

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة سعد دحلب البليدة 1
Université Saad Dahlab Blida 1



Faculté des Sciences - Département de chimie
Domaine : Science de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Master Chimie analytique

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes En vue de l'obtention
du Diplôme de Master Chimie Analytique

Thème:

**Elaboration et Caractérisation d'un Spinnelle Ferrite Dopé
en vue de leur Application à la Dégradation d'un
Polluant Organique**

Présente et soutenu par:

M^r. Belkacem Abderrahim

M^r.Elkefif Khalil

Blida, 03/07/2024

Devant les membres de jury :

M ^{me} Z. Zeffouni	MCB	USDB	Présidente
M ^{me} S. Brahimi	MCB	USDB	Examinatrice
M ^{me} A.Kezzim	MCB	USDB	Promotrice

Le Résumé:

Dans ce travail, nous avons préparé un oxyde de type spinelle $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ sous forme de poudre par la méthode Co-précipitation, des propriétés structurales, optiques et morphologiques de cet oxyde ont été déterminées à l'aide de plusieurs techniques. L'analyse de diffraction aux rayons X a confirmé la bonne cristallisation du composé dans une structure cubique appartenant au groupe d'espace Fd-3m. Le spectre infrarouge a montré la présence des pics centrés entre 500 et 700 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibrations caractérisant les liaisons Co-O, Fe-O et Al-O-Co, respectivement. Ainsi que la réflectance diffuse qui a donné une énergie du gap égale à 1,63 eV, confirmant le caractère semi-conducteur. Enfin, l'étude morphologique au microscope électronique à balayage a montré l'aspect granulaire de la poudre obtenue par le dopage d'Aluminium. Après la caractérisation, ce matériau a été utilisé pour la dégradation photocatalytique du colorant textile rouge congo, L'oxyde a montré un meilleur taux de dégradation photocatalytique qui est égale à 99% en milieu neutre sous l'irradiation solaire

Mots clés : Semi-conducteur, spinelle $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$, co-précipitation, photocatalyseur, photodégradation.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير أكسيد سببيل من نوع $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ على شكل مسحوق باستخدام طريقة الترسيب المشترك. تم تحديد الخصائص البنيوية والبصرية والشكلية لهذا الأكسيد باستخدام تقنيات متعددة. أكد تحليل حيود الأشعة السينية على التبلور الجيد لهذا المركب في بنية مكعبة تنتمي إلى مجموعة الفضاء Fd-3m . أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء وجود قمم مركزية بين 500 و 700 سم⁻¹ تتوافق مع نطاقات الاهتزاز التي تميز الروابط Co-O و Fe-O و Al-O-Co على التوالي. كما أظهرت الانعكاسية المنتشرة طاقة فجوة تساوي 1.63 إلكترون فولت، مما يؤكد الطبيعة شبه الموصلية للمادة. أخيرًا، أظهرت الدراسة الشكلية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح الإلكتروني الجانب الحبيبي لمسحوق تم الحصول عليه من خلال التنشيط بالألمنيوم. بعد التوصيف، تم استخدام هذه المادة لتحلل صبغة النسيج الحمراء الكونغو ضوئيًا. أظهر الأكسيد كفاءة تحلل ضوئي أفضل والتي كانت 99% في وسط محايد تحت الإشعاع الشمسي.

الكلمات المفتاحية: شبه موصل، سببيل $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ ، الترسيب المشترك، محفز ضوئي، التحلل الضوئي.

ABSTRACT

In this work, we prepared a spinel-type oxide $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ in powder form by the Co-precipitation method. The structural, optical and morphological properties of this oxide were determined using several techniques. X-ray diffraction analysis confirmed the good crystallization of this compound in a cubic structure belonging to the $Fd-3m$ space group. The infrared spectrum showed the presence of peaks centered between 500 and 700 cm^{-1} corresponding to the vibration bands characterizing the Co-O, Fe-O and Al-O-Co bonds, respectively. As well as diffuse reflectance which gave a gap energy equal to 1.63 eV, confirming the semiconductor character. Finally, the morphological study by scanning electron microscopy showed the granular aspect of the powder obtained by Aluminum doping. After characterization, this material was used for the photocatalytic degradation of the congo red textile dye. The oxide showed a better photocatalytic degradation efficiency which is equal to 99% in neutral medium under solar irradiation.

