

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

**Université Saad Dahlab Blida 1**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**



**Mémoire de fin d'étude**

**Pour L'obtention du diplôme de Master en chimie**

**Option : Chimie appliquée**

**THEME :**

---

*Dégradation des colorants organiques par  
photocatalyse en présence de photocatalyseur  
15%Ni /MgO-CeO<sub>2</sub>*

---

**Réalisé par :**

**MESSAOUDI YASMINE**

**ZAOUI HADJER**

**Soutenu le 09-07-2023 devant les jurys :**

**Mme. HAMZA KAHINA**

**MCB**

**USDB1**

**Présidente**

**Mme. BENSEMMANE NACHIDA**

**MAB**

**USDB1**

**Examinatrice**

**Mme. YAHI NORA**

**MCB**

**USDB1**

**Promotrice**

**Promotion 2022-2023**

# REMERCIEMENTS

## Remerciements

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

Chères familles, belles familles cher amie et chers professeurs

Nous tenons à vous exprimer notre profonde gratitude pour tout le soutien inestimable que vous nous avez apporté à mon binôme et à moi-même lors de la réalisation de notre mémoire de fin d'études. Votre présence, vos encouragements et votre aide ont été des éléments clés dans la réussite de ce projet qui nous tenait à cœur.

À nos familles et nos belles familles, nous sommes infiniment reconnaissants pour votre soutien. Votre amour, vos encouragements et votre compréhension ont été nos sources d'inspiration et de motivation tout au long de ce parcours exigeant.

À notre merveilleuse amie AMIRI KHADIDJA, Qui illumine nos vies chaque jour. Son sourire éclatant, sa gentillesse sans pareille, Elle est une véritable source de bonheur. Tu nous montres que rien n'est impossible. Que cette dédicace soit le témoignage de notre gratitude, Pour toutes les fois où tu as été présente à nos côtés.

À nos professeurs madame YAHI, monsieur AIT YAHIA ET madame HAMZA, nous vous sommes profondément reconnaissants pour votre expertise, votre patience et votre dévouement. Vos connaissances approfondies, votre encadrement attentif et vos conseils éclairés ont été déterminants dans la réalisation de notre mémoire. Vous avez pris le temps de nous guider, de nous corriger et de nous pousser à donner le meilleur de nous-mêmes.

Nous réalisons que sans vous tous nous n'aurions pas pu accomplir ce projet avec autant de succès. Votre soutien inconditionnel, votre confiance en nos capacités et votre présence bienveillante ont été nos moteurs tout au long de cette expérience.

**[MESSAOUDI YASMINE]**

**[ZAOUI HADJER]**

# Dédicaces

## Dédicaces

Cher père, chère mère, cher frère, chère sœur, cher mari et cher fils

À mon cher père ABDELKRIM, tu es l'épaule solide sur laquelle je peux toujours m'appuyer. Ta sagesse et ton amour inconditionnel ont forgé la femme que je suis aujourd'hui. Merci pour tes encouragements et ta présence bienveillante. Je te dédie cette déclaration d'amour filial, en reconnaissance de tout ce que tu as fait pour moi.

À ma chère mère DJAMILA, tu es la lumière qui guide mes pas et le cœur qui bat dans ma poitrine. Ton amour et ta tendresse infinie ont été mes piliers tout au long de ma vie. Je te suis reconnaissante pour tes sacrifices.

À mon cher frère ABDERRAZAK, tu es mon compagnon de vie, mon meilleur ami et mon confident. Nos liens indéfectibles sont un trésor inestimable. Je te remercie d'être toujours là pour moi, de m'encourager et de me soutenir.

Ma chère sœur MALAK, depuis notre enfance, tu as été ma complice, ma confidente et mon soutien indéfectible. Tu es une source d'inspiration constante, ta gentillesse et ta générosité. Que notre amour et notre complicité continuent de grandir et de nous unir tout au long de notre vie.

À mon mari ANIS bien-aimé, tu es mon roc, mon partenaire de vie et mon âme sœur. Ta présence réconfortante et ton amour inconditionnel me comblent chaque jour. Je te suis profondément reconnaissante pour tout ce que tu apportes à notre relation.

À mon fils mon prince AMIR, tu es le joyau de ma vie, mon plus grand trésor. Chaque jour passé à tes côtés est un cadeau précieux. Je suis fière de la personne extraordinaire que tu es en train de devenir.

À mon binôme bien-aimée HADJER, ma partenaire de confiance, Qui rend chaque instant de notre collaboration précieux. Ensemble, nous formons une équipe solide, Unies dans notre quête vers l'excellence.

**[MESSAOUDI YASMINE]**

## Dédicaces

Cher père, chère mère, chers frères, chères sœurs, cher mari et cher fils.

À mon cher père MOHAMED, tu es un modèle de force, de sagesse et de bienveillance. Tu as été là pour moi à chaque étape de ma vie, me guidant avec tes précieux conseils et ton amour inconditionnel. Ta présence rassurante a été une boussole dans les moments les plus difficiles.

À ma tendre mère RATIBA et, votre amour maternel est un trésor inestimable. Vous avez été mes confidentes, mon roc et mon inspiration. Tes générosités et tes patiences sont une source d'inspiration pour moi. Je vous remercie du fond du cœur pour tes tendresses et tes sacrifices sans fin.

À mes frères KHALED, ZAKI et OUSSAMA vous êtes bien plus que de simples frères, vous êtes mes amis les plus chers. Votre soutien indéfectible, vos encouragements et vos précieux conseils ont été d'une importance capitale. Nos moments de complicité et de partage ont illuminé mon chemin et m'ont donné la force de persévérer.

À ma chère sœur AMEL, je suis incroyablement reconnaissante de t'avoir dans ma vie. Notre lien fraternel est une bénédiction qui me comble de bonheur. Tu es une source d'amour inconditionnel, de complicité et de réconfort.

À mon mari HAWARI bien-aimé, tu es mon partenaire de vie, mon meilleur ami et mon soutien indéfectible. Ta présence dans ma vie est un cadeau inestimable. Tu m'as toujours encouragée à poursuivre mes rêves. Je te remercie pour ton amour, ta patience et ta présence aimante.

À mon fils unique AMIR, tu es mon rayon de soleil, ma plus grande joie. Ta présence dans ma vie est une bénédiction infinie. Tu as illuminé chaque instant avec ton sourire radieux et ta douceur. Je suis remplie d'amour et de fierté en te voyant grandir.

À mon binôme YASMINE, notre collaboration est une fusion harmonieuse de compétences et de visions. Notre synergie est remarquable et nous permet d'atteindre des sommets que nous ne pourrions jamais atteindre seuls. Tu apportes un regard unique, une expertise remarquable et une énergie contagieuse à tout ce que nous entreprenons ensemble.

**[ZAOUI HADJER]**

## **Résumé :**

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les colorants constituent un facteur majeur de cette pollution qui engendre sa dégradation et la disparition de la vie des faunes et flore. Parmi les solutions utilisées, La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée très efficace pour les traitements des eaux polluées par des colorants azoïques. Elle repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur par un rayonnement visible ou UV. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Dans ce cadre nous avons mené une étude sur la dégradation de deux colorants cationiques safranine et bleu de méthylène par rayons visible en utilisant une lampe de 200watt et cela en présence d'un photocatalyseur 15%Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> (MgO/CeO<sub>2</sub> =5/95) préparé par sol gel calciné à 700°C et caractérisée par analyse à Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX) Une dégradation de safranine 70 % obtenue par rayons visible (200wt) dans les conditions suivantes (pH=10, C<sub>0</sub>= 8ppm T=22°C et m=0.02g). Cependant une dégradation de 71% enregistré pour le bleu de méthylène.

**Mots Clés :** Colorants, photocatalyse hétérogène, semi-conducteur, MEB, DRX, EDX.

**Abstract:**

Environmental pollution is one of the major challenges facing humanity today. Dyes are a major factor in this pollution which causes its degradation and the disappearance of the life of fauna and flora. Among the solutions used, Photocatalysis is an advanced oxidation process very effective for the treatment of water polluted by azo dyes. It is based on the excitation of a semiconductor acting as a catalyst by visible or UV radiation. It allows rapid oxidation until the complete mineralization of many organic compounds, nitrogen, etc. adsorbed on the catalyst. In this framework we conducted a study on the degradation of two safranin and methylene blue cationic dyes by visible rays using a 200watt lamp and this in the presence of a 15%Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> photocatalyst (MgO/CeO<sub>2</sub> =5/95) prepared by ground 700°C calcined gel and characterized by X-ray Diffraction (DRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Energy Dispersion Microanalysis (EDX) analysis 70% degradation of safranin obtained by visible rays (200wt) under the following conditions (pH=10, C<sub>0</sub>= 8ppm T=22°C and m=0.02g). However, a 71% degradation was recorded for methylene blue.

**Keywords:** dyes, heterogeneous photocatalysis, semiconductor, SEM, DRX, EDX



## ملخص:

التلوث البيئي هو أحد التحديات الرئيسية التي تواجه البشرية اليوم. تعتبر الأصباغ عاملاً رئيسياً في هذا التلوث، مما يتسبب في تدهوره واختفاء الحياة الحيوانية والنباتية. من بين الحلول المستخدمة، التحفيز الضوئي هو عملية أكسدة متقدمة فعالة للغاية لمعالجة المياه الملوثة بأصباغ الأزرق. يعتمد ذلك على إثارة أشباه الموصلات التي تعمل كمحفزات عن طريق الإشعاع المرئي أو الأشعة فوق البنفسجية. يسمح بالأكسدة السريعة حتى التمدن الكامل للعديد من المركبات العضوية والنيتروجين وما إلى ذلك، الممتزة على المحفز. في هذا السياق، أجرينا دراسة حول تحليل صبغتين ثنائيتين من السفرين Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> والميثيلين الأزرق بواسطة الأشعة البصرية باستخدام مصباح بقوة 200 واط بوجود محفز ضوئي (SEM)، المجهر الإلكتروني البصري (DRX) أعدها حيود الأشعة السينية (MgO/CeO<sub>2</sub> = 5/95) بنسبة 15٪ بنسبة 70٪. تحليل السفراء الذين تم الحصول عليهم عن طريق (EDX) والفحص المجهرية لتشتت طاقة الأشعة السينية ومع (m = 0.02g و T = 22 ° C و C0 = 8 ppm و pH = 10) في ظل الشروط التالية (wt) الإشعاع البصري (200) ذلك، تم تسجيل 71٪ تحليل للميثيلين الأزرق

**الكلمات الرئيسية:** الأصباغ، التحفيز الضوئي غير المتجانس، أشباه الموصلات، التحليل الدقيق لتشتت الطاقة، الفحص المجهرية الإلكتروني الضوئي، الأشعة السينية

# Liste des abréviations

## Liste des abréviations :

BM : bleu de méthylène.

°C : degré Celsius.

$C_0$  : Concentration initiale

DRX : Diffraction des rayons X.

EDX : Microanalyse en dispersion d'énergie X.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

m : masse.

min : minutes.

pH : Potentiel d'Hydrogène.

ppm : Partie par million.

T : Température

UV : La spectroscopie ultraviolet-visible

Ev : électron volt.

Nm : nanomètre.

