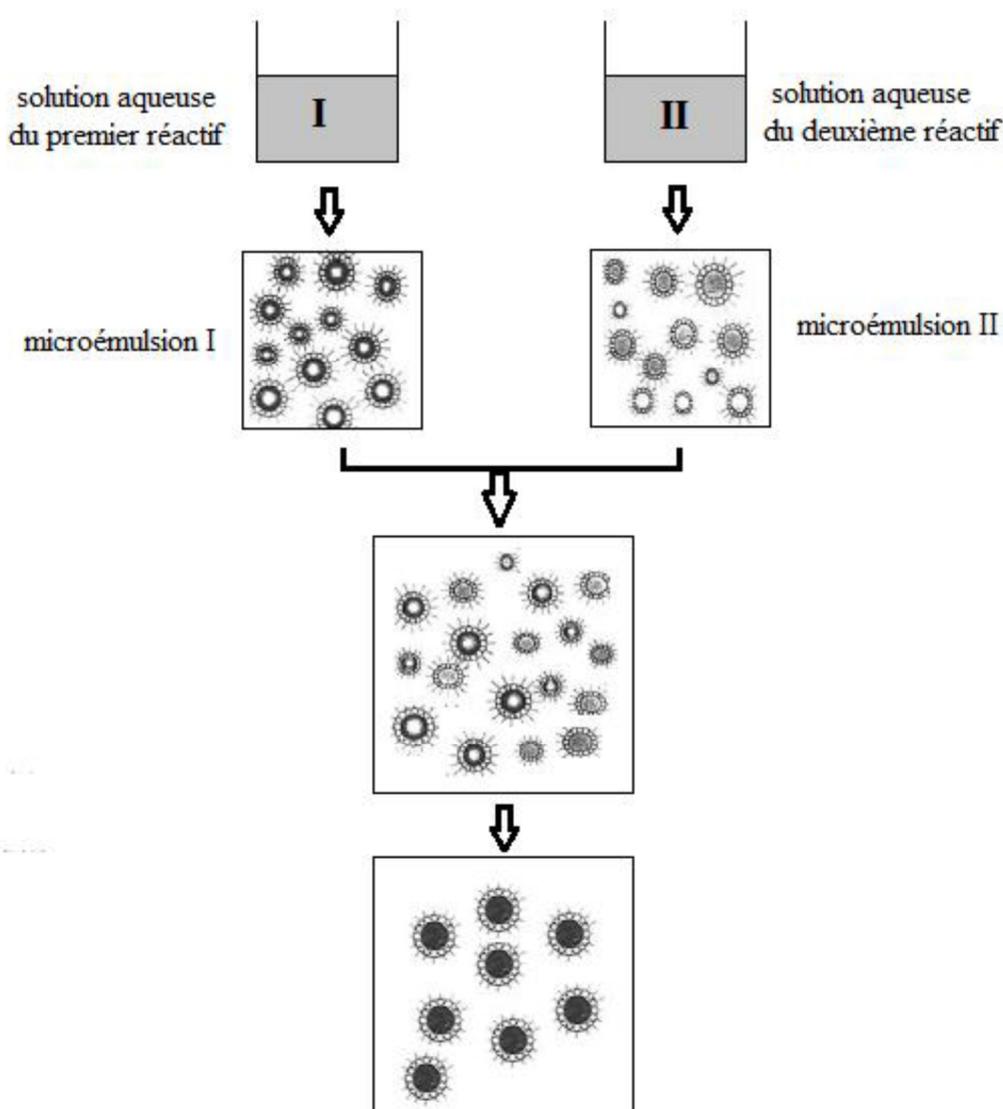


Figure I. 9 : principales étapes d'une synthèse par voie Microémulsion.

Chapitre I : partie théorique

Comme le montre la figure I.9. En mélangeant deux microémulsions eau-huile contenant les réactifs désirés, l'échange de réactifs aura lieu au cours de la collision de gouttelettes en microémulsion. L'échange de réactif est trop rapide et la réaction de précipitation se produit dans les nano gouttes, ce qui est suivie par la nucléation, la croissance et la coagulation des particules primaires, ce qui entraîne la formation des nanoparticules finales entouré par l'eau et stabilisé par l'agent tensio-actif. Par addition d'un solvant, tels que l'acétone ou l'éthanol, le précipité peut être extrait en filtrant ou en centrifugeant le mélange.

Les réactions par Microémulsions sont une classe unique de systèmes ayant des propriétés nouvelles en raison de leur haut degré de dispersion, de la très faible taille, et un bon potentiel de contrôle de la réaction chimique. Cependant, le rendement très bas et les grandes quantités de solvant nécessaire pour la synthèse limite son utilisation.

I.8.3. Méthode sol/gel :

Le procédé sol-gel est connu depuis plusieurs années, il a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen [25] vers la moitié du XIXème siècle. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Où le « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre, est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Ce procédé [26,27] offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Il ne fait pas appel à la fusion ou au frittage de poudres pour produire des céramiques, mais il utilise une solution contenant des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes ou les sels métalliques. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires comme les alcoxydes des métaux dispersés dans un solvant organique, ou bien, des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses [28].

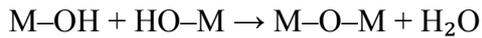
L'étape d'hydrolyse se schématise par la réaction :



L'étape de condensation se représente comme suite :



Chapitre I : partie théorique



éqI-5

Où M représente un cation métallique tel que le silicium, le titane, le zirconium, etc. ; et R, un groupement organique alkyl. L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés. Par conséquent, les cinétiques de gélification et les microstructures finales des gels ne sont pas identiques.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [29-33]. En fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et bien entendu, films ou couches minces (figure I.10) [34].

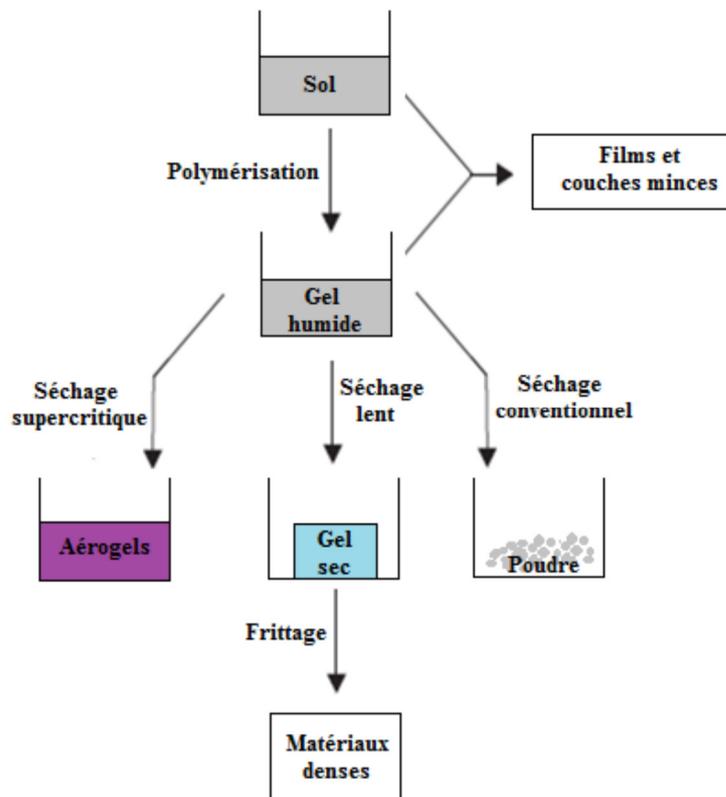


Figure I-10 : la méthode sol-gel et ses produits

Chapitre I : partie théorique

I.9 Les catalyseurs :

Un catalyseur est une substance qui sert à augmenter la vitesse de la réaction chimique sans être consommé par la réaction.

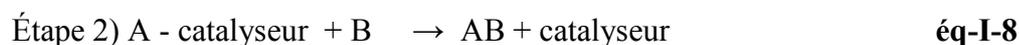
Plusieurs réactions chimiques produites en industrie pour des besoins divers, ne seraient pas rentables sans l'ajout de catalyseurs pour accélérer les réactions.

Le catalyseur fonctionne en diminuant l'énergie d'activation pour qu'une plus grande partie des réactifs aient assez d'énergie pour réagir. Il fournit un mécanisme alternatif à la réaction.

- Mécanisme expliquant le fonctionnement du catalyseur pour la réaction :



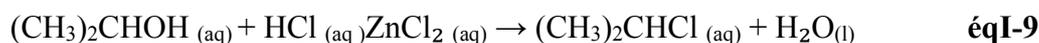
- Voici un mécanisme alternatif qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction en baissant l'énergie d'activation.



I.9.1 Catalyseur homogène :

C'est un catalyseur qui a la même phase (solide, liquide ou aqueuse) que les réactifs. Il catalyse les réactions en phase gazeuses et aqueuses.

Exemple :



Le catalyseur homogène est le $\text{ZnCl}_2_{(aq)}$. La réaction a lieu en solution aqueuse et catalyseur l'est aussi.

I.9.2 Catalyseur hétérogène :

C'est un catalyseur qui est dans une phase différente que celle des réactifs. Le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse

Chapitre I : partie théorique

Exemple :

La dismutation de l'eau oxygénée H_2O_2 en présence de platine en eau et dioxygène :



I.9.3 Catalyseur biologique :

Ce sont des molécules appelées enzymes. On en retrouve plusieurs dans le corps humain qui participe à diverses fonctions métaboliques comme la digestion.

I.10. La photo-catalyse :

I.10.1 Principe et mécanisme :

La photo-catalyse est un procédé d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photo catalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur. Un semi-conducteur se caractérise, par rapport à un conducteur métallique, par une série de niveaux énergétiques occupés, en particulier une bande interdite ou « bande gap ». Cette dernière est de quelques eV et sépare la bande occupée de plus haute énergie dite bande de valence (BV) de la bande conduction (BC) vide à l'état fondamental. Le principe de la photo catalyse est basé sur la génération de photoélectrons(e^-) dans la bande de conduction et de trous (h^+) dans la bande de valence du semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite . Les charges e^- / h^+ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés [35]. Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) comme le montre la figure I.11

La dégradation photo catalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes

- Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire ($h\nu / h^+$) par une réaction d'oxydoréduction (ex. photosensibilisation).