Keywords: Semiconductor, $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ spinel, co-precipitation, photocatalyst, photodegradation

Remerciements



Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation en particulier à notre Mon Promotrice **Mme Kezzim Amina**

Nous ne manquons surtout pas de remercier chaleureusement

Mr Pr. Badis

Nos plus vifs remerciements vont à **Mme Brahimi** et **Mme Zeffouni** qui ont accepté de lire et juger notre travail.

A toutes les personnes qui de près ou de loin, ont Contribué à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à: Mes chers parents , À mon père décédé "**Ahmed**" (رحمه الله) qui m'a toujours encouragé, à ma mère "**Aicha**", qui m'a toujours soutenu mon et encouragé pendant mon Parcours d'étude Pour leurs exprimer tout le respecte L'amour que j'ai pour eux, en espérant que j'ai été À la hauteur de leurs espérances, Mes très chers frères et sœurs "**Wahid , Hanane , Zakia , Dounia**" , que j'aime vraiment , Mes collègues et amis : "**Moumen , Oussama "Moustique", Tahar, Rania**", et tous les camarades de labo Pavillon 5, Mon ami et **binôme khalil Elkefif** aux côtés de lequel j'ai trouvé un plaisir fou à travailler et avec lequel j'ai partagé de très bonnes choses, À mes compagnons et à ma grande famille **del'association** caritative **Sawaed el Ihsane Blida.**

Toute personne chère à mon cœur que je n'ai pas pu citer. Tous qui mon soutenu, soit moral ou matériel.

Que dieu vous protèges et vous gardent en bonne santé

BELKACEM ABDERRAHIM

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail: A mes très chers parents Ma mère et Mon père pour leur soutien durant mes études, et pour avoir toujours cru en moi dans les moments les plus ardues. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'affection et le grand amour que j'éprouve pour vous. Qu'il soit l'expression de ma profonde gratitude et ma grande considération pour les Plus dévoué mes frères

Je vous souhaite une longue vie, santé et bonheur. A tous le reste de la famille : oncles, tantes, cousins et cousines. Mes amis(es), les personnes les plus chères à mon cœur, avec tant d'amour, affection et de respect. Aucune dédicace ne saurait vous exprimer mes sentiments. Aux professeurs que j'ai eu le grand honneur de rencontré durant mon parcours d'étude.

ELKEFIF KHALIL

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BC : Bande de Conduction.

BI : Bande Interdite.

BV : Bande de Valence.

C : Concentration.

CR : rouge congo

DRX : Diffraction des Rayons X.

e⁻ : électron.

EA : Niveau accepteur.

ED : Niveau donneur.

E_g : Energie de Gap.

eV : électron volt.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

UV : Ultra-Violet.

UV-Visible : Spectromètre Ultra Violet Visible.

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

h⁺ : trou.

K : Kelvin.

n : nature de la transition.

POA : Procédés d'Oxydation Avancée.

SC : semi-conducteur.

T : Température.

UV : Ultra-Violet.

λ : Longueur d'onde.

σ : Constante électrique.

ν : fréquence de la lumière (Hz).

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction Générale	18
-----------------------------	----

Chapitre I : Synthés Bibliographique

I.1	Introduction	21
I.2	Généralité sur la pollution de l'eau :	21
I.2.1	Définition de la pollution de l'eau.....	21
I.2.2	Source de La Pollution de L'eau	22
I.2.2.1	Pollution naturelle :.....	22
I.2.2.2	La pollution industrielle:	22
I.2.2.3	La pollution agricole :	22
I.2.2.4	La pollution domestique :	23
I.2.2.5	La pollution accidentelle :.....	23
I.2.3	Les types de pollution de l'eau.....	24
I.2.3.1	Pollution chimique :.....	24
I.2.3.2	La pollution physique:	24
I.2.3.3	Pollution biologique :.....	24
I.3	Les polluants.....	26
I.4	La pollution par les colorants	26
I.4.1	Les colorants.....	26
I.4.2	Type des colorants	27
I.4.3	Historique d'un colorant :	28
I.4.4	Classification des colorants :.....	28
I.4.4.1	La classification chimique:	28
I.4.4.2	La classification tinctoriale:	28