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux :

<b>Tableau 1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante .....	7
<b>Tableau 2:</b> Les propriétés physico chimiques de safranine.....	12
<b>Tableau 3:</b> Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène. ....	14
<b>Tableau 4:</b> Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.....	18
<b>Tableau 5:</b> Les produits utilisés.....	23
<b>Tableau 6:</b> La concentration et l'absorbance de safranine. ....	28
<b>Tableau 7:</b> La concentration et l'absorbance de bleu d méthylène. ....	28
<b>Tableau 8:</b> Le taux de dégradation de safranine en fonction du temps (C= 8ppm, pH=10 et m=0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO <sub>2</sub> exposé en rayons visibles (lampe 200W). ....	33
<b>Tableau 9:</b> Le taux de dégradation de la safranine en fonction du temps (C= 8ppm, pH=10 et m=0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO <sub>2</sub> exposé en rayons solaires.....	35
<b>Tableau 10:</b> Le taux de dégradation de bleu de méthylène (C= 5/8/10ppm à pH=10 et m=0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO <sub>2</sub> exposés aux rayons visibles d'une lampe de 200W..	37

# Liste des figures

## Liste des figures :

<b>Figure 1:</b> Colorants naturels. ....	5
<b>Figure 2:</b> Colorants synthétiques. ....	6
<b>Figure 3:</b> La structure moléculaire de colorant de bleu de méthylène. ....	14
<b>Figure 4:</b> Schéma illustrant le principe de la photocatalyse ....	17
<b>Figure 5:</b> Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène ....	19
<b>Figure 6:</b> Applications de la photocatalyse. ....	20
<b>Figure 7 :</b> Etapes de préparation des nanoparticules par sol-gel. ....	22
<b>Figure 8:</b> Principe de la DRX. ....	24
<b>Figure 9:</b> Principe de MEB. ....	26
<b>Figure 10:</b> Principe de EDX. ....	27
<b>Figure 11:</b> Solution mère de safranine et bleu de méthylène. ....	27
<b>Figure 12:</b> Courbe d'étalonnage de safranine. ....	28
<b>Figure 13:</b> Courbe s'étalonnage de bleu de méthylène. ....	29
<b>Figure 14:</b> Balance analytique. ....	30
<b>Figure 15:</b> Agitateur magnétique. ....	30
<b>Figure 16:</b> Spectrophotomètre. ....	30
<b>Figure 17:</b> pH mètre UV-visible. ....	30
<b>Figure 18:</b> Ensemble de dégradation utilisé pour la photocatalyse. ....	30
<b>Figure 19:</b> Lampe résistance à la chaleur 200 watts. ....	31
<b>Figure 20:</b> Le diffractogramme obtenu pour le photocatalyseur 15% Ni /MgO-CeO <sub>2</sub> calcinés à 700°C. ....	31
<b>Figure 21:</b> Analyse MEB. ....	32
<b>Figure 22:</b> Analyse EDX. ....	33
<b>Figure 23:</b> La dégradation de safranine en fonction du temps (C= 8ppm, pH=10 et m=0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO <sub>2</sub> exposé en rayons visibles (lampe 200W). ....	34
<b>Figure 24:</b> La décoloration de la solution de safranine en fonction de temps (C= 5/8/10ppm à pH=10 et m=0.02g). ....	34
<b>Figure 25:</b> La dégradation de Safranine (C= 8ppm, pH=10 et m = 0 ,02g) avec le catalyseur Ni/MgO-CeO <sub>2</sub> exposé aux rayons solaires. ....	35
<b>Figure 26:</b> La décoloration de la solution de safranine en fonction de temps (C= 8 ppm à pH=10, m= 0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO <sub>2</sub> exposé aux rayons solaires. ....	36

**Figure 27:** La dégradation de bleu de méthylène ( C= 5/8/10ppm à pH=10 et m=0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> exposés aux rayons visible provenant d'une lampe de 200W.....37

**Figure 28:** La décoloration de la solution de bleu de méthylène en fonction de temps (C= 5/8/10ppm à pH=10 et m=0.02g). .....37



# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Partie théorique</b> .....	3
I. Généralités sur les colorants.....	4
I.1 Définition et nature des colorants .....	5
I.1.1 Colorants naturels.....	5
I.1.2 Colorants synthétiques .....	6
I.2 Utilisation et application des colorants .....	6
I.3 Classification des colorants.....	7
I.3.1 Classification selon la constitution chimique.....	8
I.3.1.1 Colorants azoïques .....	8
I.3.1.2 Colorants anthraquinoniques .....	8
I.3.1.3 Colorants indigoïdes .....	8
I.3.1.4 Phtalocyanines .....	9
I.3.1.5 Colorants nitrés et nitrosés.....	9
I.3.1.6 Colorants triphénylméthanés .....	9
I.4 Toxicité et impacts .....	10
I.4.1 Toxicité pour la santé humaine .....	10
I.4.2 Toxicité sur l'environnement .....	10
I.5 Procédés d'élimination des colorants.....	11
I.5.1 Méthodes physiques .....	11
I.5.2 Méthodes chimiques.....	11
I.5.3 Méthodes biologiques .....	12
I.6 Colorants étudiés.....	12
I.6.1 Safranine.....	12
I.6.1.1 Définition de safranine.....	12
I.6.1.2 Utilisation de safranine .....	13
I.6.1.3 Toxicité de safranine.....	13
I.6.2 Bleu de Méthylène .....	13
I.6.2.1 Définition de bleu de méthylène .....	13
I.6.2.2 Structure de bleu de méthylène.....	14
I.6.2.3 Toxicité de bleu de méthylène .....	14
I.6.2.4 Usage très fréquent de ce colorant s'effectue dans différents domaines .....	15
I.6.2.5 Utilisation du bleu de méthylène .....	15
II. Photocatalyse hétérogène .....	16
II.1 Définition.....	16

II.2	Principe de photocatalyse .....	16
II.3	Choix du semi- conducteur en photocatalyse hétérogène.....	17
II.4	Avantages de la photocatalyse .....	18
II.5	Inconvénients de la photocatalyse .....	18
II.6	Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique : .....	19
II.7	Applications de la photocatalyse .....	20
<b>Chapitre II : Partie expérimentale</b> .....		21
I.	Préparation du catalyseur Ni/MgO-CeO <sub>2</sub> par la méthode de sol-gel .....	22
I.1	Définition .....	22
I.2	Etapes de la préparation sol-gel .....	22
II.	Méthodes de caractérisation du photocatalyseur.....	23
II.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	24
II.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	25
II.3	Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX).....	26
III.	Préparation des colorants.....	27
III.1	Réalisation de la courbe d'étalonnage.....	27
IV.	Dispositifs expérimentaux .....	29
V.	Résultats et discussion.....	31
V.1	Caractérisations physicochimiques de catalyseur.....	31
V.1.1	V.1.1. Analyse DRX.....	31
V.1.2	Analyse MEB .....	32
V.1.3	Analyse EDX.....	32
VI.	La photodégradation de colorant safranine .....	33
VI.1	Dégradation de safranine par rayons visible d'une lampe de 200 watt .....	33
VI.2	Dégradation de safranine par rayons solaires (04 MAI 2023) .....	35
VII.	Dégradation de bleu de méthylène .....	36
VII.1	La dégradation par rayons visible d'une lampe de 200 watt .....	36
<b>Conclusion générale</b> .....		38
<b>Références bibliographiques</b> .....		39

## Introduction générale

La pollution est définie comme la dégradation de l'environnement par des substances naturelles, chimiques ou radioactives. Bien que son origine puisse être naturelle, elle est principalement le résultat d'activités humaines. Elle peut toucher l'air, les sols et l'eau, or ces milieux sont indispensables à la survie de l'être humain et doivent être préservés. Ainsi, des normes fixant les teneurs limites à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives ont été établies.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (textile, agroalimentaire, papeterie, plastique, cosmétiques...) et sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies, en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels [1].

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Ses principaux avantages sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants [2].

La safranine et le bleu de méthylène sont pris comme molécules modèles de la dégradation photocatalytique. Ils sont utilisés dans plusieurs secteurs [3].

Ce travail a pour objectif d'étudier la photodégradation catalytique des deux colorants cationiques (Safranine et bleu de méthylène) sous irradiation visible, par le catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> synthétisés par la méthode de sol-gel puis caractérisé par DRX, MEB et EDX. L'étude de la photocatalyse hétérogène des colorants sur le semi-conducteur a montré une meilleure affinité du catalyseur.

L'étude se divise en deux parties : une partie théorique qui repose sur une recherche bibliographique et comprend deux chapitres. Le premier chapitre résume les éléments essentiels concernant les colorants naturels et synthétiques, leur toxicité, ainsi que les diverses méthodes d'élimination. Le deuxième chapitre aborde la photocatalyse hétérogène, ainsi que ses applications dans différents domaines.

La partie expérimentale de notre étude comprendra la description de la méthode de synthèse de notre catalyseur, les différentes méthodes de caractérisation utilisées, ainsi que les tests photocatalytiques effectués. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus et les discuterons en détail. Enfin, le mémoire se conclura par une synthèse générale récapitulant les points essentiels du travail réalisé.



# **Chapitre I : Partie théorique**

## I. Généralités sur les colorants

Depuis l'Antiquité, l'homme est fasciné par la couleur, notion fondamentale dans le domaine de l'art, de la décoration, de l'artisanat ou de la teinture. C'est pourquoi l'industrie de la teinture est très importante dans l'industrie. Les matières colorantes sont largement utilisées dans des domaines variés tels que : peintures, plasturgie, industrie alimentaire, industrie textile... Ainsi, ce chapitre vise à présenter quelques généralités sur les matières colorantes et ces grandes familles d'une part [4].

Peintures rupestres, hiéroglyphes égyptiens, enluminures et tissus médiévaux témoignent de l'importance de la couleur à toutes les époques de l'histoire. Le colorant lui-même est une substance possédant deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre, à savoir la couleur et la capacité à se fixer sur un support tel qu'un textile [5].

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nanomètres). Tous les composés répondant à cette définition se distinguent par leur structure chimique (organique ou inorganique) ou leur origine (naturelle ou synthétique). Cependant, la distinction entre colorants et pigments est plus importante car elle tient compte de l'interaction entre la substance colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans leur milieu d'application, ce qui nécessite l'utilisation de produits auxiliaires, tels que certains polymères dans les peintures, pour assurer la cohésion avec le support. D'autre part, le colorant doit avoir une certaine affinité vis-à-vis de la matière à teindre, comme les textiles, le cuir, le papier, entraînant une montée progressive qui fixe ensuite la substance colorante sur le substrat [6].

Les colorants consistent en un ensemble de chromophores (groupes aromatiques conjugués). Ils se composent de deux composants principaux :

- ✓ Les chromophores, qui sont responsables de la production de couleur.
- ✓ Les auxiliaires sont des groupements ionisables de type  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  et  $SO_3H$  qui assurent la solubilité dans l'eau et forment des liaisons entre le colorant et le substrat.
- ✓ Parmi les colorants on a choisi d'étudier le bleu de méthylène et safranine [7].

## I.1 Définition et nature des colorants

Le terme colorant désigne toute substance colorée utilisée pour changer la couleur d'un support (textile, papier, alimentaire, etc.). Un colorant peut être un colorant s'il est soluble dans le milieu qu'il colore, il peut être un pigment s'il est insoluble dans ce milieu. Les colorants sont des substances d'origine naturelle, animale ou végétale. Depuis la naissance de l'industrie des colorants synthétiques, les colorants synthétiques sont partout : alimentaires, cosmétiques, textiles, peintures, pharmaceutiques...

On distingue deux grandes familles de colorants :

### I.1.1 Colorants naturels

Ce sont des extraits de substances minérales ou organiques. Jusqu'en 1850, le colorant alimentaire était d'origine naturelle.

Ces colorants organiques proviennent :

- Plantes comestibles [carotte (orange), betterave (rouge), peau de raisin noir (noir)].
- Extraits animaux ou végétaux normalement non comestibles (carmin) d'insectes mésoaméricains [*Coccus Cacti*], crocus (Safran), mollusques (violet).
- Résultat de la transformation de substances naturelles [caramel (brun), ...]. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais dépassé quelques dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires.



**Figure 1:** Colorants naturels.



### I.1.2 Colorants synthétiques

Dès le début du 20<sup>e</sup> siècle, les teintures synthétiques se font écho. Ces produits constituent le secteur capital de la chimie moderne. Après la découverte de William Perkin (colorant violet d'oxydation de l'aniline) en 1856, les Allemands Graebe et Liebermann ont synthétisé l'alizarine, l'alizarine a été synthétisée en 1868, l'alizarine a été synthétisée en 1868 et l'indigo a été synthétisé en 1880 par Adolf VonBayer.