Chapitre I : partie théorique

- Réaction de la molécule avec un radical ou une espèce oxygénée formé lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbées avec la paire $(h\nu/h^+)$ [36].

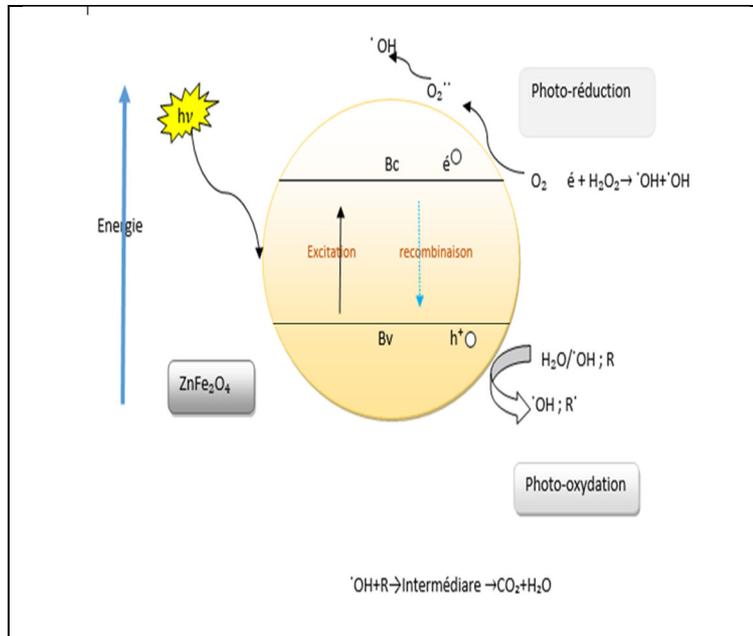


Figure I-11 : Processus de la photo-catalyse.

I.10.2 Avantages de la photo-catalyse :

La photo catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- Procédé simple ou il n'y a pas d'additifs chimiques.
- Moins cher et très économique.
- Utilisation d'une source d'énergie renouvelable et non polluante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- Destruction totale des polluants à différentes températures.

Chapitre I : partie théorique

I.11 Ibuprofène :

I.11.1 Généralités sur les substances pharmaceutiques :

I.11.1.1. Définition :

Le terme «produits pharmaceutiques» couvre une classe complexe des composés largement utilisés. Actuellement des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies. Chaque année des centaines de nouvelles molécules synthétisées remplacent les composés obsolètes [37].

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon l'effet pour lequel elles sont conçues (Antibiotiques, Analgésiques...), Leur structure chimique (parmi les Antibiotiques : Quinolones, Céphalosporine...), Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants). Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques, elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre ,Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains . Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi un grand potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement.

En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotiques, et parmi les transformations Abiotiques, la photo-dégradation qui est le processus d'élimination le plus important, ce qui conduit parfois à la formation de produits beaucoup plus toxiques que les composés parentaux [38].

Chapitre I : partie théorique

I.11.1.2 Définition de l'ibuprofène :

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien (NSAIDs) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974 [39, 40].

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [41] et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins élevés que les autres médicaments de la même famille [39].

Les données de travaux scientifiques indiquent que l'ibuprofène n'as pas d'effet sur la prévention du VIH [40]. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un produit hydrophobe [42]. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin. Son numéro CAS (Chemical Abstracts Service) est 15687-27-1 [43].

I.11.1.3 Toxicité pour les organismes vivant :

Les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent incomplètes [44]. Une étude d'évaluation des risques a mesuré des valeurs d'écotoxicité de certains produits pharmaceutiques dont l'ibuprofène en utilisant trois tests biologiques différents, à savoir, les poissons, les daphnies et les algues.

Cette étude a montré que certains composés, tels que l'ibuprofène, diclofénac et les fibrates (clofibrique, gemfibrozil), ont une influence dans le trois tests biologiques [45].

Chez l'homme, en tant que médicament hydrophobe, l'ibuprofène peut avoir une très faible biodisponibilité et une incidence dans la toxicité gastro-intestinale et l'ulcération.

D'autre part, les produits potentiellement toxiques peuvent être générés par la dégradation incomplète des polluants organiques lors de leur traitement par des procédés d'oxydation chimiques, photochimiques ou électrochimique.

Chapitre I : partie théorique

I.11.1.4 Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène :

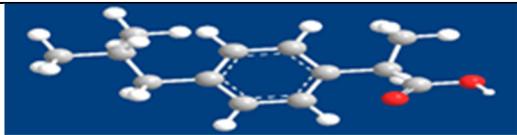
Formule	$C_{13}H_{18}O_2$
Structure	
Masse molaire	$206,2808 \pm 0,0123$ g/mol
T _f (°C)	76°C
Pka	4,54 à 25°C
Solubilité	0,043 mg/L dans l'eau à 37°C Soluble dans la plupart des solvants organiques

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène

I.11.1.5 Oxydation de l'ibuprofène :

Il faut noter que l'oxydation complète de l'ibuprofène ne signifie pas la dégradation totale de tous les composés organiques présents dans la solution à cause de la formation des intermédiaires de la réaction d'oxydation. L'oxydation de l'ibuprofène peut conduire à la formation de plusieurs intermédiaires toxiques, La minéralisation des solutions traitées donne une bonne indication de la désintoxication, puisque tous les composés aromatiques ou cycliques, responsables de la toxicité, seront complètement détruits [46].

Chapitre II :

Partie expérimentale

CHAPITRE II : partie expérimentale

II.1 Introduction :

Ce chapitre décrit la synthèse de ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ par la méthode Co-précipitation ainsi que l'ensemble des techniques utilisées pour leur caractérisation structurale, morphologique, optique, photo catalytiques et électrochimique. 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 optique (réflectance diffuse (gap)), caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) et une caractérisation électrochimique enfin nous entamons la partie photo-catalytique (dégradation d'Ibuprofène) sur l'oxyde synthétisé sous illumination artificielle (lampe), puis l'échantillon étudié sera analysé par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).

II.2 Techniques de préparation de catalyseur :

II.2.1 Précurseurs utilisés :

La synthèse de ferrite spinelle dans ce travail a nécessité l'utilisation des réactifs et des produits chimiques suivants :

- Chlorure de fer Hydraté $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (panreac ; Pureté (98-100) %)
- Chlorure de Zinc Hydrate $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ (Merck ; pureté 99%)
- Hydroxyde de Sodium NaOH (Merck ; pureté 99%)
- Acétonitrile C_2H_3N

II.2.2 Protocole de synthèse :

Dans ce travail, la ferrite spinelle $ZnFe_2O_4$ a été préparée par la méthode de synthèse de voie liquide qui est la technique de Co-précipitation ; ce catalyseur est synthétiser à base de deux chlorures (chlorure de fer Hydraté et chlorure de Zinc Hydraté) suivants la réaction :



Le protocole de synthèse utilisée pour cette technique sera détaillé dans ce qui suit :

❖ La méthode Co-précipitation :

CHAPITRE II : partie expérimentale

Les précurseurs utilisés pour la synthèse des nanoparticules par la réaction de Co-Précipitation sont les deux chlorures (chlorure de fer Hydraté $\text{Fe}(\text{Cl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et chlorure de Zinc Hydraté $\text{Zn}(\text{Cl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), avec l'hydroxyde de sodium NaOH comme agent responsable de la précipitation.

Les masses des précurseurs calculés en respectant la stœchiométrie sont solubilisés dans un volume de 60 ml d'eau distillée dans un ballon tri-colle à température ambiante, ensuite les solutions de sels métalliques divalents et trivalents sont mélangés et chauffé dans un montage à reflux à une température de 60°C pendant 20 min sous agitation magnétique (figure II.1).

Une solution de base (NaOH) est ensuite ajoutée gouttes à gouttes dans le ballon tri-col contenant la solution des chlorure (en mesurant le pH), à pH égale à 11 on arrête l'ajout de la base, le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 2 heures à une température de 100°C .

Le produit final est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 7(neutre), le produit récupéré est alors séchée à l'étuve pendant une nuit.

La poudre obtenue est broyée et calciné à température $T=750^\circ\text{C}$ pendant 8h.

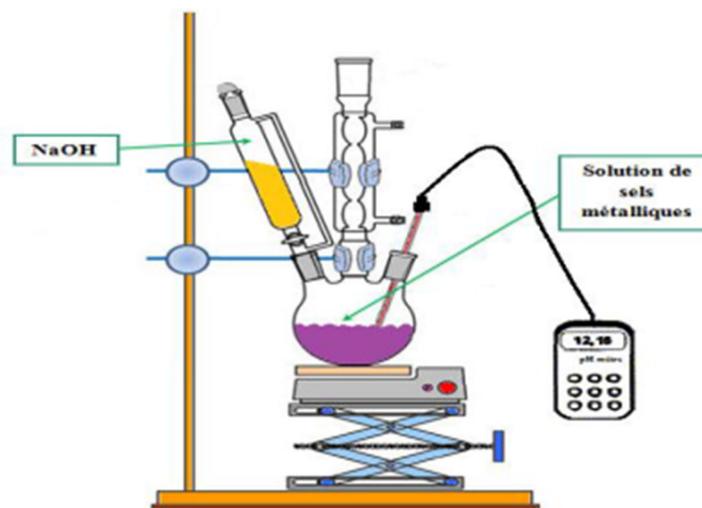


Figure II. 1 : Représentation schématique du montage à reflux pour la réaction de Co-précipitation.

CHAPITRE II : partie expérimentale

Cette partie de synthèse a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie gaz naturel à l'Université des Sciences et de la Technologies Houari Boumediene(USTHB).

Les Précurseurs et les montages de synthèse illustrée :



Figure II.2 : produits chimique.



FigureII.3 :balance.



FigureII.4 : PH mètre.



Figure II.5:Montage a reflux.



FigureII.6 : lavage (filtration sous vide).



Figure II.7 : broyage.



FigureII.8 : four (calcination).

CHAPITRE II : partie expérimentale

1) Montage a reflux	2) Lavage	3) Broyage	4) Calcination
<ul style="list-style-type: none">• Ballon tri-colle• Réfrigérant• Plaque chauffante et agitateur• Barreau magnétique• Tuileaux	<ul style="list-style-type: none">• Pompe à vide• Buchner• Papier filtre	<ul style="list-style-type: none">• Mortier	<ul style="list-style-type: none">• Nacelles• Four a calcination

Tableau II-1: Verrerie utilisés.