I.4.5	Impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine	30
I.4.5.1	L'environnement :	30
I.4.5.1.1.1	Eutrophisation:	30
I.4.5.1.2	Couleur, turbidité, odeur :	30
I.4.5.2	Santé humaine	30
I.4.6	Utilisations des colorants :	31
I.5	Rouge Congo	31
I.5.1	Structure	32
I.5.2	Toxicité	32
I.5.3	Utilisation.....	32
I.6	Photocatalyse (Technique de dépollution) :	35
I.6.1	Photocatalyse (un Procédé d'Oxydation Avancé POA)	35
I.6.2	Prncipe de la Photocatalyse Hétérogène	37
I.6.3	Le processus de Photocatalyse Hétérogène Comprend Plusieurs étapes clés :..	38
I.6.3.1	Absorption de la lumière :	38
I.6.3.2	Génération de paires d'électrons-trous :	38
I.6.3.3	Réactions de surface :	39
I.6.3.4	Recombinaison des porteurs de charge.....	39
I.6.4	Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène :	39
<input type="checkbox"/>	la masse de catalyseur.....	39
<input type="checkbox"/>	Intensité lumineuse.	39
<input type="checkbox"/>	l'influence de la température.	39
I.6.5	Paramètre d'adsorption :	39
I.6.5.1	Nature du catalyseur :	40
I.6.5.2	Structure de surface :	40
I.6.5.3	Composition du milieu réactionnel :	40
I.6.5.4	Concentration des réactifs :	40

I.6.5.5	Conditions environnementales :	40
I.6.6	Applications de la photocatalyse :	41
I.6.6.1	Dépollution de l'air :	41
I.6.6.2	Dépollution de l'eau :	41
I.6.6.3	Production d'hydrogène :	41
I.6.6.4	Synthèse de composés chimiques :	41
I.6.6.5	Purification de l'environnement :	41
I.6.7	Les inconvénients de la photocatalyse :	42
I.6.7.1	Faible efficacité de conversion :	42
I.6.7.2	Sélectivité limitée :	42
I.6.7.3	Sensibilité à la lumière :	42
I.6.7.4	Dégradation du catalyseur :	42
I.6.7.5	Coûts de production élevés :	42
I.6.7.6	Risques potentiels pour la santé et l'environnement :	43
I.6.8	Photocatalyse Hétérogène Solaire	43
I.7	Généralités sur les semi-conducteurs :	43
I.7.1	la Théorie des Bandes d'énergies:	44
I.7.1.1	La bande de valence (BV):	44
I.7.1.2	La bande de conduction (BC):	44
I.7.1.3	Mode de conduction des semi-conducteurs	45
I.7.2	La théorie largeur de la bande interdite	46
I.7.3	La théorie largeur de la bande interdite Notion de gap	46
I.7.3.1	Gap direct	47
I.7.3.2	Gap indirect :	47
I.7.4	Types des semi-conducteurs :	48
I.7.4.1	Semi-conducteurs intrinsèques :	48
I.7.4.2	Semi-conducteurs extrinsèques :	48

I.7.4.2.1	Semi-conducteur extrinsèque de type P:.....	48
I.7.4.2.2	Semi-conducteur extrinsèque de type n :.....	49
I.7.4.2.3	Niveau de Fermi :	49
I.8	Généralités sur les oxydes mixtes :.....	50
I.9	Généralités sur les spinelles AB_2O_4 :.....	52
I.9.1	Historique.....	52
I.9.2	Les catégories de spinelles :	53
I.9.3	Description de la structure spinelle AB_2O_4	53
I.9.4	Ferrites spinelles AFe_2O_4 :.....	55
I.9.5	Les Type de Ferrites de Spinelles.....	56
I.9.5.1	Les Ferrites Spinelles normale (direct) :.....	56
I.9.5.2	Les Ferrites de spinelles d'Inverses:	56
I.9.5.3	Les Ferrites de spinelles mélangées.....	56
I.9.6	Dopage du $CoFe_2O_4$ par l'aluminium	57
I.10	La Méthode de Co-précipitation.....	57
I.10.1	Avantages et inconvénients de la technique co-précipitation	59

Chapitre II: Partie Expérimentale

II.1	Introduction	61
II.2	Réactifs chimiques et les matériels utilisés.....	61
II.3	Synthèse de l'oxyde $CoFe_{2-x}Al_xO_4$	62
II.3.1	La méthode de Co-précipitation	62
II.3.2	Protocole de synthèse.....	62
II.4	Caractérisation du Matériau	63
II.4.1	Diffraction des rayons X (DRX)	63
II.4.2	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):	65
II.4.3	Réductance diffuse (Propriétés optiques)	67
II.4.4	Microscopie électronique à balayage (MEB) /EDX).....	68