En raison du faible coût des colorants synthétiques, la surface de plantation pour l'extraction des colorants diminue : en 1897, l'Allemagne importait près de 1 500 tonnes d'indigo naturel ; en 1904, elle exportait 8 730 tonnes d'indigo synthétique. En 1862, le premier lot de colorants azoïques est apparu avec la formule générale  $R-N = NR'$ , et ces 37 types constituaient le plus grand groupe de colorants synthétiques. Aujourd'hui, presque tous les colorants sont synthétiques [8]



**Figure 2:** Colorants synthétiques.

## I.2 Utilisation et application des colorants

Les principaux domaines d'application des colorants sont les suivants :

- ✚ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (habillement, décoration, construction, transport, textiles médicaux...).
- ✚ Dans l'industrie des plastiques (pigments).
- ✚ Dans le bâtiment : peintures (pigments).
- ✚ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- ✚ Dans l'industrie cosmétique.
- ✚ Dans l'industrie alimentaire (colorant alimentaire).
- ✚ Dans diverses industries pour le carburant et le pétrole [9]

### I.3 Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique, mais seuls ceux qui absorbent le rayonnement lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nanomètres) présentent une couleur. De plus, les colorants sont constitués de chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaisons  $\pi$ ), avec des liaisons non liées (électron n) ou des complexes de métaux de transition), des auxochromes et des structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.) composition.) .Lorsque le nombre de cycles aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons augmente et le système conjugué se dilate. L'énergie de la liaison  $\pi$  diminue, tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers des longueurs d'onde plus longues. De même, lorsqu'un groupement auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxyle, alcoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupement rejoint la conjugaison du système p, la molécule absorbe l'onde d de grande longueur et donne une couleur plus foncée [6].

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau.

**Tableau 1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [6].

Groupes chromophores	Groupe auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Les colorants peuvent être classés par leur composition chimique (colorants azoïques, anthraquinones, indigos, etc.) ou par domaine d'application.

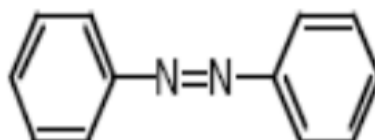
La classification des colorants selon leur structure chimique est basée sur les propriétés du chromophore [7].

### I.3.1 Classification selon la constitution chimique

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

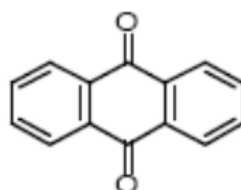
#### I.3.1.1 Colorants azoïques

Les colorants « azoïques » sont caractérisés par la fonction azoïque (-N=N-) attachée à deux groupes alkyle ou aryle identiques ou différents (azo symétrique et asymétrique). Ces structures sont généralement basées sur un squelette azobenzène, un système aromatique ou pseudoaromatique lié par un chromophore azoïque.



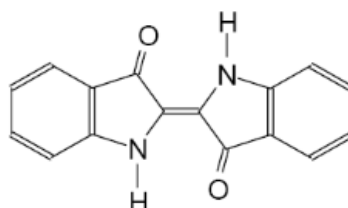
#### I.3.1.2 Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale est dérivée de l'anthracène, indiquant que le chromophore est un noyau quinone auquel des groupes hydroxyle ou amine peuvent être attachés.



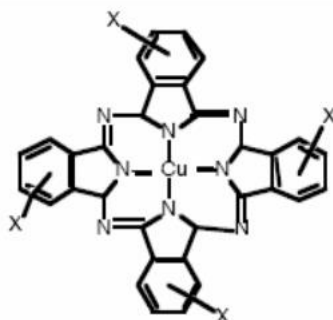
#### I.3.1.3 Colorants indigoïdes

Ils tirent leur nom du bleu indigo dont ils sont issus. Ainsi, les homologues sélénium, soufre et oxygène du bleu indigo produisent un effet éclaircissant prononcé, allant de l'orange au turquoise.



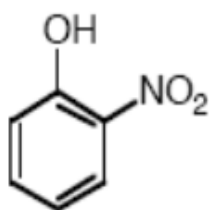
### I.3.1.4 Phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur un atome de cuivre central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzènes en présence d'halogénures métalliques (Cu, Ni, Co, Pt...).



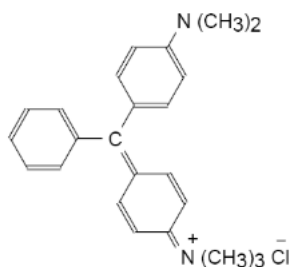
### I.3.1.5 Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants constituent une classe très limitée et relativement ancienne. Ils sont encore utilisés aujourd'hui car leur prix très modeste est lié à la simplicité de leur structure moléculaire, qui se caractérise par la présence d'un groupement nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport au groupement donneur d'électrons (groupement hydroxyle ou amino)



### I.3.1.6 Colorants triphénylméthane

Le triphénylméthane est un dérivé du méthane dans lequel les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des groupes phényle substitués, dont au moins un porte un atome d'oxygène ou d'azote en position para par rapport au carbone du méthane. Le triphénylméthane et ses homologues sont les hydrocarbures de base à partir desquels une série de pigments sont dérivés. Exemple : C.I. Basic Green 4 [10].



## I.4 Toxicité et impacts

Les colorants sont des composés difficiles à biodégrader par les micro-organismes, et ils sont toxiques ou nocifs pour les humains et les animaux.

### I.4.1 Toxicité pour la santé humaine

Les effets dangereux sur la santé sont dus à certaines capacités de ces colorants :

- ✚ Mutagène.
- ✚ Il est génotoxique.
- ✚ Provoquer un cancer de la thyroïde.
- ✚ Provoquer des tumeurs surrénaliennes.
- ✚ Contient des substances cancérigènes.
- ✚ Il a un effet sur le système nerveux central.
- ✚ Inhibition ou déficience de certaines enzymes.
- ✚ Augmentation de la perméabilité intestinale.

### I.4.2 Toxicité sur l'environnement

La production et l'utilisation de colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que la plupart des colorants et pigments synthétiques, et lorsque ces émissions sont rejetées directement dans l'environnement naturel sans aucun traitement spécial des composants toxiques, des sous-produits nocifs sont produits. Ils peuvent donc persister longtemps dans ce milieu, affectant ainsi divers mécanismes naturels existant dans la flore (capacité d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des plantes aquatiques, etc.) et la faune (destruction d'une classe de poissons, de micro-organismes, etc.) [11].

## I.5 Procédés d'élimination des colorants

L'utilisation massive et irrationnelle des colorants et les grands risques qu'ils représentent pour la qualité de l'environnement et la santé humaine ont été à l'origine de plusieurs efforts visant à éliminer ces polluants. Des procédés biologiques, physiques et chimiques ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques [12].

### I.5.1 Méthodes physiques

#### ❖ Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Étant donné que tous les colorants ne sont pas ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé pour la réduction de la couleur (en raison de sa grande capacité d'adsorption), capable d'adsorber la plupart des colorants [13].

#### ❖ Filtration sur membrane :

Il s'agit d'un type de filtration qui utilise une membrane semi-perméable avec des pores définis, de sorte que tous les contaminants de plus grand diamètre sont retenus. Dans ce procédé, nous distinguons : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et même l'osmose inverse. Sur le traitement du bain de teinture [12].

### I.5.2 Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont couramment utilisées pour le traitement de faibles concentrations de composés organiques dangereux, le prétraitement avant les processus biologiques, le traitement des eaux usées contenant des composants résistants aux méthodes de biodégradation et le post-traitement. Toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus couramment utilisés pour ce type de traitement sont le  $H_2O_2$  et le chlore gazeux. Le peroxyde d'hydrogène est un agent oxydant puissant avec des applications bien établies dans le traitement des polluants organiques et inorganiques. Mais l'oxydation par  $H_2O_2$  seul n'est pas assez efficace pour des concentrations élevées de colorant [14].

### I.5.3 Méthodes biologiques

L'élimination des polluants organiques par les micro-organismes est un moyen biologique souvent utilisé par la nature pour purifier le milieu naturel. Ces processus biologiques se produisent de deux manières :

- Traitements aérobies : ils sont effectués en présence d'oxygène.
- Traitement anaérobie : les micro-organismes dégradent la matière organique en l'absence d'oxygène [15].

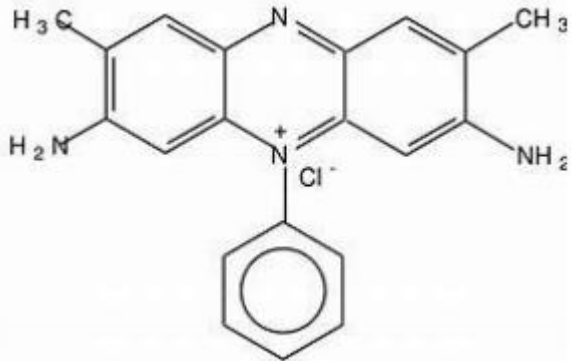
## I.6 Colorants étudiés

### I.6.1 Safranine

#### I.6.1.1 Définition de safranine

La safranine est un colorant quinone connue par sa structure chimique contenant deux cycles benzéniques et deux cycles quinoniques, ces derniers étant les cycles qui confèrent la couleur rouge. Son nom systématique est 3,7-diamino-2,8-diméthyl-5-phényl-phénazine chlorodiméthyl safranine et que sa formule chimique est  $C_{20}H_{19}N_4Cl$ . Les propriétés physico-chimiques de colorant sont données sur le tableau ci-dessous.

**Tableau 2:** Les propriétés physico chimiques de safranine [16].

Nom	Safranine
Formule brute	$C_{20}H_{19}N_4Cl$
IUPAC nomenclature	3,7 diamino-2-8-dimethyl-5phenylphenazinium Chloride
Masse molaire (g/mol)	350.85
Solubilité dans l'eau (g/l)	50
$\lambda_{max}$ (nm)	518-520
Structure	
Pka	5,8

### **I.6.1.2 Utilisation de safranine**

La safranine est utilisée dans les colorations de Gram au lieu du magenta (Shore, 1990). So (Safranin O) est un colorant quinoneimine phénazine qui a été largement utilisé dans les textiles et comme photosensibilisateur dans les réactions de transfert d'électrons et d'énergie. Également utilisé comme sensibilisant dans le durcissement à la lumière visible [16].

### **I.6.1.3 Toxicité de safranine**

Les composés cationiques ou basiques sont très toxiques. Le contact avec eux peut provoquer une irritation des yeux et des yeux. Le colorant SO est connu pour être cancérigène et toute présence de ce colorant dans les eaux usées peut avoir des effets nocifs sur les organismes aquatiques [16].

## **I.6.2 Bleu de Méthylène**

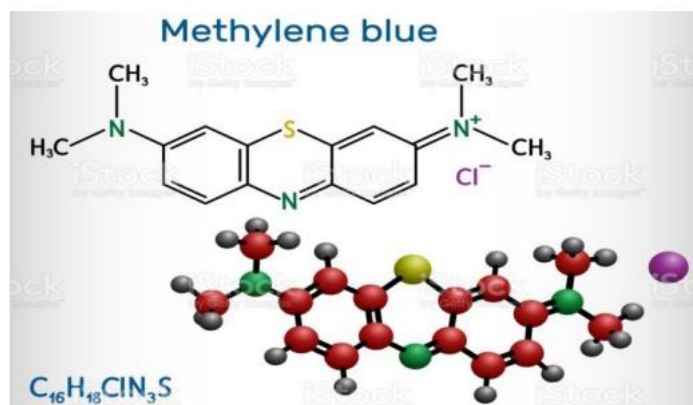
### **I.6.2.1 Définition de bleu de méthylène**

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude du colorant bleu de méthylène. C'est un dérivé de la phénothiazine et c'est un colorant cationique sous forme de poudre vert foncé, également sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, la plus courante étant la chose trihydratée. Il est souvent utilisé comme polluant organique modèle en raison de sa structure moléculaire stable. Le bleu de méthylène est largement utilisé dans divers domaines tels que : la chimie, la médecine, la dentisterie et l'industrie de la teinture. Voici quelques utilisations de ce composé : c'est un colorant important ; il colore certaines structures tissulaires ; il accélère la réduction de la méthémoglobine ; c'est un antiseptique, un agent antirhumatismal.

MB se trouve dans le coton, le bois, la soie et le papier. Il s'agit d'un limiteur optique associé à un polymère pour protéger l'œil de la lumière laser intense. - Photosensibilisateurs actifs pour le traitement des tumeurs malignes ; traitements spécifiques de la méthémoglobinémie toxique.etc. [17].