II.3 Préparation des pastilles :

La caractérisation des propriétés électrochimiques e ; photo-électrochimiques et analyse FTIR nécessitent l'emploi des pastilles compactes de hautes propriétés mécaniques, Pour cela, la poudre d'oxyde a été comprimée sous une pression unie axiale de 5 Kbar à l'aide d'une presse mécanique (pastilleuse), Les pastilles ainsi préparée sont conservée dans une étuve à 50 °C jusqu'au moment de l'analyse. Ces pastilles doit être très fines de telle sorte qu'elle soit aussi transparentes au rayonnement infrarouge. Voici le dispositif qui permettant l'élaboration des pastilles.



A : Cylindre
B : Base
C : Piston
D : Deux pastilles inox aux surfaces polies



Figure II-10: Presse hydraulique à pastiller.

CHAPITRE II : partie expérimentale

II.4 Préparation de l'électrode de travail :

La partie électrochimique nécessite l'emploi d'une électrode de travail, pour élaborer cette dernière, la laque d'argent est étalée à la surface intérieure de la pastille pour minimiser la résistance de contact, ensuite on réalise le contact électrique sur la pastille à l'aide d'un fil en cuivre soudé sur la surface de la pastille par de l'étain, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de telle sorte que seule la pastille soit en contact avec l'électrolyte (Figure II-11).

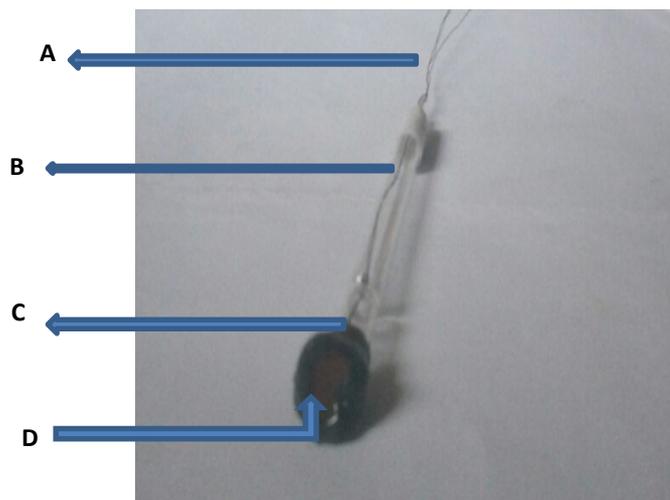


Figure II- 11: Électrode de travail utilisée.

- Fil en cuivre : A
- Tube en verre : B
- La résine époxy : C
- Pastille : D

II.5 Méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées :

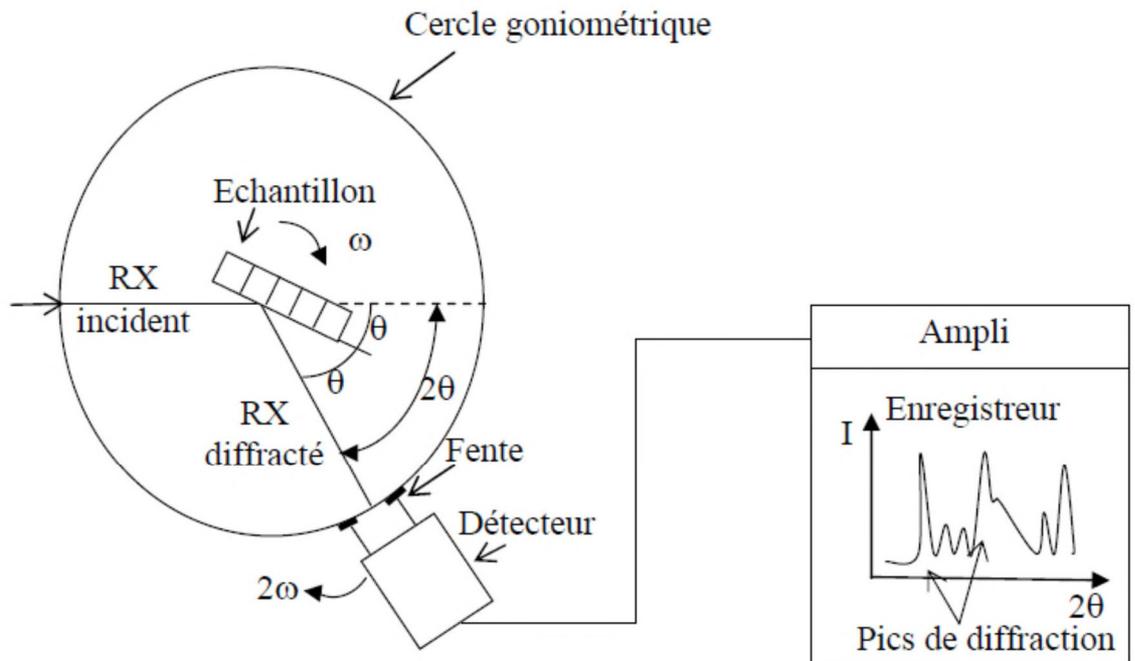
II.5.1 La diffraction des rayons X(DRX) :

La diffraction des rayons X sert à déterminer la structure cristalline d'un matériau (Cristallin ou poly-cristallin) donné. Le dispositif de caractérisation est constitué d'un goniomètre automatisé et commandé par un logiciel [47]. Cette technique est basée sur l'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon lors de son déplacement et celui du détecteur. L'échantillon et le détecteur tournent à des vitesses uniformes de θ et 2θ respectivement.

CHAPITRE II : partie expérimentale

Le dispositif expérimental (figureII.12) contient :

- Une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon
- Un cercle goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon
- Un détecteur



FigureII.12: Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X.

Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lissé par le logiciel. Des pics apparaissent sur le spectre, ils correspondent à des familles de plan (hkl). Afin d'identifier chaque famille, il faut se référer aux fichiers ASTM (American Society for Testing Matériels).

II.5.1.1 Principe de fonctionnement :

Cette technique permet la détermination de la structure des phases cristallisées. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Ces angles de diffraction sont liés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance inter-réticulaire de familles de plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg :

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

Avec : n est l'ordre de diffraction.

CHAPITRE II : partie expérimentale

II.5.1.2 Conditions d'analyse :

L'appareil utilisé est un diffractomètre type BRÜKER D5005 (figII.13) 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° (2θ) avec un pas de $0,02^\circ$ et une durée d'acquisition de 1s par pas.



FigureII.13: diffractomètre type BRÜKER D5005.

▪ Calcule de paramètre de la maille :

La ferrite de zinc ZnFe_2O_4 adopte une symétrie cubique relative à la structure de type spinelle. Le paramètre de la maille peut être déterminé en utilisant la formule de Bragg et celle de la distance inter-réticulaire en fonction du paramètre de maille.

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

éqII-3

CHAPITRE II : partie expérimentale

Et pour un système cubique :

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

Avec :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plans hkl

h, k et l : les indices de Miller des plans réticulaires

a : le paramètre de maille

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, dans ce cas la longueur d'onde utilisée est celle de cuivre ($\lambda = 1.5407 \text{ \AA}$)

θ_{hkl} ou θ est l'angle d'incidence en degrés

Ainsi, le paramètre de maille peut être déduit par :

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

▪ Détermination de la Taille moyenne des particules :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des Spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains d'échantillon,

Nous avons utilisé la relation de Scherrer [48] :

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

Ou :

D : est la taille des grains ($[D]=\text{nm}$).

K : constante $\simeq 0.9$

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

▪ **Calcul de la surface spécifique :**

La Surface spécifique est calculée à partir de la relation :

$$S=6/ (\rho_{\text{exp}} * D) \quad [53] \quad \text{éqII-7}$$

Où ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale.

La masse volumique théorique est donnée par la formule suivante :

$$\rho \text{ (g/m}^3\text{)} = \frac{8M}{Na^3} \quad [53] \quad \text{éqII-8}$$

Où :

M : masse molaire.

N : nombre d'Avogadro.

a : paramètre de maille.

II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique électronique basée sur le principe des interactions électron-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon La figure (II.14) illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

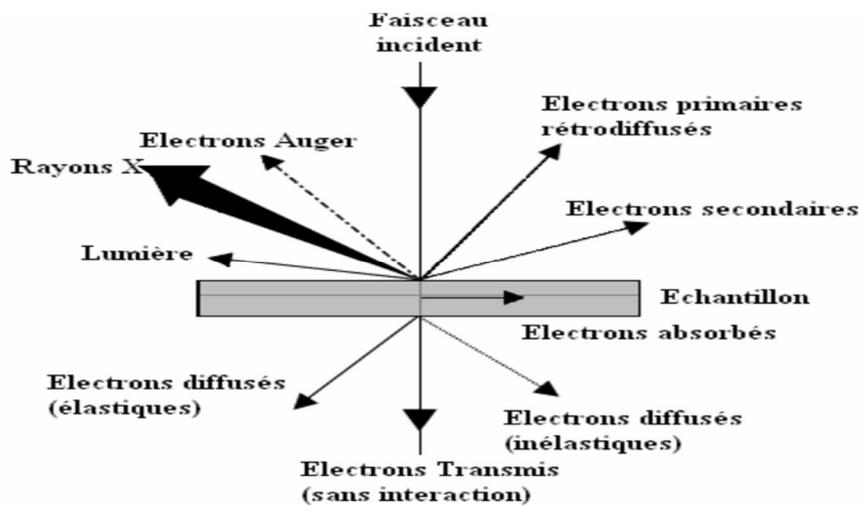


Figure. II-14: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la réalisation des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (Figure II. 15).