II.5	Etude de la photo-activité.....	70
II.5.1	Protocol expérimental	70
II.5.2	photo-dégradation en utilisant le soleil	71
II.5.3	Préparation de la solution mère	72
II.5.4	Spectrophotométrie UV -Visible	72
Chapitre III : Résultat et Discussion		
III.1	Caractérisation structurale :.....	76
III.1.1	Diffraction des Rayons X.....	76
III.1.2	Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FT-IR)	78
III.1.3	Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX).....	80
III.1.4	Détermination optique de la largeur de la bande interdite (Gap)	81
III.2	Etude de l'activité photocatalytique de $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$	82
III.2.1	Photodégradation du Rouge Congo sur $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$	83
III.2.1.1	Effet de la substitution sur la photodégradation de RC	85
III.2.1.2	Effet de la source de lumière sur la photodégradation du RC	87
CONCLUSION ET PERSPECTIVE		89
REFERENCE.....		91

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II: SYNTHES BIBLIOGRAPHIQUE

FIGURE I 1 : DEVERSEMENT DES DEJECTIONS HUMAINES DANS LES OCEANS	21
FIGURE I 2 : DIFFERENTS SOURCE DE POLLUTION SUR UN MEME BASSIN VERSANT	23
FIGURE I 3 : LA STRUCTURE CHIMIQUE DE ROUGE CONGO (RC: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$).....	32
FIGURE I 4 : PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE	35
FIGURE I 5 : CARACTERISTIQUES DU RADICAL OH^\bullet	36
FIGURE I 6: PRINCIPE GENERAL DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	38
FIGURE I 7: PRINCIPE GENERAL DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	38
FIGURE I 8: RESISTIVITE DES DIFFERENTS MATERIAUX.	44
FIGURE I 9 : STRUCTURE DES BANDES DANS LES DIFFERENTS MATERIAUX. ..	45
FIGURE I 10 : INTERACTION ENTRE LUMIERE SEMI-CONDUCTEUR.	46
FIGURE I 11 : STRUCTURE DE BANDE D'UN SEMI-CONDUCTEUR A GAP : A) DIRECT, B) INDIRECT.....	47
FIGURE I 12 : SEMI- CONDUCTEUR EXTRINSEQUE DE TYPE N ET P.....	50
FIGURE I 13 : LA STRUCTURE PYROCHLORE $CA_2NB_2O_6F$	51
FIGURE I 14 : LA STRUCTURE PEROVSKITE $SrTiO_3$	51
FIGURE I 15 : . LA STRUCTURE SPINELLE AB_2O_4	52
FIGURE I 16 : CRISTAUX DE SPINELLE DANS LEUR GANGUE DE CALCITE BLANCHE.	52
FIGURE I 18 : MAILLE ELEMENTAIRE DU SPINELLE EST DIVISEE EN PETITS CUBES[44]	55
FIGURE I 19 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA METHODE CO-PRECIPITATION.....	59

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

FIGURE II. 1 : DESCRIPTION SCHEMATIQUE DU PROTOCOLE DE SYNTHESE DE $COFe_{2-x}Al_xO_4$ PAR LA METHODE CO-PRECIPITATION.....	63
FIGURE II. 2 : PRINCIPE DE LA LOI DE BRAGG.....	64
FIGURE II. 3 : DIFFRACTOMETRE TYPE PANALYTICAL EMPYREAN	65

FIGURE II. 4 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN SPECTROMETRE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	66
FIGURE II. 5: SPECTROMETRE IR A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	67
FIGURE II. 6 : SPECTROPHOTOMETRE UV-VIS AGILENT DE TYPE CARY 5000 UV VISNIR).....	68
FIGURE II. 7 : PHOTO DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	69
FIGURE II. 8 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE LA PHOTODEGRADATION.....	71
FIGURE II. 9 : LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DANS LES SOLEILS.....	72
FIGURE II. 10 : CYCLE CHROMATIQUE	72
FIGURE II. 11 : PRINCIPE DE SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....	73
FIGURE II. 12 : SPECTROPHOTOMETRE SHIMADZU UV-1900.....	74