## I.6.2.2 Structure de bleu de méthylène



**Figure 3:** La structure moléculaire de colorant de bleu de méthylène [18].

**Tableau 3:** Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Nom	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, basic blue 9
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
IUPAC nomenclature	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénazathionium
Masse molaire (g/mol)	319,85 g/mol
Solubilité dans l'eau (g/l)	40
$\lambda_{max}$ (nm)	665-662
Structure	
pH	5,9

## I.6.2.3 Toxicité de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène n'est pas très dangereux, leur utilisation dans les produits pharmaceutiques ne présente aucun danger pour l'homme à des doses n'excédant pas 7 mg/kg, si la dose est augmentée, elle peut avoir des effets nocifs sur les organismes (Gobi et al. 2011) et sur l'eau, Une forte exposition à ce produit peut causer :

- Exposition externe : irritation cutanée et lésions oculaires permanentes

- Inhalation : essoufflement ou difficulté, rythme cardiaque rapide
- Ingestion : irritation gastro-intestinale, nausées, transpiration abondante, confusion, cyanose et nécrose des tissus humains [19].

#### **I.6.2.4 Usage très fréquent de ce colorant s'effectue dans différents domaines**

- Comme indicateur de couleur dans les réactions d'oxydo-réduction, car son état d'oxydation est bleu et son état de réduction est incolore
- Utilisé comme colorant histologique au bleu de méthylène pour colorer les tissus en bleu de collagène
- En médecine, il est souvent utilisé comme marqueur pour tester la perméabilité des structures.
- Il est également utilisé comme antidote dans la chimiothérapie anticancéreuse (Lakomte .1989).
- Le bleu de méthylène est largement utilisé contre la méthémoglobine (Lakomte 1989)
- Il peut être utilisé comme antiseptique et comme traitement auxiliaire des plaies
- Superficiel (Lakomte .1989). D'autre part, le bleu de méthylène présente certaines limites qui peuvent nuire à l'environnement, à savoir :
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les crustacés au-dessus des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l (Meink et al. 1977). Les colorants cationiques (ou basique) soit généralement très toxiques et résistent à toute oxydation.
- Ces mêmes colorants peuvent également avoir des effets nocifs sur le corps humain, dans ce cas le bleu de méthylène provoque une anémie après adsorption prolongée. Au vu des nombreuses études sur son adsorption sur des matériaux adsorbants (Meink et al. 1977 ; Bhattachary et al. 1982) et la détermination de la surface spécifique (Panaday et al. 1988 [20]).

#### **I.6.2.5 Utilisation du bleu de méthylène**

BM est largement utilisé dans divers domaines, tels que : la chimie, la médecine, la dentisterie et l'industrie de la teinture. Citons quelques utilisations de ce composé : le BM est un colorant vital qui colore certaines structures tissulaires et accélère la réduction de la méthémoglobine ; c'est un antiseptique et un antirhumatismal. En raison de sa structure moléculaire stable, le BM est souvent utilisé comme polluant organique modèle. BM se trouve dans le coton, le bois, la soie et le papier. C'est un limiteur optique associé à des polymères pour la protection de l'œil contre la lumière laser

intense, et un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes, les traitements spécifiques de la méthémoglobinémie toxique.etc [21].

## II. Photocatalyse hétérogène

### II.1 Définition

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface des catalyseurs solides. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur la molécule adsorbée, il interagit alors avec le catalyseur, un processus appelé catalyse de photoréaction. Si la photoexcitation initiale se produit sur le catalyseur, donc il est photoexcité, il réagit alors avec la molécule adsorbée, ce qui est une photoréaction sensibilisée. Quoi qu'il en soit, la photocatalyse hétérogène fait référence aux semi-conducteurs photocatalyseurs ou aux semi-conducteurs photosensibilisateurs [22].

### II.2 Principe de photocatalyse

La photocatalyse implique la photoexcitation des semi-conducteurs en absorbant la lumière et en réagissant avec les molécules dans la phase adsorbée. La photocatalyse hétérogène est basée sur des semi-conducteurs absorbant des photons d'énergies égales ou supérieures à la bande interdite ( $E \geq E_g$ ). Ceux-ci permettent aux électrons de passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous ( $h^+$ ), sont ainsi créées dans la bande de valence et créent un système redox. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés vers des accepteurs d'électrons, tandis que les trous peuvent être remplis par des donneurs d'électrons. Si les espèces chimiques résultantes réagissent avant que le transfert électronique inverse ne se produise, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent se produire [23].

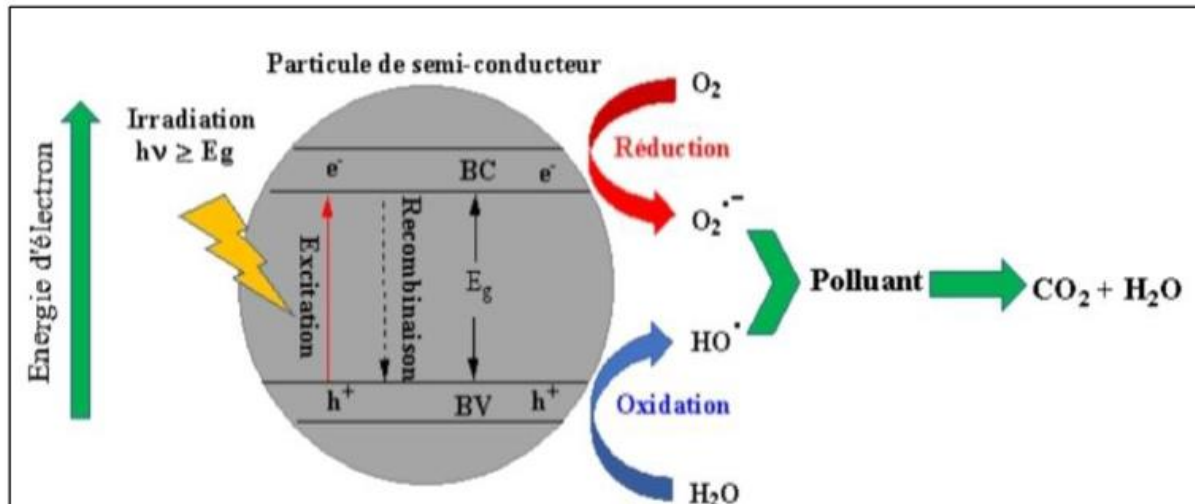


Figure 4: Schéma illustrant le principe de la photocatalyse [23]

### II.3 Choix du semi- conducteur en photocatalyse hétérogène

Dans les réactions photocatalytiques, le semi-conducteur agit comme un catalyseur de sorte qu'il n'est pas consommé tout au long de la réaction. Ils sont appelés "photocatalyseurs".

Le semi-conducteur utilisé dans ce travail est le 15% Ni/MgO-CeO<sub>2</sub>

Un bon photocatalyseur doit avoir les caractéristiques suivantes :

- ❖ La photosensibilité.
- ❖ Peut-être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible.
- ❖ Biologiquement et chimiquement inerte.
- ❖ photostable (non photocorrosion).
- ❖ Peu coûteux et non toxique. Pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox des trous photogénérés dans la bande de valence doit être suffisamment positif pour générer des radicaux  $OH^\bullet$ , qui peuvent oxyder les polluants organiques ciblés, et le potentiel redox des électrons dans la bande de conduction doit être suffisamment négatif. L'oxygène adsorbé sur la surface peut être réduit pour générer l'anion superoxyde  $O_2^{\bullet -}$ , et le rendement de la photolyse est étroitement lié à la structure moléculaire et aux groupes fonctionnels du colorant. Le tableau 4 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite (énergie de gap) et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

**Tableau 4:** Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [24].

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (ev)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO <sub>2</sub>	3,9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3,4	365
TiO <sub>2</sub>	3,2	390
WO <sub>3</sub>	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	443

## II.4 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages, notamment :

- ❖ Est une technique destructive et non sélective
- ❖ Possible minéralisation grossière : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres
- ❖ Fonctionne à température et pression ambiantes
- ❖ Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques et bon marché
- ❖ Efficace pour les polluants à faible concentration
- ❖ Faible consommation d'énergie [25].

## II.5 Inconvénients de la photocatalyse

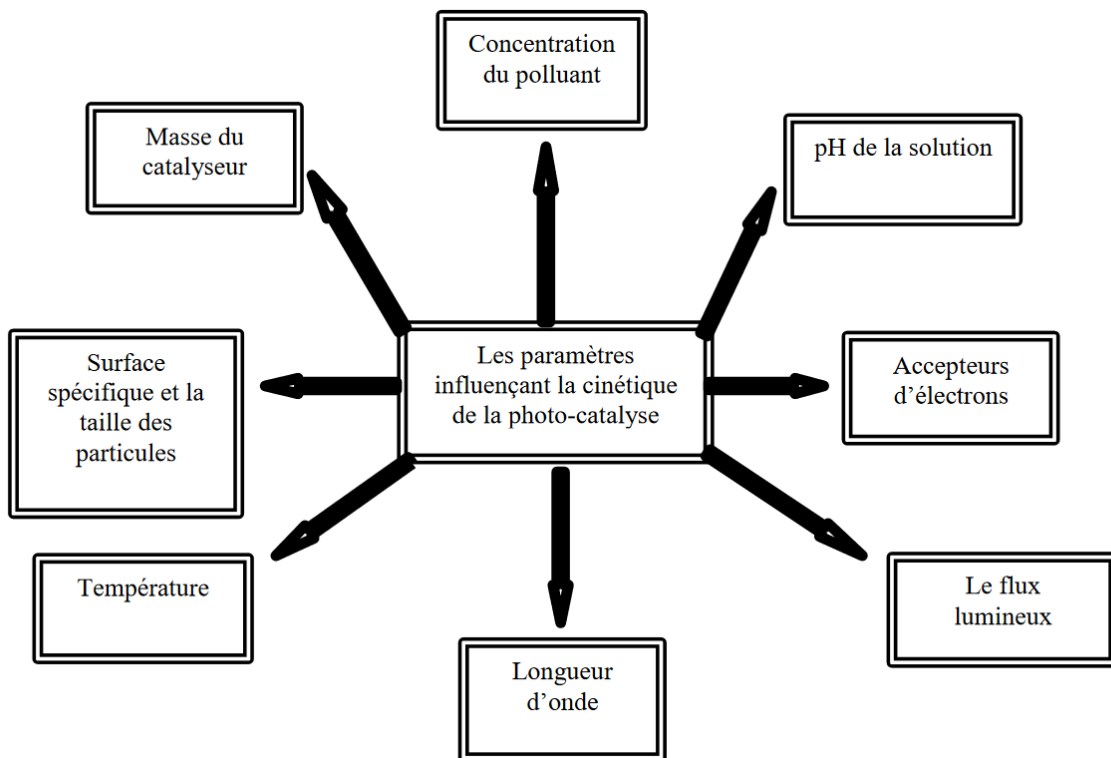
Comme toute technologie, la photocatalyse est limitée par :

- ❖ Limitation du transfert de masse
- ❖ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction
- ❖ Filtre bouché

- ❖ Efficacité et durée de vie limitée de la lampe
- ❖ Les eaux usées turbides posent des problèmes de dégradation photocatalytique [26].

## II.6 Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique :

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend de plusieurs facteurs qui contrôlent la cinétique photocatalytique, tels que les paramètres opérationnels et les paramètres structuraux du photocatalyseur. La figure 5 résume ces facteurs.



**Figure 5:** Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène [27].

## II.7 Applications de la photocatalyse

La photocatalyse a notamment joué un rôle important dans la décontamination de notre environnement. En effet, la technologie photocatalytique est au cœur de plusieurs applications (Figure 6) :

- **Épuration de l'eau** : épuration et potabilisation de l'eau, traitement des eaux usées industrielles pour limiter les rejets riches en composés toxiques ;
- **Purification de l'air** : élimine les bactéries qui causent des nuisances olfactives ou résident dans les hôpitaux, réduisant la pollution de l'air en milieu urbain
- **Surfaces autonettoyantes** : augmente le temps entre les nettoyages des surfaces. Les applications photocatalytiques utilisent deux groupes de catalyseurs : - Catalyseurs homogènes : catalyseurs formant une seule phase avec l'eau (ex :  $\text{Fe}_3^+$ ,  $\text{Fe}_3^{++}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , etc.) - Catalyseurs hétérogènes : catalyseurs formant deux phases avec l'eau (ex :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ . etc.) [28].