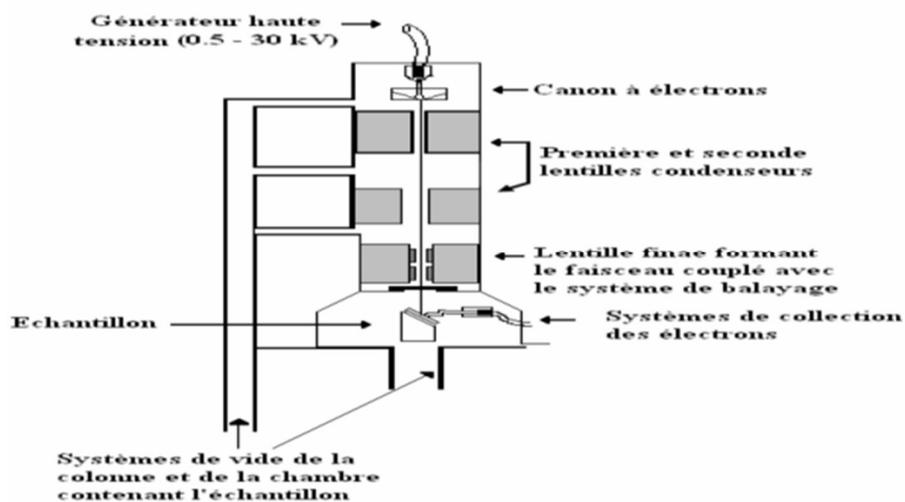


Figure. II. 15: Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).

II.5.2 .1 Principe de fonctionnement :

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser, en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi la reconstitution d'une image en 3 dimensions de la surface. Un microscope de type JEOL JSM-6360LV est utilisé (figureII.16).

CHAPITRE II : partie expérimentale

II.5.2.2 Appareillage :

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-16: microscope électronique à balayage.

II.5.3 Méthode de Réflectance diffuse (gap) :

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

II.5.3.1 Principe de fonctionnement :

Le semi-conducteur absorbe la lumière au-dessous d'un seuil de longueur d'onde caractéristique au λ_g où elle correspond à la bande interdite du SC (E_g) suivant la relation

CHAPITRE II : partie expérimentale

$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda g \text{ (nm)}} \quad \text{éqII-9}$$

La largeur de la bande interdite E_g est évaluée à partir du tracé de la réflectance diffuse R (%) en fonction de la longueur d'onde (λ). Le point d'inflexion correspond à λ_0 et en utilisant l'expression. En plus, α augmente avec l'énergie du photon suivant une équation de type :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad \text{éqII-10}$$

Où : A est une constante,

ν est la fréquence

h la constante de Planck.

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

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

II.5.3.2 Appareillage :

Le spectrophotomètre (SPECORD 200 Plus) (figureII.17) fonctionne dans la gamme (190-1100 nm). Il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE qui est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine (300-700 nm)



Figure II-17 : le spectrophotomètre (SPECORD 200 Plus).

II.5.4 Infra-Rouge (IR) :

Pour caractériser les bandes de vibrations des oxydes et confirmer l'existence des phases, une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée.

II.5.4.1. Principe de fonctionnement :

Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

II.5.4.2 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 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectromètre est couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leurs traitements (figure II-18).

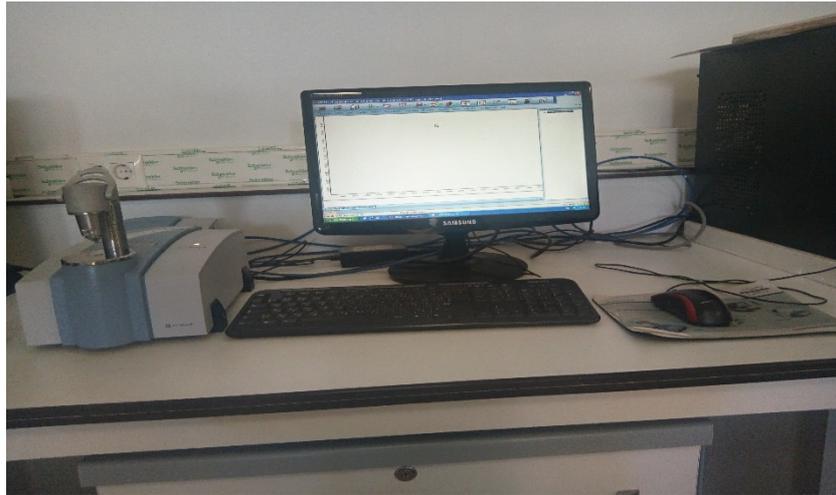


Figure II-18: spectromètre IR à transformée de Fourier.

II.6 Caractérisations électrochimiques :

II.6.1 Mesure électrochimique et photo-électrochimique :

Les propriétés photo-électrochimiques sont nécessaires pour déterminer :

- Le type de conduction dans le semi-conducteur (p ou n).
- Le domaine de stabilité électrochimique.
- Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) caractéristique du semi-conducteur.
- Le courant d'échange (I_{ech}) qui est un indicateur de la corrosion.

Pour cela, nous avons utilisé un montage constitué d'un potentiostat PGZ301 (Radiomètre), d'une cellule électrochimique en Pyrex contenant la solution électrolytique (figure II-19). Le système comprend trois électrodes.

- ✚ L'électrode de travail (ET) composé d'une pastille frittée. Le polissage d'électrode est une étape cruciale dans l'étude électrochimique. L'échantillon préparé est poli à l'aide d'une polisseuse en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine (1200 μm). Le polissage est ensuite affiné sur feutrine et l'électrode est rincée avec de l'eau distillée.
- ✚ L'électrode de référence au calomel saturé (ECS) dont le potentiel est de 0,246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la suite du travail, tous les potentiels sont donnés par rapport à (ECS).

CHAPITRE II : partie expérimentale

- ✚ L'électrode auxiliaire polarisable ou contre électrode (CE) en platine de surface 1 cm^2 . L'électrode est nettoyée dans HNO_3 puis rincée à l'eau distillée après chaque manipulation.

La courbe intensité-potential $I(V)$ a été tracé au moyen du dispositif expérimental à l'aide d'un potentiostat en milieu aéré. Avant chaque mesure, on suit le potentiel libre du système, jusqu'à stabilisation, condition nécessaire pour obtenir une courbe exploitable. La courbe est tracée à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} .

Les trois électrodes (Electrode de platine, électrode au calomel saturé ECS et électrode de travail) baignent dans la solution. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat Voltalab PGZ301 (Figure II-19), une fréquence fixe est appliquée avec un incrément de 10 mV .



Figure II -19: Représentation schématique du montage électrochimique.

A : Ordinateur

B : lampe

C : Cellule électrochimique

D : Potentiostat (Volta lab PGZ 301)

E : Électrode de travail

CHAPITRE II : partie expérimentale

F : Électrode de référence ECS

G : Électrode auxiliaire en Pt

H : Solution NaOH pH=11

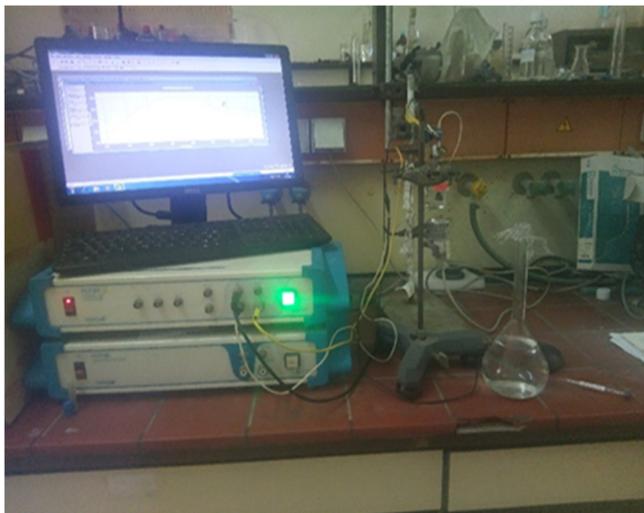


Figure II -20: Le dispositif électrochimique utilisé.

II.6.2 Photo-activité :

II.6.2.1 Le dispositif expérimental du photo-catalyse :

Cette partie de teste-catalytique a été réalisée au niveau du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimique (**CRAPC**).

Les précurseurs utilisées est donnée dans le tableau suivant :

CHAPITRE II : partie expérimentale

Verreries	Produits	Appareillages
<ul style="list-style-type: none">• Réacteur à double parois• Agitateur magnétique• Barreaux magnétique• Seringue• Tube à essais• Lampe UV• Support	<ul style="list-style-type: none">• Ibuprofène• NaOH (0,1M)• NaOH (1M)• Eau distillé• Catalyseur synthétisé ZnFe₂O₄	<ul style="list-style-type: none">• HPLC (chromatographie liquide à haute performance)

Tableau II-2 : produits et verreries utilisés lors de la synthèse.

II.6.2.2 Préparation de la solution a dégradé :

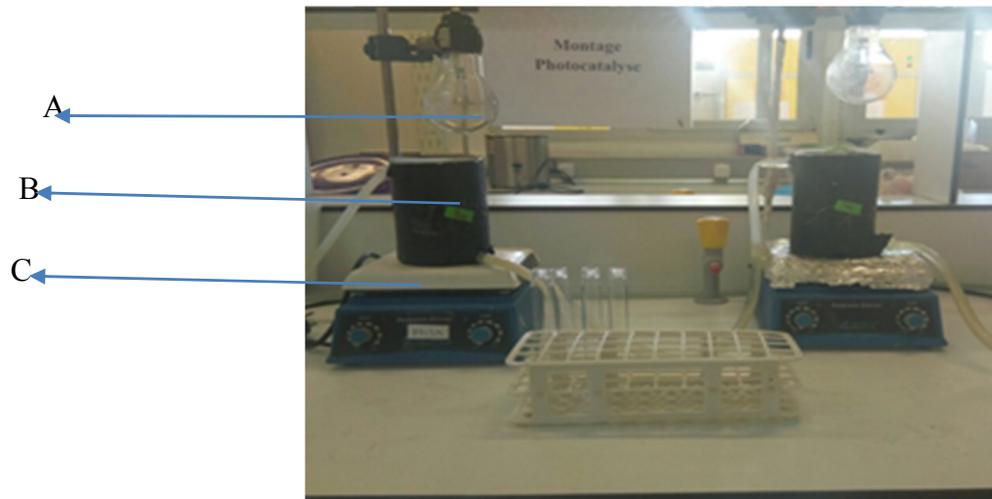
Conditions optimales 200ppm dans une solution à PH=11 ($m_{ibP} = 40\text{mg}$, $m_{Cat} = 40\text{mg}$, $V_{NaOH} = 200\text{ml}$)

Une quantité de 40 mg de l'ibuprofène et 40mg de catalyseur ZnFe₂O₄ est pesée à l'aide d'une balance,

- ❖ 40mg de l'ibuprofène est dessous en utilisant 4ml d'une solution NaOH (0,1 M)
- ❖ 200ml d'une solution à PH=11 est préparer et ajouter à l'ibuprofène
- ❖ 40mg de catalyseur est ajouté à la solution précédente
- ❖ La solution est laissée pendant 1h à l'abri de la lumière pour que le phénomène d'adsorption se réalise
- ❖ Après 1h on lance la dégradation sous lumière visible.