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

FIGURE III. 1 : SPECTRE DE DIFFRACTION X SUR POUDRE DE L'OXYDE COFE0.5 AL1.5O4.....	77
FIGURE III. 2 : SPECTRE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR) DU NANOMATERIAU DE COFE0.5 AL1.5O4	79
FIGURE III. 3 : MORPHOLOGIE PAR MEB D'OXYDE COFE0.5 AL1.5O4	80
FIGURE III. 5 : TRANSITION OPTIQUE DIRECTE DE L'OXYDE COFE0.5 AL1. 5O4.....	82
FIGURE III. 6 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DU RC EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE.	83
FIGURE III. 7 : COURBE D'ETALONNAGE DU RC.....	84
FIGURE III. 8 : PRINCIPE DE LA PHOTODEGRADATION DU RC SUR NANOSTRUCTURE COFE0.5 AL1. 5O4.....	84
FIGURE III. 9 : DEGRADATION DU ROUGE CONGO AVEC A DIFFERENTES QUANTITE D'ALUMINIUM AJOUTEE EN FONCTION DU TEMPS (CATALYSEUR 60MG, PH 7, T=25°C).AVEC (X=.0 , X=0.25 , X=0.5 , X=0.75).....	85
FIGURE III. 10 : HISTOGRAMME DE CINETIQUE DE DEGRADATION DES QUATRE CATALYSEURS.....	86
FIGURE III. 11 : EFFET DE DEGRADATION DE RC SOUS L'IRRADIATION VISIBLE ET SOLAIRE, CONDITIONS, (PH=7, [COLORANT] 0= 10 MG/L, T=25C°).	

INSERT: TAUX DE DEGRADATION A DIFFERENTES SOURCES DE LUMIERE	87
FIGURE III. 12 : INFLUENCE DU FLUX PHOTONIQUE SUR LA CINETIQUE DE DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE [62]	88

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II: SYNTHES BIBLIOGRAPHIQUE

TABLEAU I. 1: PRINCIPAUX TYPES DE POLLUTION DES EAUX CONTINENTALES, NATURE DE PRODUITS POLLUANTS ET LEURS ORIGINES.....	25
TABLEAU I. 2 : LONGUEUR D'ONDE DES COULEURS.....	27
TABLEAU I. 3 : RELATION ENTRE LA FREQUENCE ABSORBEE ET LA COULEUR TRANSMISE	27
TABLEAU I. 4 : PRINCIPAUX GROUPEMENTS CHROMOPHORES ET AUXOCHROMES CLASSES PAR INTENSITE CROISSANTE	28
TABLEAU I. 5 : REGROUPE QUELQUES TYPES DE COLORANTS A CLASSIFICATION CHIMIQUE ET TINCTORIALE.....	29
TABLEAU I. 6 : PROPRIETES CHIMIQUES DU ROUGE CONGO.....	34
TABLEAU I. 7: DIFFERENTS TYPES DE POA.....	36
TABLEAU I. 8 : LES TROIS CATEGORIES DES SPINELLES	53
TABLEAU I. 9 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES FERRITES DE COBALT[48]	57

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

TABLEAU II. 1 : LES REACTIFS CHIMIQUES UTILISES	61
---	----

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

TABLEAU III. 1: PARAMETRES STRUCTURAUX DE L'OXYDE COFE _{0.5} AL _{1.5} O ₄ ET COFE ₂ O ₄	78
TABLEAU III. 2 : POURCENTAGE ATOMIQUE (%) DE CHAQUE ELEMENT DU COMPOSE COFE _{0.5} AL _{1.5} O ₄ (ANALYSE ELEMENTAIRE SPECTRE E.D.X)	81

Introduction Générale

L'industrie est le but de chaque pays, aujourd'hui dans l'Algérie la concurrence devenue intense et ce but devenu un préoccupant majeur. Pour Continuer à atteindre la production et l'autosuffisance, mais cela provoque une source constante de pollution.[1]

La pollution est tout simplement le récolte mur de ce progrès, elle est un phénomène fatal qui a été et est toujours l'obsession des chercheurs qui ont pu le réduire et non pas le stopper. Les trois compartiments de l'environnement air, eau et sol sont menacés par ce phénomène, mais les recherches se sont plus accentuées sur les eaux en raison de leur utilisation d'une façon permanente dans la vie quotidienne dans divers domaines.[2]

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines :industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution[3]. À titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement.

Dans ce Derniers années Le Gouvernement Algérien a mené un plan national de revalorisation et de valorisation des eaux polluées à travers de nombreuses stations et mécanismes.de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. " Le ministre des Ressources en eau et de la sécurité hydrique, Karim Hasni a affirmé, jeudi 10 mars 2022 à Alger, que le volume des eaux usées épurées était de l'ordre de 500 millions m³/an.-ALGER-"[69]

Puisqu'il Les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement et la sante humaine car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique ,et plus la contamination de l'environnement et toxicité a la santé humaine [4].