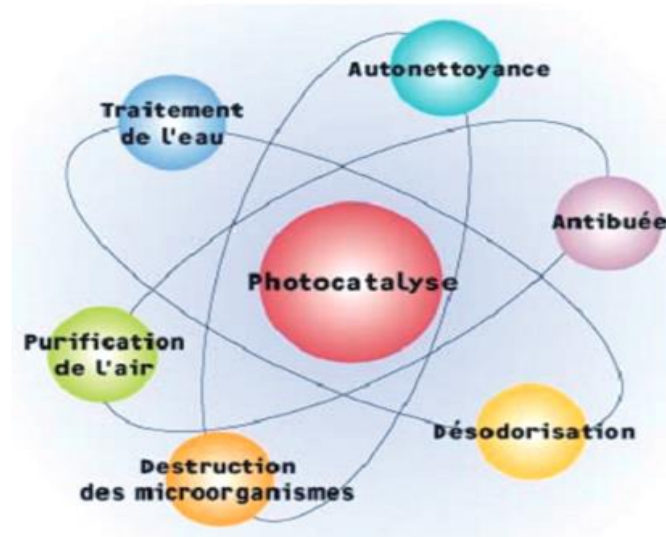


Figure 6: Applications de la photocatalyse.



## **Chapitre II : Partie expérimentale**

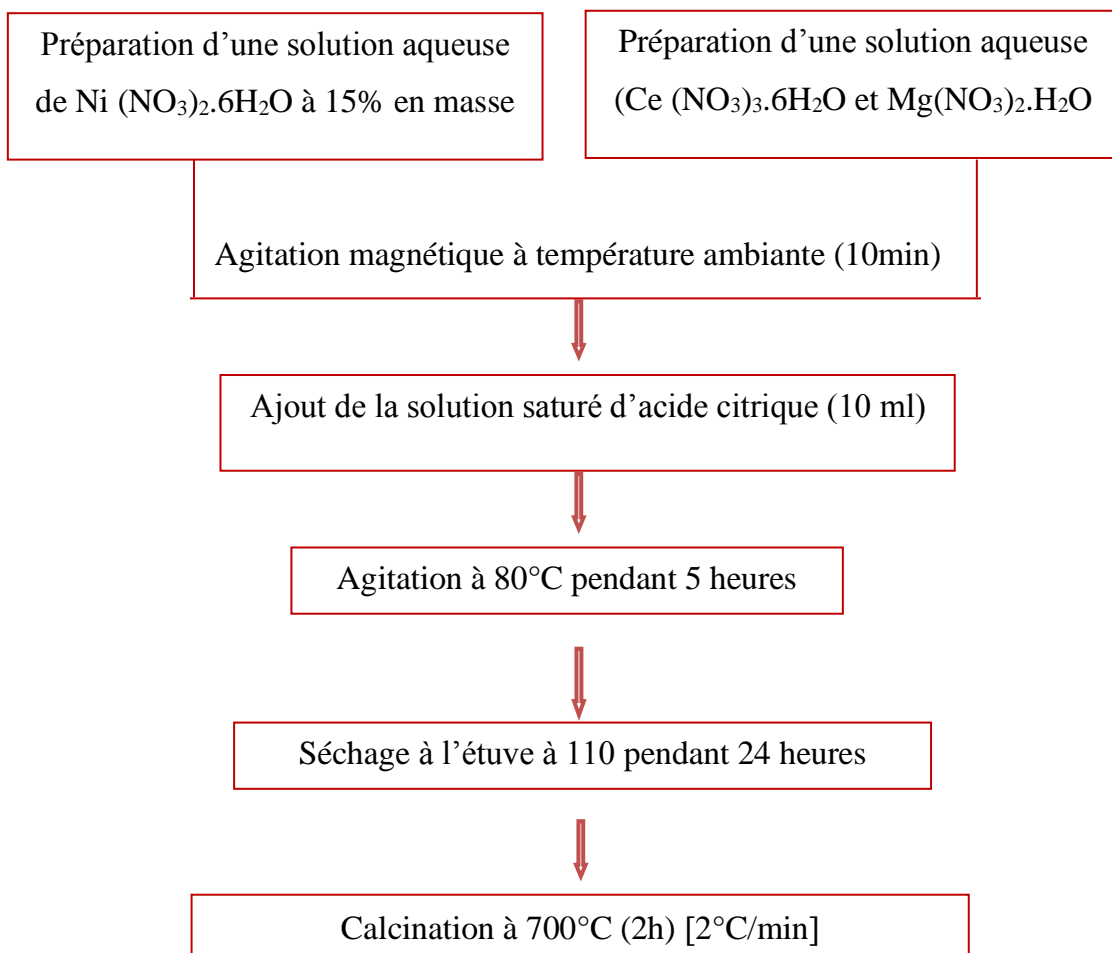


## I. Préparation du catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> par la méthode de sol-gel

### I.1 Définition

Parmi les différentes méthodes utilisées pour synthétiser des matériaux, le procédé sol-gel se distingue par sa capacité à produire des matériaux homogènes sous forme de poudres et de films. Le terme "sol-gel" est dérivé de "solution gélifiante", qui désigne une solution colloïdale contenant des cations métalliques (M) et de l'acide carbonique (C) liés à des groupements alkyles organiques (OR)<sub>n</sub>. Ces molécules se rassemblent pour former des germes, qui se développent ensuite pour former un gel. [29].

### I.2 Etapes de la préparation sol-gel



**Figure 7 :** Etapes de préparation des nanoparticules par sol-gel.

Tableau 5: Les produits utilisés.

Produits	Formule	Fournisseur	Pureté (%)
Nitrate de Nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	97
Nitrate de Cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99
Nitrate de Magnésium	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	98
Acide citrique	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Panreac	99

Pour cette préparation, deux solutions aqueuses sont préparées individuellement avant d'être combinées. L'une des solutions contient le sel précurseur métallique (nickel), tandis que l'autre contient le précurseur du support composé de cérium et de magnésium, en quantité souhaitée. Le mélange est effectué à température ambiante avec une agitation magnétique. Ensuite, une solution d'acide citrique est ajoutée progressivement au mélange tout en maintenant une agitation vigoureuse pendant 5 heures à une température de 80°C, jusqu'à ce qu'un gel verdâtre se forme. Ce gel est ensuite séché dans une étuve à une température de 110°C pendant 24 heures, puis calciné à 700°C pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage de 2°C par minute.

La quantité de chaque précurseur est calculée de manière à ce que les solides finaux aient une masse de 5 g et une teneur en nickel de 15% en poids et un rapport massique entre MgO :CeO<sub>2</sub> égal à 5/95.

## II. Méthodes de caractérisation du photocatalyseur

Notre catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> est caractériser par deux techniques d'analyse physico chimiques : DRX, MEB et EDX.

## II.1 Diffraction des rayons X (DRX)

### Définition :

La diffraction des rayons X est une technique analytique idéale pour étudier les matériaux polycristallins car elle permet d'identifier différentes formes cristallines de composés présents dans le même échantillon.

Comment ça marche : Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance (0,01 à 10 nanomètres) entre les atomes dans la matière. Lors des interactions avec la matière, ils sont diffusés par les atomes qu'ils rencontrent. Ces rayons X diffusés interfèrent les uns avec les autres. Si les atomes étaient disposés ou positionnés à intervalles réguliers comme un cristal, ces perturbations seraient constructives dans certaines directions et destructrices dans d'autres. C'est le phénomène de diffraction.

Tout échantillon cristallin peut être analysé par diffraction des rayons X, et chaque cristal correspond à un ensemble de pics de diffraction caractéristiques, également appelé diffractogramme. Cette signature unique permet d'identifier différentes phases présentes dans le même échantillon. Le diffractogramme obtenu représente l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction. La position des raies dépend des dimensions de la cellule unitaire, tandis que l'intensité dépend de la disposition des atomes[30].

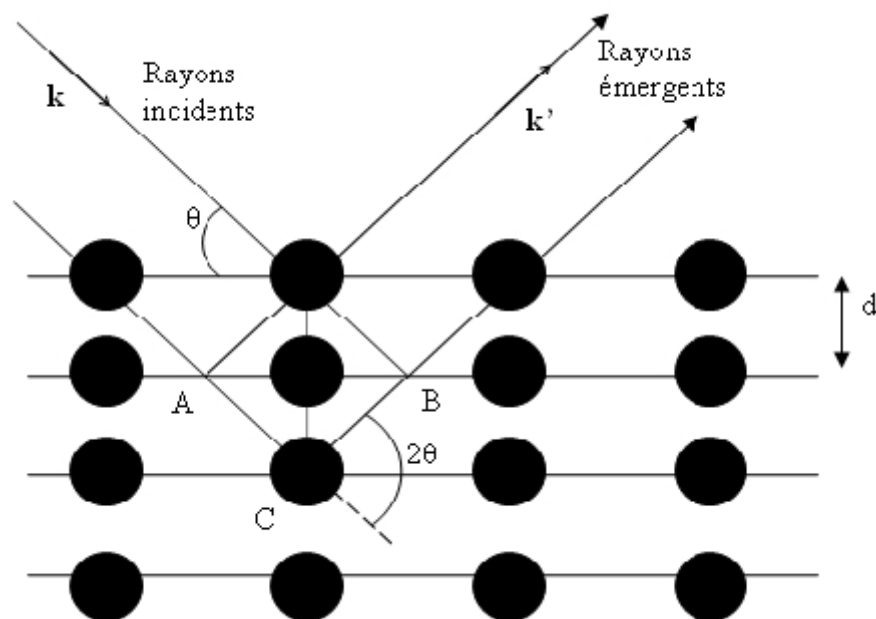


Figure 8: Principe de la DRX.

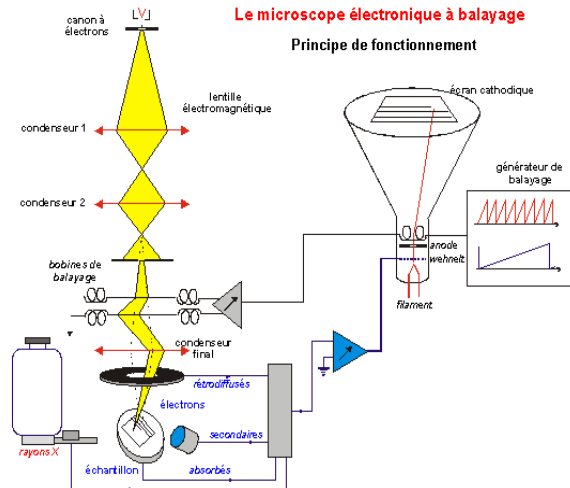
## II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour examiner la morphologie des particules à un niveau microscopique. Dans le paragraphe donné, il est mentionné que pour obtenir des détails plus précis sur la morphologie des particules, il est nécessaire de compléter une analyse avec la MEB.

L'étude morphologique de la surface d'un matériau élaboré à une température spécifique, dans ce cas 800°C, est particulièrement importante pour comprendre la géométrie des cristallites. Les cristallites se réfèrent à des régions distinctes dans une structure cristalline où les atomes sont arrangés de manière ordonnée.

Afin d'observer la morphologie du matériau mentionné, les chercheurs ont utilisé un microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB est un instrument qui utilise un faisceau d'électrons pour balayer la surface d'un échantillon et produire une image à haute résolution de la topographie de la surface. Il permet d'obtenir des informations détaillées sur la forme, la taille et la texture des particules présentes dans le matériau.

En utilisant la technique de la MEB, les chercheurs ont pu observer et analyser la morphologie du matériau à l'échelle microscopique, ce qui leur a permis d'obtenir des informations précises sur la structure et la forme des particules constituant le matériau étudié. Cette analyse complémentaire par MEB a donc fourni des détails supplémentaires et approfondis sur la morphologie des particules, ce qui a contribué à une meilleure compréhension du matériau [31].