Le teste catalytique est réaliser dans un réacteur à double parois de type Pyrex permettant la circulation d'eau. La température de réaction est fixée à l'aide d'un bain thermostat (FigureII-20). La solution est maintenue sous agitation magnétique continue à vitesse constante (600t/min) pour assurer l'homogénéité du système réactionnel Pendant 4h avec un prélèvement de 3ml chaque 30min.

L'échantillon est analysé par HPLC.



FigureII-21: Dispositif expérimental du test catalytique utilisé.

❖ Le dispositif expérimental de dégradation contient :

- Source d'irradiation A
- Bain thermostat B
- Agitateur magnétique C
- Barreau magnétique

II.7 Prélèvement et analyse d'échantillon :

La cinétique de la réaction a été analysée par Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

II.7.1 Principe de HPLC :

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène très performante et présente un champ d'application très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser qualitativement et quantitativement et de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide.

Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe.

CHAPITRE II : partie expérimentale

L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité du composé et donc son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. On peut ainsi, en faisant varier la composition des phases, jouer sur la qualité de séparation et sur le temps de rétention (donc la durée d'analyse).

II.7.2 Appareille (HPLC) utilisé :

L'analyse des produits et de réactif de la réaction est assurée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) type (hp), HEWLETT PACKARD Agilent série 1100, $\lambda = 273\text{nm}$, avec une colonne type ZORBAX EclipseC18 (gel de silice) (4,6 x 150 nm, 5 μm), utilisant une phase mobile eau acitonetрил (30%70) à pH = 2,8 (figureII.22)

✚ Les conditions d'analyse sont :

- Volume injecté : 20 μL
- Température de four : 40 °C
- Débit d'injection : 1 ml/min



FigureII-22 :L'appareil HPLC utilisée.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations présentées dans le chapitre précédent. Nous allons d'abord montrer les différentes caractérisations et nous donnerons ensuite les résultats de test photocatalytique effectué avec l'échantillon ZnFe_2O_4 pour évaluer leur efficacité vis-à-vis de la réaction de dégradation de l'ibuprofène sous irradiation des rayons visible (lampe).

III.1 Diffractomètre à rayon X :

La phase formée après calcination, a été identifiée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre à poudre BRÜKER de type D5005 doté d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Le résultat d'analyse DRX de matériau ZnFe_2O_4 est donné par la figure III.1. L'indexation des pics permet d'identifier la phase cristallographique correspondant à la structure voulue.

- A partir de diagramme DRX de la figure III.1 on peut observer que tous les pics de réflexion de la phase spinelle ZnFe_2O_4 correspondent bien à la carte JCPDS standard 22-1012 [49]. Les pics de diffraction aux valeurs 2θ de 29.92 ; 35.28 ; 36.92 ; 42.88 ; 53.16 ; 56.72 ; 62.24 et 73.64 correspondent aux plans (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) et (533), respectivement qui peut être facilement attribué à une phase cubique de spinelle **ZnFe₂O₄**. On observe qu'il n'y a pas de pic supplémentaire pour cet échantillon. D'autre part, aucune autre phase d'impureté n'a été détectée pour cet échantillon, ce qui indique que la structure est cubique monophasée avec groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

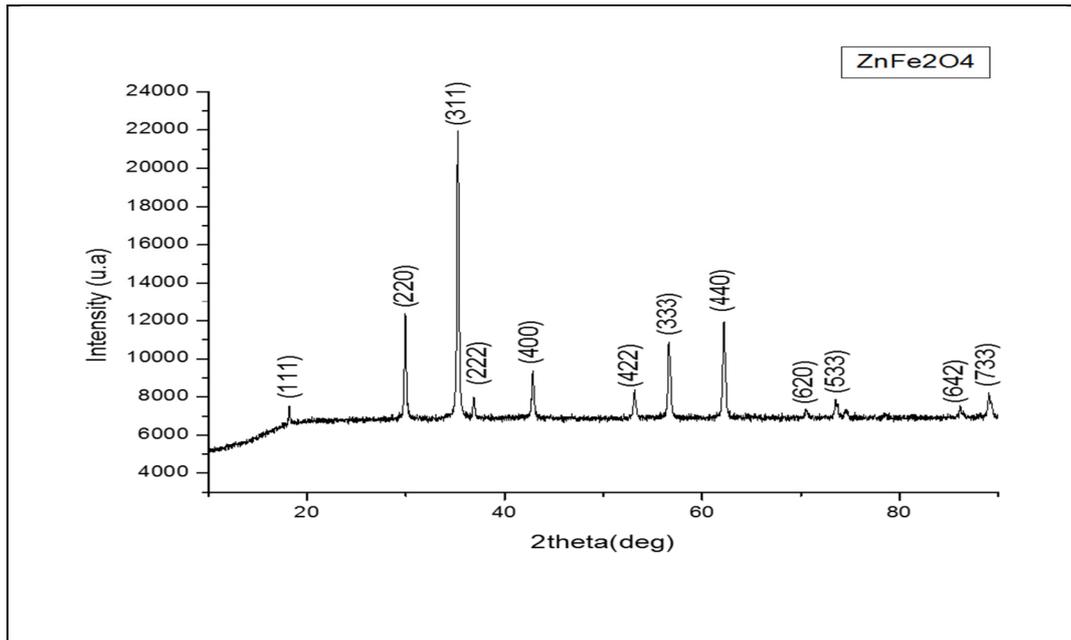


Figure.III.1: Diffractogramme de diffraction des rayons X de ZnFe_2O_4 .

Le paramètre de la maille a été déterminé en utilisant la formule de Bragg [50] et celle de la distance inter-réticulaire en fonction du paramètre de maille. Le paramètre de la maille calculé est égal à 8.44 Å.

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [48] qui lie la largeur intégrale 2θ à la taille D des cristallites. En prenant la valeur de la largeur à mi-hauteur Full Width at Half Maximum (FWHM) des six pics les plus intenses et en utilisant formule de Scherrer nous avons calculé une taille de cristallite égale à 14.68 nm ; La masse volumique calculée est égale à 5.325 (g/cm^3) ; la surface spécifique calculée est égale à 76.53 (g/m^2). Les résultats obtenus sont donné dans le tableau III.1.

a (Å)	D_{drx} (nm)	ρ (g/cm^3)	SSA (g/m^2)
8.44	14.68	5.325	76.53

Tableau III.1 : Le paramètre de la maille (Å), la taille cristallites (nm), la surface spécifique (g/m^2) des nanoparticules de zinc ferrite.

III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée dans l'objectif d'avoir une idée sur la morphologie ainsi que la taille de notre matériau préparé par voie Co précipitation. Les images résultantes de cette analyse sont représentées dans la **figure III- 2**.

L'observation directe de clichés MEB montre que l'échantillon $ZnFe_2O_4$ est d'aspect spongieux bien dispersés sphères de taille moyenne.

D'après l'image obtenue pour un grossissement de 40000, à cette échelle d'agrandissement les grains ont une forme bien claire et irrégulière.

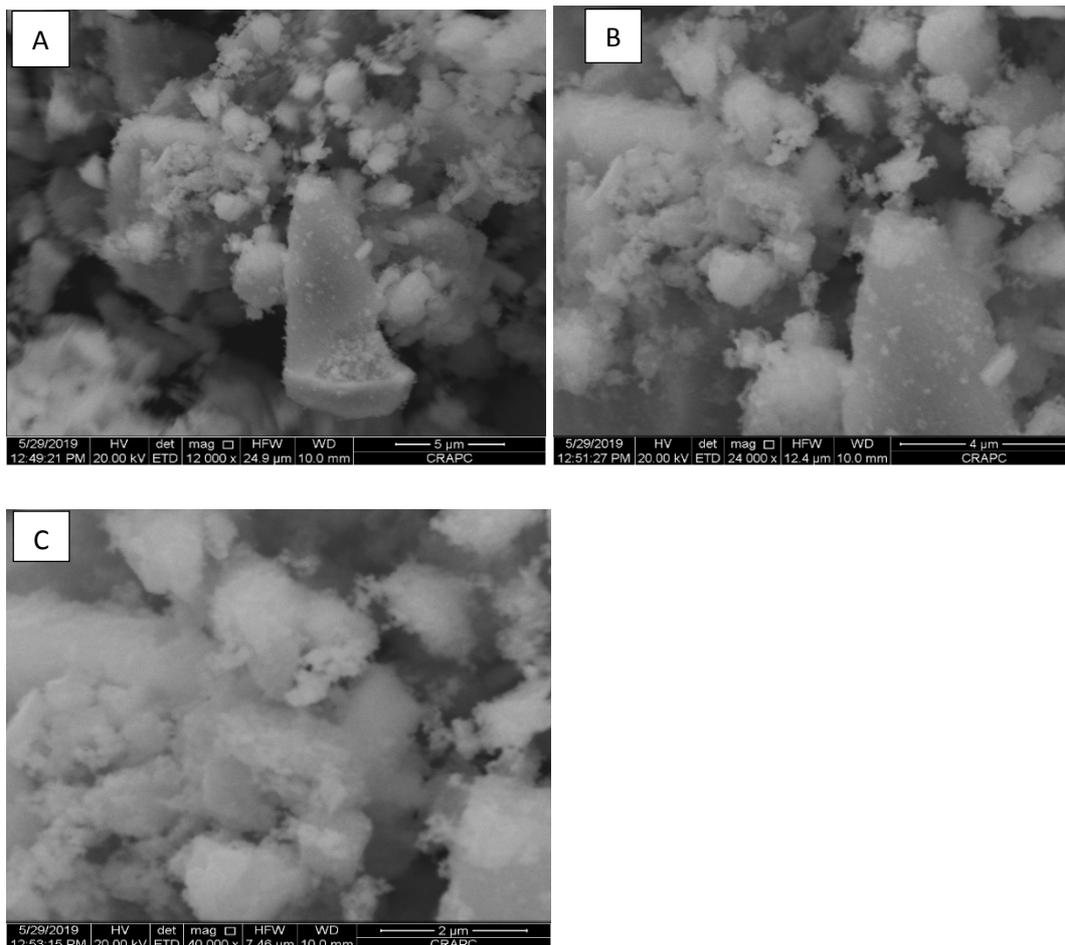


Figure III.2 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de $ZnFe_2O_4$ à différents agrandissements A) 12000 ;B) 24000 ;C) 40000.