Le travail présenté rentre dans le cadre de préparation de mémoire de master en chimie analytique , et dans le thème " Elaboration et caractérisation d'un spinelle ferrite dopé en vue de leur application à la dégradation d'un polluantorganique"

Pour cela Ce qui nous a amenés à nous engager dans ce travail de recherche, c'est que la difficulté des méthodes traditionnelles à éliminer de manière efficace plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques démontre l'importance de développer de nouveaux systèmes de traitement efficaces.

Donc La photocatalyse hétérogène est l'une des procédés d'oxydations avancées les plus récentes dans le traitement de l'eau, offrant ainsi une solution efficace[5]. En milieu aqueux, elle favorise la minéralisation des molécules organiques en créant des radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs, comme les radicaux hydroxyles[6].

L'objectif de cette méthode est d'irradier un semi-conducteur avec un rayonnement lumineux adéquat, ce qui entraîne la formation de paires électron/trou. Ces paires favorisent la production de radicaux libres ayant une grande capacité d'oxydation. Les oxydes de type spinelle, qui sont très prometteurs dans le domaine de la dépollution photocatalytique de l'eau, ont été utilisés comme photocatalyseurs.

Dans ce travail notre attention s'est portée sur le spinelle $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ en en vue de son application à la photodégradation du colorant rouge congo .

Ce mémoire est composé et divise de trois chapitres:

Le chapitre I : Présente une recherche bibliographique regroupant des informations essentielles sur les colorants, les principes fondamentaux de la photocatalyse ainsi que les semi-conducteurs et les spinelles.

Le chapitre II : traite la partie expérimentale, et décrit l'ensemble de la méthode de synthèse du matériau et les différentes techniques de caractérisation ainsi que les matériel utilisé dans cette étude. et le protocole expérimentale de la photoactivité

Le chapitre III : Cette partie du mémoire est consacré à la présentation des différentes caractérisation structurale, morphologique, optique et la discussion des résultats obtenues lors de la photodégradation de colorant textile RC.

Enfin, **la Conclusion Générale**, nous clôturons notre projet de fin d'étude par une conclusion qui englobe l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude, et dégage les principales perspectives ouvertes par nos résultats pour des futures recherches

Chapitre I

Synthés Bibliographique

Chapitre I : Synthés Bibliographique

I.1 Introduction

Ce chapitre commencera par une synthèse bibliographique sur les colorants et les polluants, notamment le rouge Congo. Ensuite, nous mettrons l'accent sur la photo-catalyse comme un procédé de dépollution, en abordant son principe et les paramètres qui peuvent influencer l'activité photocatalytique. Enfin, nous présenterons les principes généraux des semi-conducteurs et de la structure cristalline du spinelle.

I.2 Généralité sur la pollution de l'eau :

La pollution de l'eau et sa contamination constituent un problème environnemental majeur qui affecte les écosystèmes aquatiques, la santé humaine et la disponibilité des ressources en eau douce. Elle résulte de la contamination des rivières, des lacs, des océans et des eaux souterraines par une variété de substances chimiques, biologiques et physiques. Cette pollution

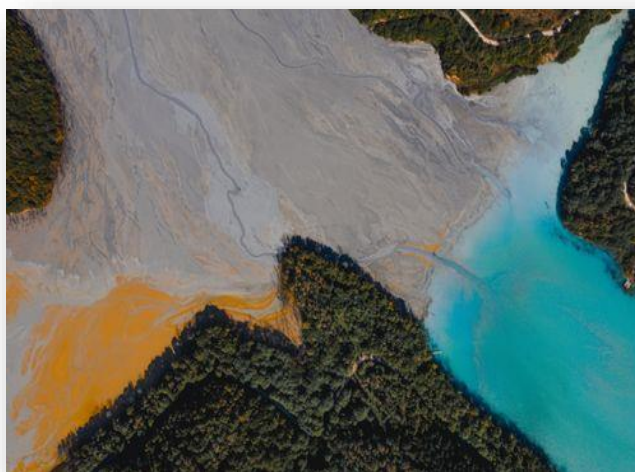


Figure I 1 : Déversement des déjections humaines dans les océans

peut provenir de diverses sources, notamment les activités industrielles, agricoles, urbaines et domestiques, qui génèrent divers composés tels que les colorants, les produits chimiques.. qui représentent un danger pour l'environnement marin.

I.2.1 Définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une altération de la qualité de l'eau, qu'elle soit douce, saumâtre ou salée, souterraine ou de surface, résultant de l'introduction de substances nuisibles d'origine anthropique. Cette dégradation peut être de nature physique, chimique ou biologique. Elle affecte les eaux douces et salées, souterraines et de surface, et peut même toucher la pluie, la rosée, la neige et les glaces polaires.