**Figure 9:** Principe de MEB.

### II.3 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

#### Définition :

La morphologie des catalyseurs préparés et la diatomite ont été déterminées en utilisant un appareil SH4000 Hirox Bruker(edx) couplée au microscope électronique à balayage (MEB). Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces signaux forment une image, dite électronique et permettent aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé ou l'une de ses phases. Les principales émissions sont de six types :

- les électrons secondaires
- les électrons rétrodiffusés
- les électrons Auger, les rayons X
- les radiations de bruit de fond
- la cathodoluminescence

L'analyse EDS a été utilisée d'une part pour l'analyse élémentaire qualitative de nos matériaux, d'autre part pour quantifier la variation des éléments en fonction de la position le long de l'axe du réacteur. Le rapport des intensités de la raie Ka du titane (film) et de la raie Ka du silicium (substrat) a été mesuré en plusieurs points dans la direction parallèle au flux gazeux sur les éprouvettes de tissu ( $20 \times 100 \times 1 \text{ mm}^3$ ), pour éviter des problèmes de variation du signal à cause de la distribution inhomogène des fibres dans les points d'analyse[32].

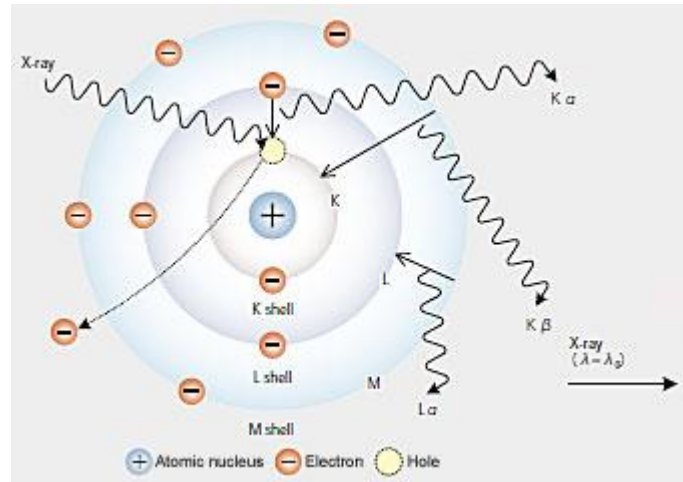


Figure 10: Principe de EDX.

### III. Préparation des colorants

#### ❖ La solution mère :

On a préparé deux solutions mères des deux colorants safranine et bleu de méthylène de 100ppm.



Figure 11: Solution mère de safranine et bleu de méthylène.

#### III.1 Réalisation de la courbe d'étalonnage

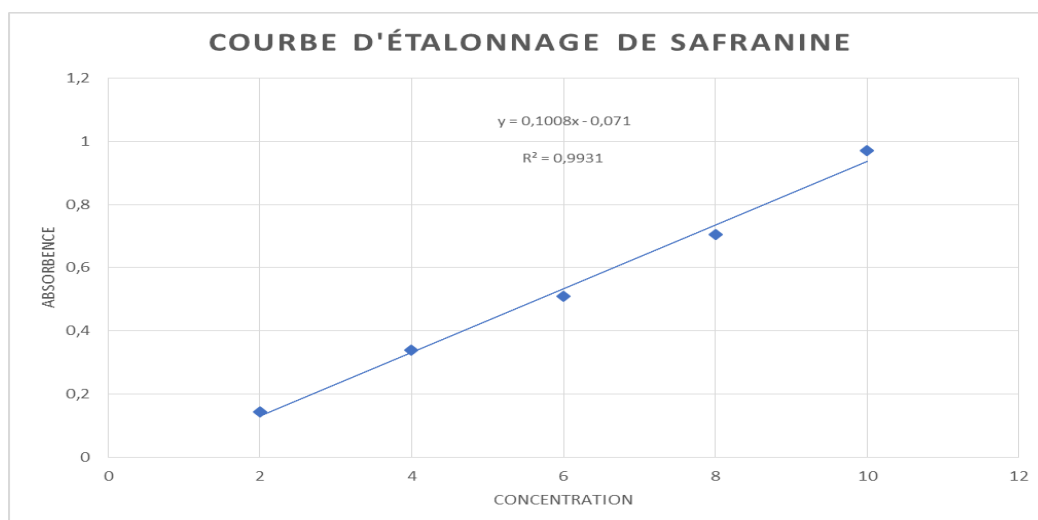
Pour réaliser la courbe d'étalonnage nous procédons comme suite :

Des solutions filles de concentrations : 2, 4, 6, 8 et 10 ppm ont été préparées à partir de la solution mère, on mesure leurs absorbances par spectrophotomètre UV/Visible et on détermine l'équation de la régression linéaire en traçant la courbe d'absorbances en fonction de la concentration de la safranine  $A=f(C)$ .

### 1) Safranine :

**Tableau 6:** La concentration et l'absorbance de safranine.

Concentration	Absorbance
2	0,145
4	0,339
6	0,51
8	0,705
10	0,97



**Figure 12:** Courbe d'étalonnage de safranine.

### 2) Bleu de méthylène :

**Tableau 7:** La concentration et l'absorbance de bleu de méthylène.

Concentration	Absorbance
2	0,314
4	0,783
6	1,102
8	1,492
10	1,82

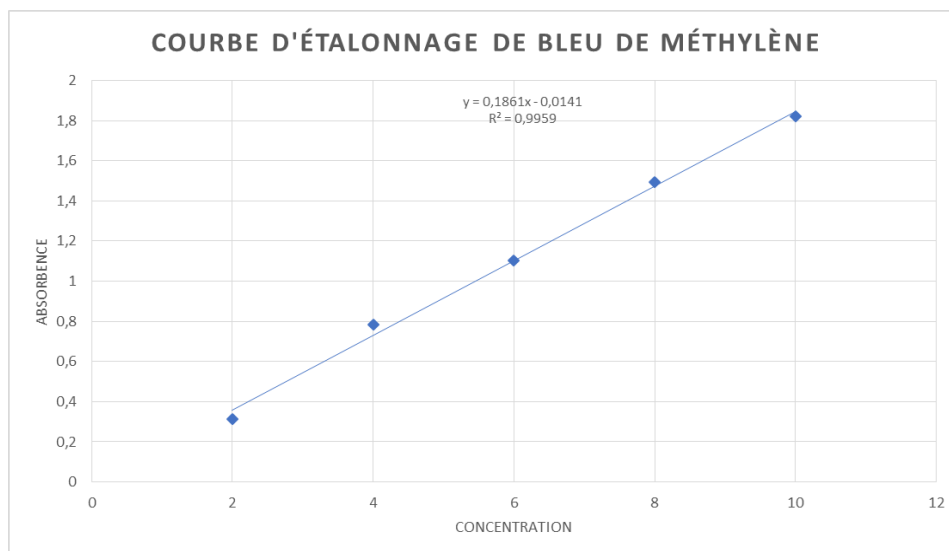


Figure 13: Courbe s'étalonnage de bleu de méthylène.

#### IV. Dispositifs expérimentaux

Le matériel et le dispositif expérimental utilisé sont donnés sur les figures **14-19**.

❖ **Une balance analytique :**

Une balance analytique type (OHAUS-Adventurer), et une balance type (RADWAG W TB 2000) MAX =2000g, d=0,01g).

- ❖ **Agitateur magnétique :** L'agitateur magnétique est un appareil permettant de mélanger deux composants de façon homogène. Il est très utilisé en laboratoire pour homogénéiser une solution à doser, accélérer la dissolution, effectuer une recristallisation.
- ❖ **Spectrophotomètre UV-visible :** permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.
- ❖ **PH mètre :** est un appareil permettant de mesurer le pH d'une solution. Il est constitué de deux éléments : un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur.





**Figure 14:** Balance analytique.



**Figure 15:** Agitateur magnétique.



**Figure 16:** Spectrophotomètre.



**Figure 17:** pH mètre UV-visible.

➤ **Réacteur :**

Pour cette expérience, la dégradation du Safranine et bleu de méthylène a été réalisée dans un bécher thermostatable de volume 500 ml, cylindrique à double parois pour circulation d'eau de refroidissement, c'est un appareil en verre.



**Figure 18:** Ensemble de dégradation utilisé pour la photocatalyse.

➤ **La lampe :**

La source lumineuse utilisée est la lumière visible, une lampe résistante à la chaleur de 200 watts, la distance entre la lampe et la solution à dégrader ne doit pas être inférieure à 5 cm et aucun contact avec la solution explosive n'est autorisé.



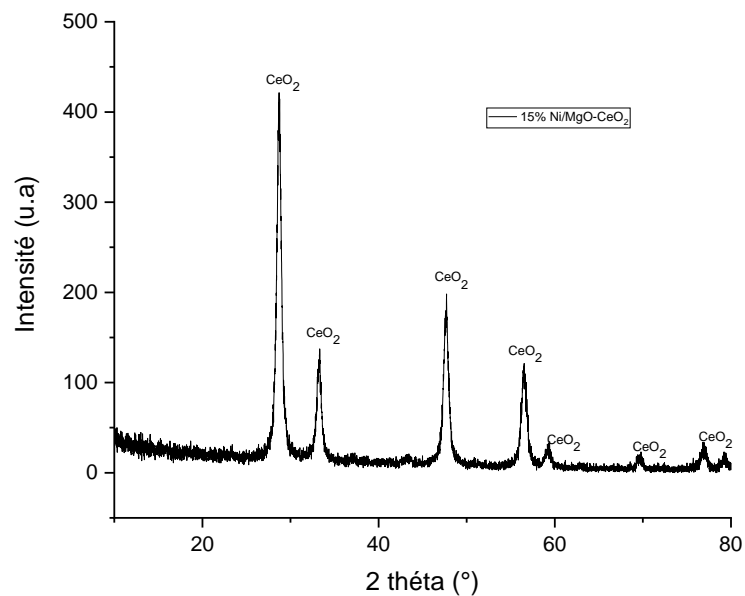
**Figure 19:** Lampe résistance à la chaleur 200 watts.

## V. Résultats et discussion

### V.1 Caractérisations physicochimiques de catalyseur

#### V.1.1 V.1.1. Analyse DRX

Les résultats de caractérisation sont donnés sur la figure 20 est représenté sur la Figure 20.

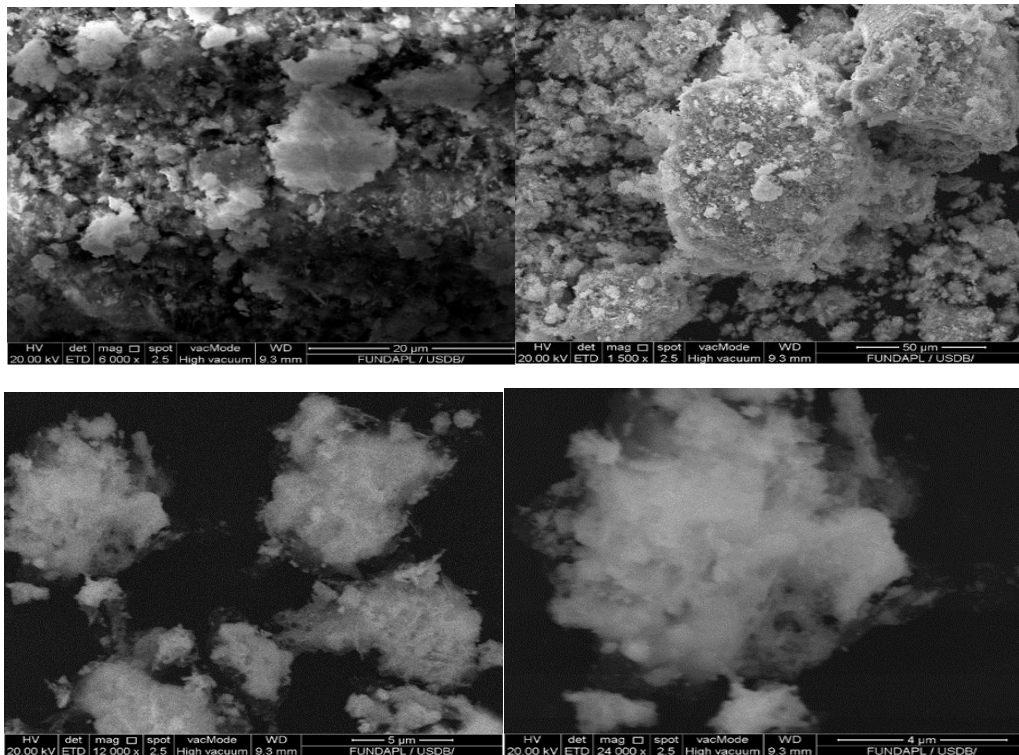


**Figure 20:** Le diffractogramme obtenu pour le photocatalyseur 15% Ni /MgO-CeO<sub>2</sub> calcinés à 700°C.

Les pics observés dans les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) et analysés par le logiciel Highscore indiquent la présence de la phase cubique  $\text{CeO}_2$  (00-004-0593). Aucun pic n'a été détecté pour les phases NiO ou MgO, ce qui peut s'expliquer par la petite taille des particules qui rend difficile leur détection par la technique de DRX.