III. 3 Analyse Infra-Rouge de $ZnFe_2O_4$:

La figure III-3 montre le spectre FT-IR de $ZnFe_2O_4$ dans le domaine de 500 à 4000 cm^{-1} . Les principaux pics de $ZnFe_2O_4$ apparaissent entre 500-700 cm^{-1} . L'apparition de deux groupes dans cette région est caractéristique des oxydes de type spinelle qui correspondent à la vibration d'étirement de la liaison métal oxygène. La bande à environ 548 cm^{-1} est attribuée à la vibration du (Zn-O) tétraédrique et la bande à 643 cm^{-1} correspond à la vibration de Fe-O dans le site octaédrique (Oh) du spinelle. La différence de position des bandes dans le spectre IR des échantillons est due à l'interaction mutuelle des ions métalliques (Zn, Fe) présents dans les sous-réseaux tétraédriques et octaédriques respectivement. La large bande dans la région autour de 3400 cm^{-1} est attribuée à la présence d'eau. Et les bandes coordonnées vers 1560 sont attribuées à la présence de traces de composés organiques [51].

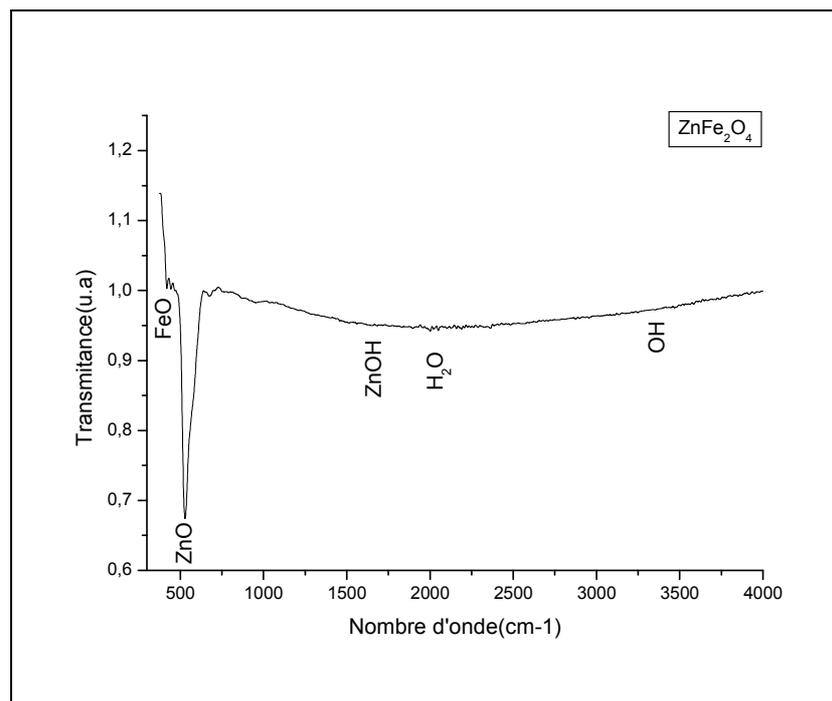


Figure III.3 : Spectre infrarouge de $ZnFe_2O_4$.

+III.4 Propriétés physiques :

III.4.1 Mesures optiques :

L'énergie de la bande interdite (E_g) est un paramètre crucial en photo-catalyse qui permet de connaître le pourcentage du spectre solaire qui peut être converti (en énergie électrique ou chimique).

Le spectre de réflectance diffuse est enregistré dans le domaine (500-700 nm). Pour déterminer E_g on trace le spectre de la réflectance diffuse (R_∞ %) de semi-conducteur $ZnFe_2O_4$ en utilisant la relation de Munk-Kubelka:

$$\alpha = (1 - (R_\infty)^2) / 2R\% \quad \text{éqIII.1}$$

III.4.2 Détermination de type de transition :

Afin de déterminer les différents types de transitions, selon Pankov [52] le tracé de la variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) peut s'exprimer par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad [53] \quad \text{éq- III.2}$$

La largeur de la bande interdite (E) est déduite du tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$. L'exposant n peut prendre respectivement les valeurs 2 et $\frac{1}{2}$ pour des transitions optiques directes et indirectes. l'énergie nécessaire équivalente à la largeur de la bande interdite est alors calculé par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe de ($h\nu$) dites l'énergie de gap ou E_{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. Le résultat obtenu est regroupé dans la figure III.4.

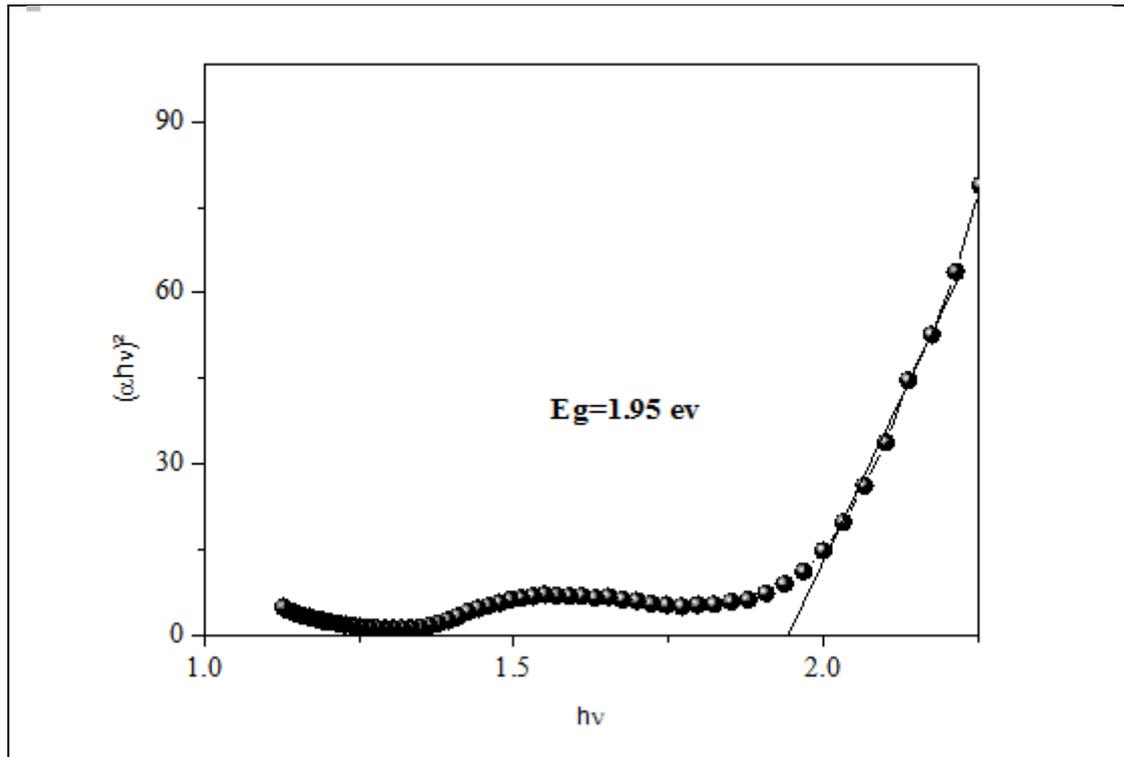


Figure III.4: transition directe de $ZnFe_2O_4$.

III.5. Propriétés électrochimiques :

III.5.1 Détermination du potentiel V_{on} de $ZnFe_2O_4$:

La courbe intensité-potential (J-E) nous permet d'avoir des caractéristiques supplémentaires de matériau, à savoir le potentiel d'apparition du photo-courant (V_{on}) ainsi que la nature des porteurs de charge (Figure III-5). Lorsque l'électrode de travail est soumise à une irradiation, des charges sont générées, la séparation des paires (e^-/t^+) s'effectue sous l'action du champ électrique de jonction développé à travers la zone de déplétion. Dans ces conditions, le photo-courant produit J_{ph} ($J_{ph} = |J_l - J_n|$ où J_l et J_n correspondent respectivement aux densités de courant dans le noir et sous illumination) fait son apparition. Pour $x=0$, l'évolution cathodique de J_{ph} confirme la semi-conductivité de type p de catalyseur $ZnFe_2O_4$. Contrairement aux matériaux de type n, J_{ph} montre une nette tendance à la saturation indiquant une recombinaison des porteurs de charge aux joints de grains. Ce processus semble régir les propriétés de transport sous illumination.

Pour l'oxyde $ZnFe_2O_4$, la courbe obtenue montre que le photo-courant se manifeste en direction cathodique ce qui confirme aussi le comportement de type p.