On peut résumer cette pollution, à l'altération de l'eau, par des agents qui peuvent la rendre impropre à la consommation et nuisible quant à son utilisation. Cette pollution peut

être engendrée d'une façon naturelle, mais dans une majorité de cas c'est l'homme qui en est le responsable, on peut recenser à ce propos une multitude d'activités humaines polluantes : activités ménagères, activités industrielles, activités agricoles, activités liées au transport notamment maritime et fluvial, enfouissement des déchets... qui génèrent une détérioration des eaux de surface et des eaux souterraines et par là même des atteintes à la santé des populations.

I.2.2 Source de La Pollution de L'eau

Les principales sources de contamination des eaux sont **anthropiques**, c'est-à-dire qu'elles proviennent des activités humaines. Parmi ces causes, on retrouve continuellement dans le milieu

On peut classer donc les différentes sources de pollution dans ce catégories :

I.2.2.1 Pollution naturelle :

L'effet des sources naturelles de contamination sur la qualité d'eau souterraine dépend du type et de la concentration de l'impureté. Les développements technologiques ont montré que certains polluants dans les eaux et les sols ont une origine naturelle. Cette accumulation naturelle résulte de processus géologiques.

Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures, peuvent aussi être à l'origine de pollutions.

I.2.2.2 La pollution industrielle:

Avec les rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures ou le PCB rejetés par les industries ainsi que les eaux évacuées par les usines.

Les besoins industriels en eaux sont considérables, cela constitue tout de même un volume d'eau résiduaire important. Leur composition est extrêmement variable puisqu'elles sont susceptibles de receler les pertes de tout ce qu'il est possible de fabriquer.

I.2.2.3 La pollution agricole :

Provenant des fermes ou des cultures, elle se caractérise par des fortes teneurs en sels minéraux (azote, phosphore, potassium) provenant Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. Il est primordial d'être informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des

produits. Les effluents déversés sans traitement entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

Avec les déjections animales mais aussi les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines.[7]

I.2.2.4 La pollution domestique :

C'est une pollution due principalement aux rejets domestiques (eaux domestiques, eaux collectives de lavage, médicaments périmés fécales...etc.). avec les eaux usées provenant des toilettes, les produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), les peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures...[8]

I.2.2.5 La pollution accidentelle :

Les pollutions accidentelles sont souvent le résultat de circonstances imprévues et indépendantes de la volonté humaine. Comme la rupture d'une conduite d'alimentation, un incendie ou le naufrage d'un navire, peuvent tous entraîner des déversements de substances nocives dans l'environnement. Ces incidents peuvent avoir des conséquences graves sur les écosystèmes et la santé publique.

Ces pollutions peuvent aussi être le résultat d'accidents ayant lieu dans des installations ou des usines chimiques portuaires.

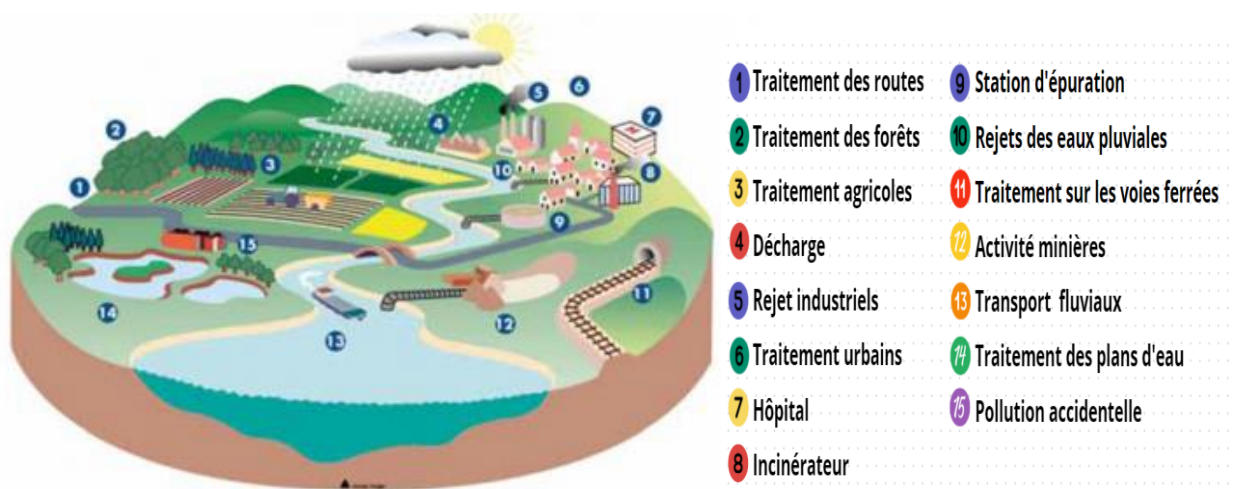


Figure I 2 : Différents source de pollution sur un meme bassin versant

I.2.3 Les types de pollution de l'eau

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : **pollution chimique, physique et biologique.**[9]