### V.1.2 Analyse MEB

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour fournir une image du matériau, ou nous pouvons obtenir des informations sur la texture du grain. Les observations MEB fournissent des détails visuels précis sur la morphologie et la structure du photocatalyseur et complètent les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). L'observation directe des images MEB du photocatalyseur préparé par sol gel (Figure 21) révèle une répartition uniforme des particules, une porosité bien visible à la surface et une texture spongieuse de la poudre.



**Figure 21:** Analyse MEB.

### V.1.3 Analyse EDX

Les résultats de l'analyse EDX sont illustrés sur la figure ci-dessous. L'analyse EDX a détecté les éléments chimiques suivants : Cérium, Nickel, Magnésium et Oxygène avec des pourcentages massiques de 87,75%, 4,34%, 6,97% et 0,98% respectivement.

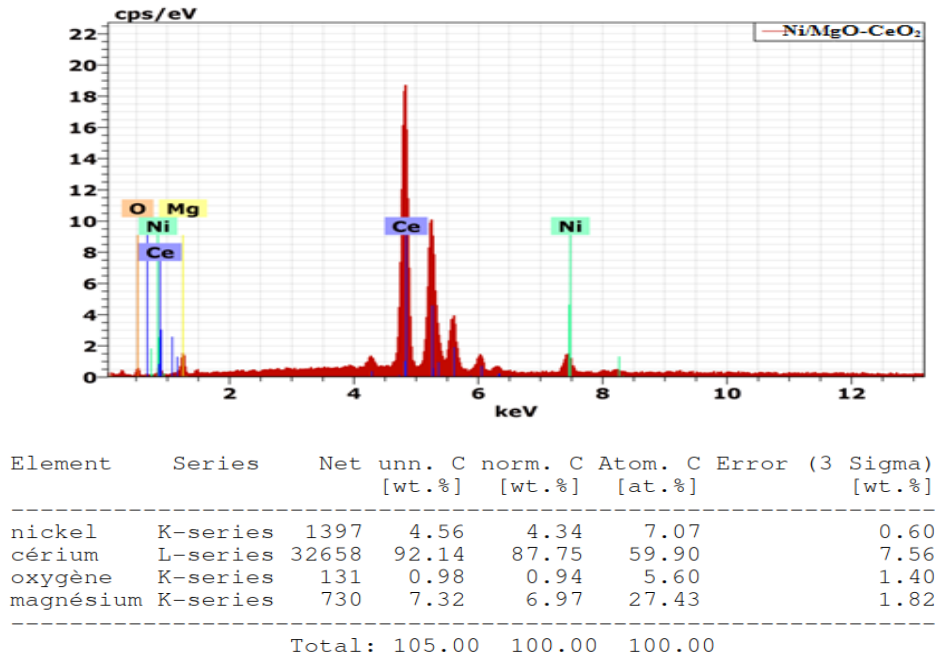


Figure 22: Analyse EDX.

## VI. La photodégradation de colorant safranine

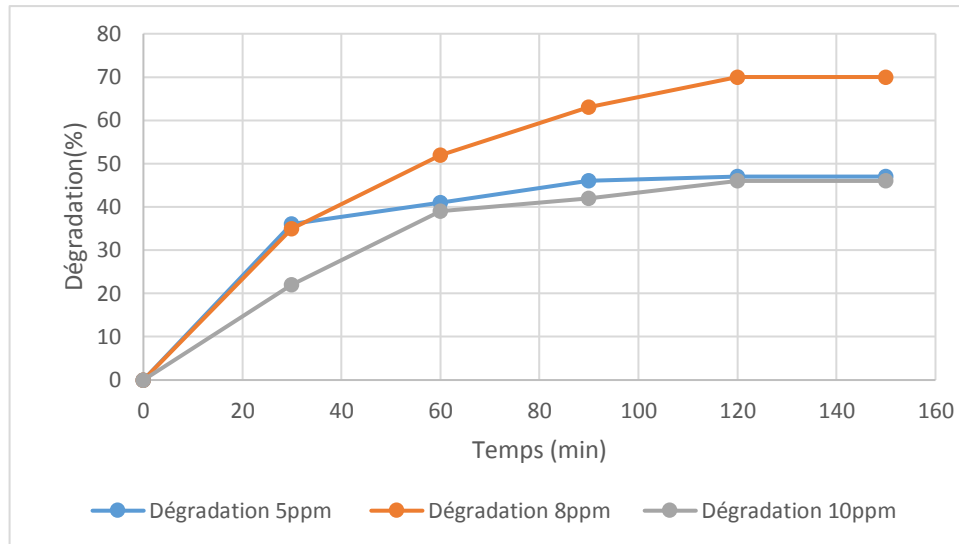
La photodégradation est la dégradation d'une par absorption de photons issus de la lumière ultraviolette ou visible.

### VI.1 Dégradation de safranine par rayons visible d'une lampe de 200 watt

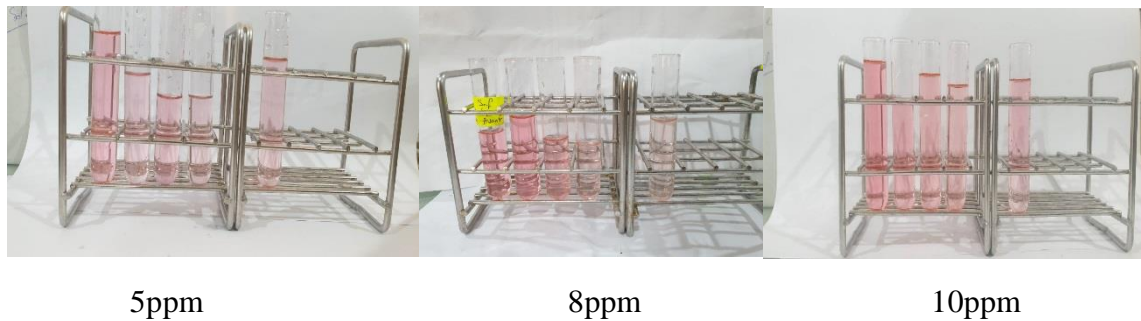
Pour évaluer les propriétés photocatalytiques de notre matériau solide dans la dégradation de la Safranine par rayonnement visible à l'aide d'une lampe de 200W, nous avons entrepris une série de tests visant à optimiser les conditions opératoires. Nous avons varié la concentration de colorant (5, 8, et 10) ppm tout en maintenant le pH à 10 et la masse du photocatalyseur à 0,02 g. L'objectif était de déterminer les meilleures conditions expérimentales pour maximiser l'efficacité de la dégradation du colorant. Les résultats de la photodégradation de la safranine par rayonnement visible sont présentés sur les figures 23, 24 et tableau 8.

**Tableau 8:** Le taux de dégradation de safranine en fonction du temps (C= 8ppm, pH=10 et m=0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> exposé en rayons visibles (lampe 200W).

Temps	0	30min	60min	90min	120min	150min
Dégradation de 5ppm	0	36	41	46	47	47
Dégradation de 8ppm	0	35	52	63	70	70
Dégradation de 10ppm	0	22	39	42	46	46



**Figure 23:** La dégradation de safranine en fonction du temps ( $C= 8\text{ppm}$ ,  $\text{pH}=10$  et  $m=0.02\text{g}$ ) en catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> exposé en rayons visibles (lampe 200W).



**Figure 24:** La décoloration de la solution de safranine en fonction de temps ( $C= 5/8/10\text{ppm}$  à  $\text{pH}=10$  et  $m=0.02\text{g}$ ).

Les résultats présentés dans les figures 23,24 et le tableau 8 mettent en évidence une variation de la dégradation en fonction de la concentration. On observe une dégradation très similaire avec les concentrations de 5 ppm et 10 ppm, qui atteignent toutes deux 46%. Cependant, une amélioration significative de la dégradation de la safranine est enregistrée avec une concentration de 8 ppm, qui atteint 70%. Cette observation peut s'expliquer de la manière suivante : avec une concentration de 5 ppm, la solution colorée est légère, ce qui rend l'adsorption des molécules de safranine plus difficile, ayant ainsi une incidence directe sur la photocatalyse. En revanche, une augmentation de la concentration jusqu'à 10 ppm crée une compétition entre les molécules en raison de leur nombre élevé, ce qui réduit leur capacité d'adsorption. Avec une concentration de 8 ppm, la densité de la solution favorise une meilleure

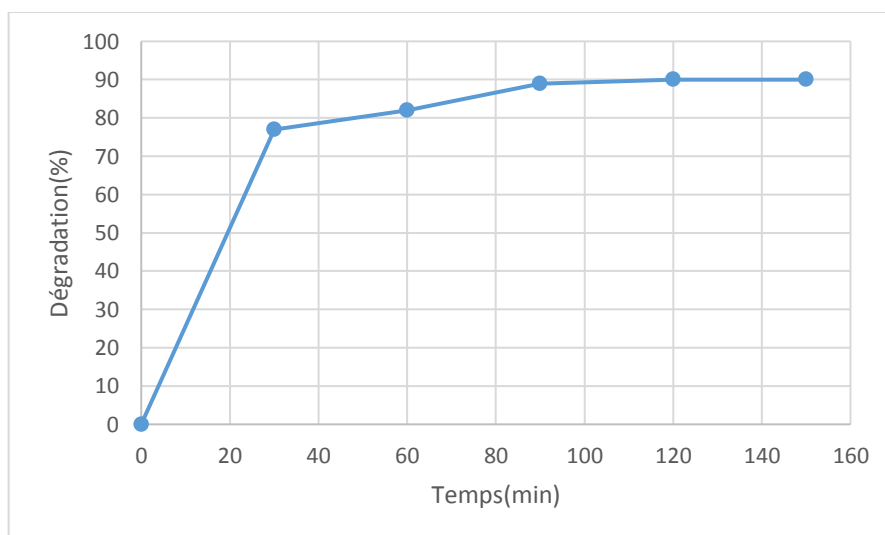
adsorption des molécules sur les sites du photocatalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub>. Par conséquent, une concentration de 8 ppm est fixée pour le reste de l'étude sur la dégradation de la safranine.

## VI.2 Dégradation de safranine par rayons solaires (04 MAI 2023)

Dans notre étude sur la dégradation du colorant Safranine par rayonnement solaire, nous avons fixé la concentration à 8ppm, le pH à 10, tandis que la masse du photocatalyseur a été fixée à 0,02 g. Nous avons utilisé le rayonnement solaire comme source de lumière. Les résultats de cette étude sont rapportés sur les figures 21 ; 22 et tableau 9.

**Tableau 9:** Le taux de dégradation de la safranine en fonction du temps (C= 8ppm, pH=10 et m=0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> exposé en rayons solaires.

Temps (min)	0	30	60	90	120	150
Dégradation (%)	0	77	82	89	90	90



**Figure 25:** La dégradation de Safranine (C= 8ppm, pH=10 et m = 0 ,02g) avec le catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> exposé aux rayons solaires.