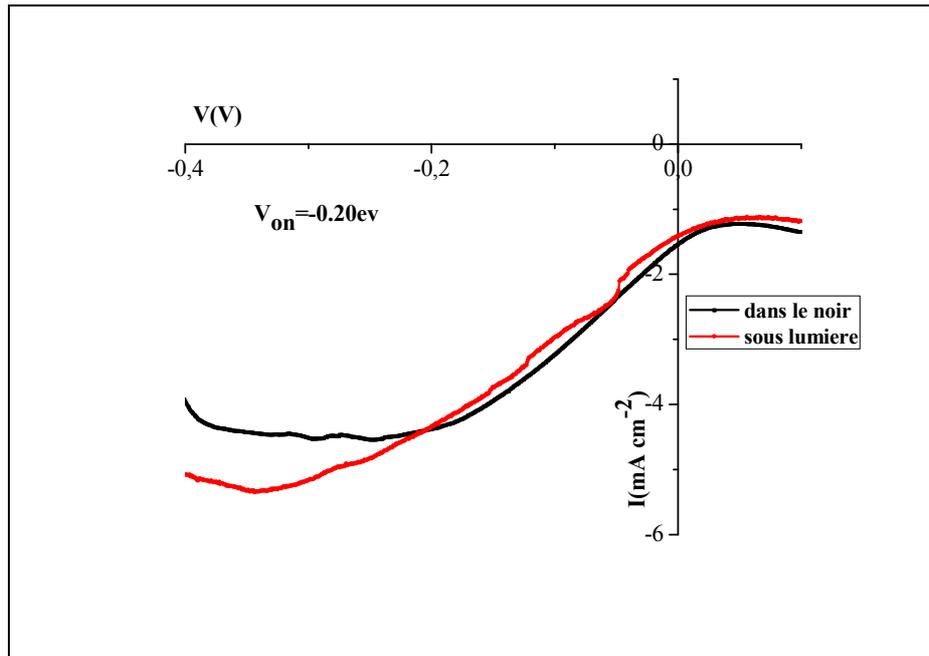


Figure III- 5 : Courbe Intensité-Potential effectuées en milieu basique (pH=11 NaOH (10-3M)) de ZnFe₂O₄.

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 :

$$E_{BC}(v) = V_{on} + \Delta E\sigma - E_g \quad \text{éqIII-3 [53]}$$

$$E_{BV}(v) = V_{on} + \Delta E\sigma \quad \text{éqIII-4 [53]}$$

$\Delta E\sigma$ est l'énergie d'activation calculée à partir de la mesure de σ et correspond à la séparation entre le niveau de Fermi et la BC. E_g est l'énergie de la bande interdite. La bande de conduction, calculée à partir de l'expression précédente (III-3) ; le calcul pour la bande de valence E_{BV} a été effectué à partir de la relation (III-4). Les résultats de calcul sont données dans le tableau suivant :

Chapitre III : résultats et discussions

Catalyseur	E_g (ev)	E_a (ev)	E_{BC} (ev)	E_{BV} (ev)	V_{On} (ev)
ZnFe ₂ O ₄	1.95	0.98 [53]	-1.17	0.78	-0.20

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.

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 ZnFe₂O₄ par rapport à l'électrode au calomel saturé et de prévoir ainsi les réactions photo catalytiques.

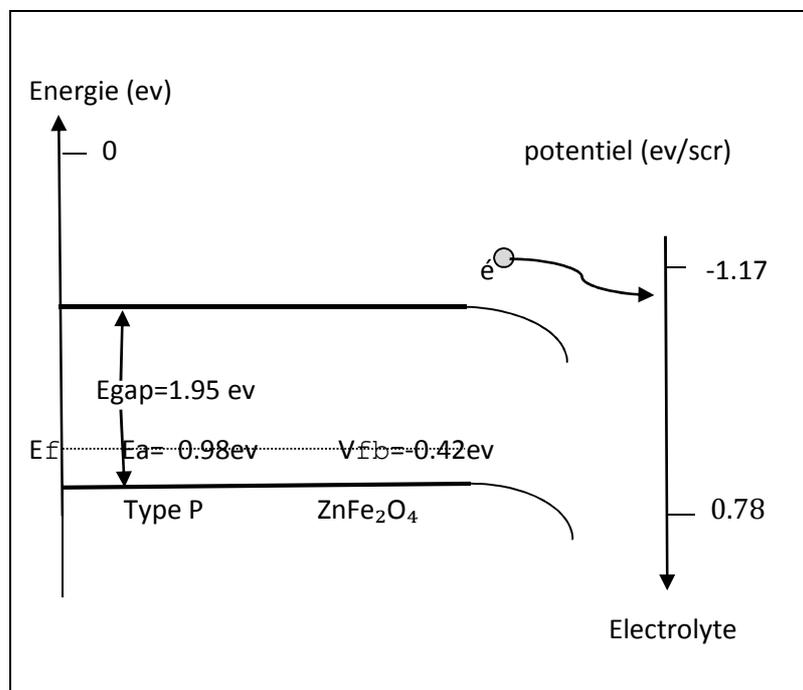


Figure III - 6 : Diagramme de bande de spinelle ZnFe₂O₄.

III.6 La photo-activité :

III.6.1 Introduction :

Dans le but d'évaluer les capacités de notre semi-conducteur en leur qualité de photo-catalyseur. Nous avons choisi d'aborder un aspect environnemental ; cet aspect est la dégradation de l'IBP.

Chapitre III : résultats et discussions

La photo-activité est exprimée en termes de pourcentage de conversion pour une période d'irradiation de quatre heures sous lumière. L'étude a été suivie par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

III.6.2 Dégradation de l'Ibuprofène par le procédé photo-catalyse :

Parmi les propriétés physico-chimiques des oxydes, la photo activité est sans doute la plus attractive en raison de ses nombreuses applications dans le domaine environnemental : purification de l'air et décontamination de l'eau, photo-électrolyse de l'eau, photo-super hydrophobicité et production d'énergie avec le photovoltaïque.

Sous excitation lumineuse, les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) de l'oxyde $ZnFe_2O_4$ passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h^+) dans la BV selon la réaction 1. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O , OH^-) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet (potentiel d'oxydation 2V) selon les réactions 2-4. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux oxydants selon la réaction 3. En présence d'un polluant (Ibuprofène) en solution aqueuse, ce dernier peut céder un électron à un trou h^+ et s'oxyder sous la forme d'un radical cation réaction 5, d'une autre part l'oxydation de Ibuprofène par les espèces HO^\bullet peut former un radical selon la réaction 6.



Cette partie a été consacré à l'étude de la dégradation de l'Ibuprofène (IBP) par le procédé photo-catalyse L'étude a été suivie par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). La longueur de la bande d'absorption de l'Ibuprofène a été déterminée par spectrométrie ultraviolet-visible, le spectre d'adsorption UV-Visible de la solution de l'Ibuprofène d'une

Chapitre III : résultats et discussions

concentration de 200 mg/L à pH = 11. Présenté dans la figure III-7, a montré la présence une seul bande d'adsorption centrée à 273 nm.

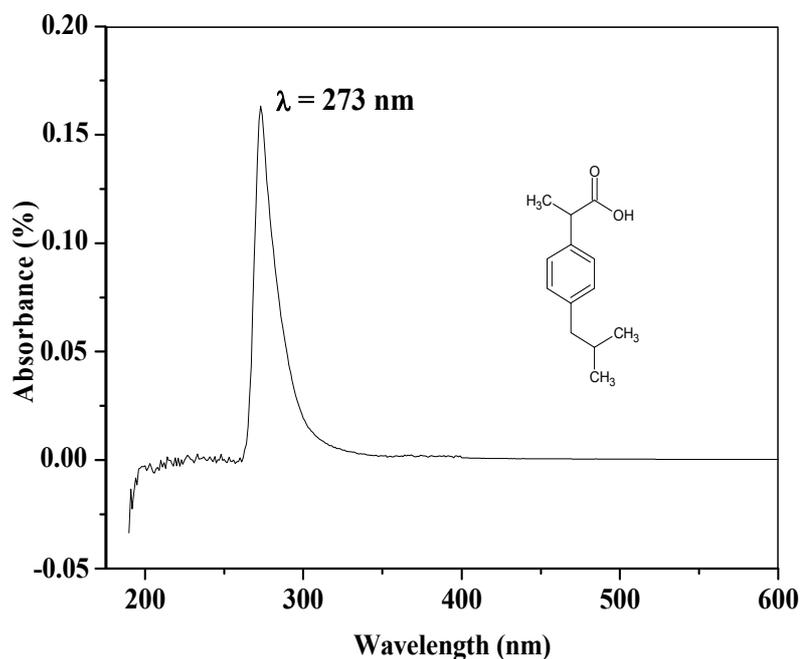


Figure III-7: Spectre UV-Visible d'IBP.

Avant de commencer les manipulations, nous avons tracé la courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de surface des pics en fonction de concentrations d'IBP (figure III.8). La courbe est une droite de pente (1,23) et qui passe par l'origine (0,0) avec un facteur de corrélation de 0,9991.

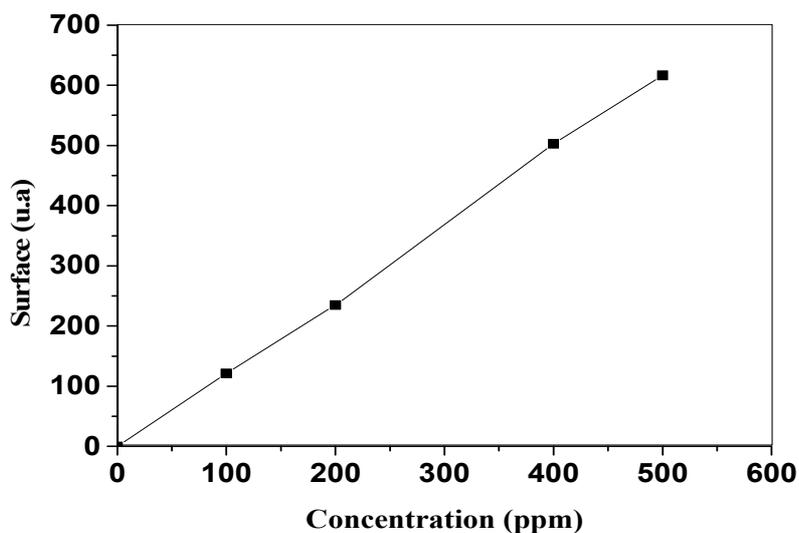


Figure III-8: Courbe d'étalonnage de l'IBP.

III.6.3 Influence de la nature du matériau sur la cinétique de dégradation :

L'activité photo-catalytique d'un matériau dépend de sa composition, de sa surface spécifique, de sa porosité, de sa taille, de la distribution des particules et de la nature de la phase cristalline. Dans cette partie de notre étude, nous avons étudié l'influence de matériau $ZnFe_2O_4$ sur l'activité photo-catalytique.

Pour cela, 50 mg du solide a été dispersé dans 200 ml de la solution d'IBP (200mg/L, pH=11). Les résultats sont regroupés sur la figure III.9.