**Figure 26:** La décoloration de la solution de safranine en fonction de temps ( $C= 8$  ppm à  $\text{pH}=10$ ,  $m= 0.02\text{g}$ ) en catalyseur  $\text{Ni/MgO-CeO}_2$  exposé aux rayons solaires.

Selon les résultats présentés dans le tableau, la dégradation de la safranine en présence du photocatalyseur  $\text{Ni/MgO-CeO}_2$  sous l'action des rayons solaires est très rapide. Une dégradation de 70% est atteinte après seulement 30 minutes de réaction. Comparativement, cette même dégradation est obtenue après 2 heures d'exposition à une lampe de 200 W, et une dégradation de 90% est atteinte après 1 heure et 30 minutes.

Cette différence de dégradation peut être attribuée à la présence des rayons UV dans le spectre solaire. Les rayons UV présents dans la lumière solaire ont un impact significatif sur la dégradation de la safranine. Il est important de noter que le rayonnement solaire contient environ 5% de rayons UV, ce qui peut expliquer la différence de dégradation observée entre l'exposition au soleil et à la lampe de 200 W.

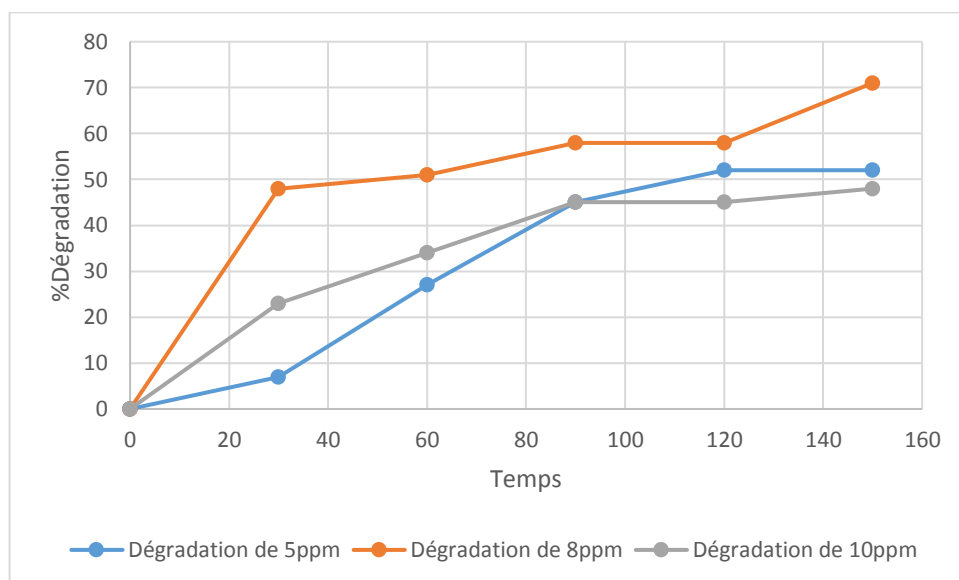
## VII. Dégradation de bleu de méthylène

### VII.1 La dégradation par rayons visible d'une lampe de 200 watt

Dans cette partie de notre étude, nous avons examiné la photodégradation du bleu de méthylène par rayonnement visible en utilisant une lampe de 200 W. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 27 et tableau 10. Les résultats obtenus sont très similaires à ceux obtenus avec la safranine, la meilleure dégradation obtenue avec une concentration de 8ppm qui est 71%, **cela confirme que la photodégradation n'est pas une réaction spécifique.** Une dégradation très similaire obtenue en cas de 5 et 10 ppm, 52% et 48% respectivement. Ce qui confirme que la concentration 8ppm est la concentration optimale dans nos conditions expérimentales.

**Tableau 10:** Le taux de dégradation de bleu de méthylène ( $C= 5/8/10\text{ppm}$  à  $\text{pH}=10$  et  $m=0.02\text{g}$ ) en catalyseur  $\text{Ni/MgO-CeO}_2$  exposés aux rayons visibles d'une lampe de  $200\text{W}$ .

Temps	0	30min	60min	90min	120min	150min
Dégradation de 5ppm	0	7	27	45	52	52
Dégradation de 8ppm	0	48	51	58	58	71
Dégradation de 10ppm	0	23	34	45	45	48



**Figure 27:** La dégradation de bleu de méthylène ( $C= 5/8/10\text{ppm}$  à  $\text{pH}=10$  et  $m=0.02\text{g}$ ) en catalyseur  $\text{Ni/MgO-CeO}_2$  exposés aux rayons visible provenant d'une lampe de  $200\text{W}$ .



5ppm

8ppm

10ppm

**Figure 28:** La décoloration de la solution de bleu de méthylène en fonction de temps ( $C= 5/8/10\text{ppm}$  à  $\text{pH}=10$  et  $m=0.02\text{g}$ ).



## Conclusion générale

Ce travail rentre dans la dépollution des eaux par photocatalyse en utilisant un semi-conducteur 15%Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> comme photocatalyseur. Les polluants ciblés sont les colorants cationiques Safranine et le Bleu de méthylène. Le photocatalyseur 15% Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> synthétisé par la méthode sol-gel puis calciné à 700°C. La structure et texture de ce photocatalyseur ont été déterminées par analyse diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX). Les résultats obtenus sont comme suivis :

- L'analyse DRX présente des pics assignés à la phase CeO<sub>2</sub> assignés la phase CeO<sub>2</sub> (00-004-0593) de structure cubique.
- Aucun pic n'a été attribué aux phases NiO ou MgO, ce qui peut être due aux faibles tailles des particules non détecté par DRX.
- L'analyse MEB du photocatalyseur préparé par sol gel révèle une répartition uniforme des particules, une porosité bien visible à la surface et une texture spongieuse.
- L'analyse EDX a détecté les éléments chimiques suivants : Cérium, Nickel, Magnésium et Oxygène avec des pourcentages massiques de 87,75%, 4,34%, 6, 97% et 0.98% respectivement.

Le catalyseur synthétisé caractérisé testé dans photodégradation des deux polluants, Safranine et bleu de méthylène par rayons visible provenant d'une lampe d'une capacité de 200 watts. Les résultats obtenus ont montré que :

- Les conditions optimales de dégradation de safranine et bleu de méthylène sont (C = 8ppm à pH=10 et m=0.02g et T=25°C), des dégradation de 70 et 71% obtenues pour la safranine et bleu de méthylène respectivement.
- L'étude de la dégradation de la safranine dans les conditions (C = 8ppm à pH=10 et m=0.02g) en catalyseur Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> exposé aux rayons solaires a donné une dégradation de 90%, ce qui peut être attribuée à la présence des rayons UV dans le spectre solaire.

## Références bibliographiques

- [1] Wu-Hsing Street « Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, Water Res». 2003, 37, 2323-2330 School of Public Health, Taipei, Taiwan Received 30 April 2002; received in revised form 12 August 2002; Taipei Medical University, 2002.
- [2] Z. Smahi, « Essai de volarisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solution aqueuse synthétique », thèse pour de D'ufuuoctorat, Université Abou Bekr Belkaid Telemcen, 2017.
- [3] C. Laoubi «la dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub> – ultraviolet) », mémoire de master en chimie, Université Larbi Ben M'Hidi Oum EL Bouaghi, 2017.
- [4] A. Djabali A (Encadreur) Imessaoudene, « Dégradation d'une molécule organique par photocatalyse », mémoire de master en chimie, Université Akli Mohand Oulhadje- Bouira 2022.
- [5] R. Abdelbaki, E (Encadreur) Benchrikh, « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des chabons actives préparés à partir du marc de café », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [6] N. Laid, R (Encadreur) Zouachi, « dégradation photo catalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène ». Magister en chimie, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [7] A. Saidani et F. Hocine, « Synthèse et caractérisation de l'hétéro-système ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / ZnO, application à la photo dégradation de rouge de ponceau. », Thesis, Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira, 2019.
- [8] K.Ghouti et C.Saoudi, N(Encadreur) Gherraf, « Etude bibliographique de la dégradation d'un colorant organique par photocatalyse hétérogène (Exemple du Bleu de Méthylène (BM))». Mémoire de master en chimie, Université Larbi Ben M'Hidi -Oum El Bouaghi, 2020.
- [9] N. Kermia, F(Encadreur) Aoudjit, « Synthèse et caractérisation de matériaux Zn-Al/Hydroxydes Doubles lamellaires et leurs applications dans l'élimination d'un colorant ». Mémoire de master en Génie des Procédés, Université A. M. Oulhadj – Bouira, 2021.

- [10] S. Hammami, R (Encadreur) Abdelhed et Enric Briliias, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de Doctorat, l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [11] H. Boukrika et A. Khelfallah, R(Encadreur) Kamel « Dégradation des colorant organique par les procédés d'oxydation avances en système homogène et hétérogène ». Mémoire de Master en Génie des Procédés, Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel, 2019.
- [12] Y. Zhang, (2017). Theoretical Study on the Gas Phase Reaction of Allyl Bromide with Hydroxyl Radical. Computational and Theoretical Chemistry, 1102: p. 114-126. Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Renmin Road 5268, Changchun, 2017.
- [13] Sihem Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bac-tériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [14] Rajagopalan Venkatadri and Robert W. Peters Chemical Oxidation Technologies : Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis Mary Ann Liebert, Inc., Publishers; 1993.
- [15] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de Doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier. (2010).
- [16] S. Bekkouche, Merouani, S.Hamdaoui, O. Bouhelassa, M. J. J. o. P.; Chemistry, P. A. Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. 2017.
- [17] C. Laoubi, H(Encadreur) Nacer, « La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub>/Ultraviolet) ». Mémoire de master en chimie, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, 2017.
- [18] Ghamri\_NourElhouda\_et\_Aouiche\_Oumaima Dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène par des nanoparticules de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous une irradiation visible ; Univ. Biscra ,2020.

- [19] W. Nehar et K. Adjali, M (Encadreur) Badaoui « Effet de L'oxalate de Calcium sur la Dégradation Photocatalytique de Bleu de Méthylène ». Mémoire de master en chimie, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2017.
- [20] A. Djeddou, W. Barki, et A. Azizi, « Etude de l'adsorption d'un colorant par le liège modifié par voie chimique avec régénération enzymatique de l'adsorbant », 2016.
- [21] H. Laifa et L.Chouikret , L (Encadreur) Benmansour «Etude de la dégradation du Bleu de méthylène et de la production de l'énergie par le procédé GalvanoFenton ». Mémoire de Master en Génie des Procédés, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.
- [22] A. Piscopo, Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau, Thèse, université Metz.2002
- [23] G. P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photo catalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Doctorat en Chimie Physique de l'université de Paul Verlaine, Metz, France.2009.
- [24] F. Hellal, « Etude de la dégradation photocatalytique des colorants organiques par des catalyseurs », Thesis, université Akli Mouhand Oulhadje-Bouira, 2018.
- [25] N. Ghamri et O. Aouiche F (Encadreur) DJANI, « Dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène par des nanoparticules de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous une irradiation visible ». Mémoire de master en chimie, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [26] D. Maroua, « Synthèse et Caractérisation D'un Photocatalyseur à base de Nickel Appliqués à la Photodégradation de Colorant Safranine ». Université Blida 1 (2022).
- [27] A. Laouici, L. Boumaza, K. (Encadreur) Rouibah, et F. Z. (Co-encadreur) Akika, « Contribution à l'étude de l'adsorption et la photo-dégradation solaire de deux colorants cationiques. », Thesis, Université de Jijel, 2021.
- [28] Chergui-Bouafia Souâd Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau. Recherche et Développement 2011.
- [29] C. Abdellaoui, Synthèse de spinelle Zn (1-x) CuxCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible, mémoire de master, Université de Biskra, 2019
- [30] Y. Bouznit. Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane. Thèse de doctorat. Université de Jijel. 2007.

[31] H. Kahina et B. Salima, Chini (Encadreur) Z.L « L'élaboration des matériaux photocatalytique actifs sous rayonnement visible pour la dégradation des polluants dans les eaux ». Mémoire de master en chimie, Université Blida 1, 2022.

[32] R. Cherrak M(Encadreur) Hadjel « Valorisation d'un catalyseur nano composite et son application pour la dégradation photocatalyque des polluants organiques ». Thèse de Doctorat, Université Abelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2022.