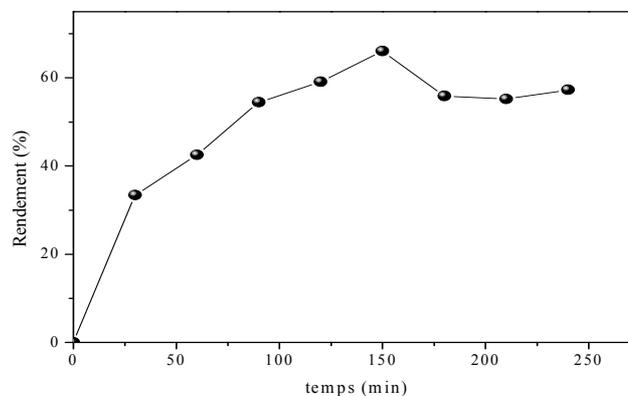


Figure II.9 (a) : Variation de rendement en fonction de temps.

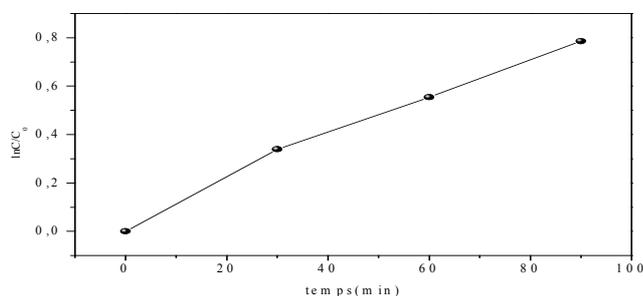


Figure II.9 (b) : Variation de logarithme de rendement en fonction de temps.

FigureIII-9 : Effet du matériau $ZnFe_2O_4$ sur la cinétique de la dégradation de l'IBP.

Chapitre III : résultats et discussions

La figure III-9 montre que l'oxyde $ZnFe_2O_4$ présente un rendement de dégradation de 73% après deux heures et demie d'irradiation. Au-delà de 150 min on remarque qu'il ya une diminution léger dans le taux de dégradation et ceci du a la formation à des produits intermédiaires qui ont la même longueur d'onde que l'ibuprofène.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

La photo-catalyse est une technologie prometteuse, propre et gratuite pour la décontamination des eaux polluées. L'utilisation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (catalyseurs), rend de ce procédé est considéré comme une technologie verte. A cet effet, nous avons synthétisé un matériau de caractère semi-conducteur $ZnFe_2O_4$ par la méthode Co-précipitation et étudiés ces propriétés physico-chimiques et optiques.

La diffraction des rayons X (DRX) à confirmer la formation de structure cubique spinelle direct de $ZnFe_2O_4$.

La méthode de Debye Scherrer nous a permis d'estimer la taille du cristallite à 14.68 nm. C'est une taille relativement importante comparé à certains résultats de la littérature.

Les images MEB confirment la forme sphérique et la taille nanométrique moyenne de l'oxyde synthétisée.

Le résultat de réflectance diffuse a montré que le matériau $ZnFe_2O_4$ a une énergie de gap de 1,95 eV, permettant une absorption dans le domaine du visible.

Le calcul de la surface spécifique a donné une valeur de 76.53 $m^2.g^{-1}$ pour $ZnFe_2O_4$.

L'analyse FTIR a confirmé l'existence de liaisons Fe-O et Zn-O.

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.

La meilleure efficacité photo-catalytique est obtenue après un temps d'irradiation de 150 min avec un taux de dégradation $\sim 73\%$.

Ce résultat est très intéressant pour une application utilisant directement l'énergie solaire pour la dépollution environnementale.

Reference et Bibliographique

Références bibliographiques

- [1] M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris, *Int. Mater. Rev.* 49 (2004) 125.
- [2] O.S. Mathew, R.S. Jiang, *Chem. Eng. J.* 129 (2007) 51.
- [3] B. Reddy, T. Sivasankar, M. Sivakumar, V. Moholkar, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 416.
- [4] D.L. Leslie-Pelecky et R.D. Rieke, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1770.
- [5] C. K. Lim, Y. S. Kim, N. Y. Park et J. Lee, *IEEE Trans. Magn.* 41 (2005) 2670.
- [6].X.Y. Li, Y. Hou, Q.D. Zhao, W. Teng, X.J. Hu, G.H. Chen, *Chemosphere* 82 (2011) 581.
- [7] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 101.
- [8] S.H. Xu, D.L. Feng, W.F. Shanguan, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2463.
- [9] S. Benramache, thèse de doctorat, université Mohamed Khider-Biskra (2012).
- [10] A. Souici, thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine (2009).
- [11] 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).
- [12] A.Souker, Z.A Hammache, Photo-dégradation des polluants organiques par irradiation de MgFe₂O₄ (mémoire master). U.S.T.H. B-Algérie (Juin 2016).
- [13] A.Navrotsky, O.J.Kleppa, "The thermodynamics of cation distribution in simple spinels", *J.Inorg.Nucl.*, 29 (1967) 2701.
- [14] 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 (1981) 205.
- [15] 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) (1976) 2032.
- [16] T.Kanzaki, "Mössbauer Spectroscopy studies on Zn-bearing ferrite", *J.Am.Ceram.Soc.*, 76 (6) (1993) 1491.
- [17] J.Z.Jiang, P.Wynn, S.Morup, Y.Okada, F.J.Berry, "Magnetic structure evolution in mechanically milled nanostructured ZnFe₂O₄ particles", *Nanostruct.Mater.*, 12 (1999) 737.
- [18] V.Sepelak, S.Wissmann, K.D.Becker, "Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites", *J.Magn.Magn.Mater.*, 203 (1999) 135.

- [19] M.R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K.A. Malini, S. Sindhu, "On the magnetic properties of ultra-fine zinc ferrites", *J. Magn. Magn. Mater.*, 189 (1998) 83.
- [20] 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) (1998) 1611.
- [21] 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 (1983) 601.
- [22] M.A. Mousa, M.A. Ahmed, "Electrical conduction in γ -irradiated and unirradiated zinc-iron ferrites", *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 3083.
- [23] S.K. Dutta, G.A. Gazza, Method for production of transparent yttrium oxide, U.S. patent 3, 878 (1975) 280
- [24] Ashok K. Ganguli, A. Ganguly and S. Vaidya ; Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials, *Chemical Society Rev* 39 (2010) 474-485.
- [25] J. J. Ebelmen, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 19, (1844) 398.
- [26] J. Ebelmen, "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", *Annals of Chemistry and of Physics* 57 (1846) 319-355.
- [27] W. Geffcken, E. Berger, "Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser", *Deutsches Reichs patent* 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen (1939).
- [28] J. Brinker, G. W. Scherer, *The physics and chemistry of sol-gel processing*, Sol-gel science Academic Press, (1990).
- [29] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica E* 13, (2002) 403.
- [30] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Nano letters* 309 1-6 (2001).
- [31] L. Banyai, S.W. Koch, *Semiconductors Quantum Dots*, World Scientific Publishing, Singapore (1993).
- [32] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges. *The Journal of Physical Chemistry* 102, 85 (1998).
- [33] M.P. Piléni, *Advanced Functional Materials* 11 323 (2001).
- [34] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol - Gel Science", Academic Press, New York (1990).
3506(2005)
- [35] C. Wang, Bo-Qing Xu, Xinning Wang, Jincai Zhao; *Solide chemistry* 178, 3500-3506(2005).

- [36] M. A .Rauf, S.S. Ashraf; Chem;Eng.J.151.10-18(2009).
- [37] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Fanelli, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005) 205-209.
- [38] S. L. Ambuludi, Etude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Other. University Paris-Est- French 2012.
- [39] J. Auger, J.M. Kunstmann, F. Czyglik, P. Jouannet, Decline in Semen Quality among Fertile Men in Paris during the Past 20 Years, *the New England Journal of Medicine* 332 (1995) 281-285.
- [40] C. De Palma, R. Di Paola, C. Perrotta, E. Mazzon, D. Cattaneo, E. Trabucchi, S. Cuzzocrea, E. Clementi, Ibuprofen-arginine generates nitric oxide and has enhanced anti-inflammatory effect, *Pharmacological Research* 60 (2009) 221-228.
- [41] J.V. Aranda, R. Thomas, Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns *Seminars in Perinatology* 30 (2006) 114-120.
- [42] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, et Al., Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidation and thermal treatments, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30 (2002) 499-509.
- [43] C.S. Yong, C.H. Yang, J-D. Rhee, B-J. Lee, D-C. Kim, D-D. Kim, C-K. J-S. Kim, H-G. Choi, Enhanced rectal bioavailability of ibuprofen in rats by poloxame, *International Journal of Pharmaceutics* 269 (2004) 69-176.
- [44] A. Avdeef, & O. Tsinman, PAMPA—A drug absorption in vitro model 13. Chemical selectivity due to membrane hydrogen bonding: In combo comparisons of HDM-, DOPC-, and DS-PAMPA models European, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 28, (2006) 43-50.
- [45] A. Ginebreda, I. Muñoz, M. Lopez de Alda, R. Brix, J. Lopez-Doval, D. Barcelo¹³, Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain), *Environment international* 36 (2010) 153-162.
- [46]S. Hellali, Application de la photo catalyse 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 Lyon-France 2012.
- [47] M.Otheman, mémoire de magistère, Université de Biskra-(2010)
- [48] C.M.Lampert.Sol.Energy Mater, 6-11, (1981).
- [49] A.Manikandan,y.koseogl,A.Baykal,H.kavasa,A.C.Basaran,J.Magn.Mater.321(2009)157-162.DOI/1016.j.jmmm.2008.08.083

- [50] S. K. Nune, N. Chanda, R. Shukla, K. Katti, R. R. Kulkarni, S. Thilakavathy, S. Mekapothula, R. Kannan, and K. V. Katti, *J. Mater. Chem.* 19, 2912 (2009).
- [51] S.A.Hosseini, M.C.Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A.Niaei, D. Salari, *Ceram Int.* 2013, 39, 9253-9261.
- [52] J.Pankov, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall. Inc., New Jersey, 1971, p. 34.
- [53] A. Kezzim, étude de la photo dégradation de polluant pharmaceutique sur de nouveaux oxydes semi-conducteurs, USTHB-Algérie 2017.
- [54] M. Ben Ali, élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médicale et de télécommunication, université Mohammed V de Rabat faculté des sciences-Maroc 2016.