I.2.3.1 Pollution chimique :

Les produits chimiques toxiques tels que les métaux lourds, les pesticides, les colorants, les produits pharmaceutiques et les produits chimiques industriels peuvent contaminer les eaux de surface et souterraines, entraînant une détérioration de la qualité de l'eau et des risques pour la santé humaine et la faune aquatique.

I.2.3.2 La pollution physique:

Désigne autre type de pollution, telle que la pollution thermique due à la température élevée qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz, et la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire).

Il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourds que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau).

I.2.3.3 Pollution biologique :

Les organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les parasites peuvent contaminer les sources d'eau potable, entraînant des maladies d'origine hydrique telles que la diarrhée, la choléra et la fièvre typhoïde..

Le tableau ci-dessous nous présente quelques types de pollution, ainsi que leur nature et leur source.(Tableau I.1)

Tableau I. 1: Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines

	Type dépollution	Nature	Source ou agent causal
Physique	Pollution thermique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques
	Pollution radioactive	Radio-isotopes	Installations nucléaires
	Pollution mécanique	Matières en suspension	Eaux résiduaires industrielles
Chimique	Fertilisants	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessives
	Métaux et métalloïdes	Mercure, cadmium, plomb Aluminium, arsenic	Industries, agriculture, pluies acides, combustion
	Pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Agriculture, industries
	Organochlorés	PCB, solvants	Industries
	Composés organiques de synthèse	Nombreuses molécules	Industries
	Détersifs	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Pétrole et dérivés	Industrie pétrolière, transports
	Biologique	Matières fermentescibles	Glucides, lipides, protéines
Ammoniac, nitrates			Elevages et piscicultures
Pollution microbiologique		Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevages
Espèces invasives		Espèces végétales, espèces animales, OGM	Jardins botaniques, laboratoires de recherche

I.3 Les polluants

Les polluants Sont des substances ou des agents physiques présents dans l'environnement qui ont des effets nuisibles sur la santé humaine, les écosystèmes ou les ressources naturelles. Ils peuvent être d'origine naturelle ou résultant des activités humaines telles que l'industrie, l'agriculture, le transport et la combustion des combustibles fossiles. Les polluants peuvent prendre diverses formes, telles que des particules en suspension dans l'air, des produits chimiques toxiques, des déchets solides ou liquides, des radiations, etc. La présence de polluants dans l'environnement peut entraîner des problèmes de santé, des dommages écologiques et des altérations de la qualité de l'air, de l'eau et du sol.[10]

I.4 La pollution par les colorants

Les colorants textiles sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire[11]. Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement, parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement biodégradables.[12]

I.4.1 Les colorants

Les colorants Sont définis comme étant des produits capables de teindre une substance d'une manière durable. Ils consistent en un assemblage de groupements chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des doublets non liants ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et des structures aromatiques conjuguées[13]. Ces groupements se caractérisent par leur capacité à absorber certains rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 780 nm).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore[14].

La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le (Tableau I.2)

Tableau I. 2 : Longueur d'onde des couleurs

Longueur d'onde (nm)	Champ chromatique	Couleur	Longueur d'onde (nm)	Champ chromatique	Couleur
380 — 449	Violet	445	573 — 575	Jaune-vert	574
449 — 466	Violet-bleu	455	575 — 579	Jaune	577
466 — 478	Bleu-violet	470	579 — 584	Jaune-orangé	582
478 — 483	Bleu	480	584 — 588	Orangé-jaune	586
483 — 490	Bleu-vert	485	588 — 593	Orangé	590
490 — 510	Vert-bleu	500	593 — 605	Orangé-rouge	600
510 — 541	Vert	525	605 — 622	Rouge-orangé	615
541 — 573	Vert-jaune	555	622 — 780	Rouge	650

Tableau I. 3 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

I.4.2 Type des colorants

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit :

- **Inorganique** : les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule.
- **Organique**: abondance de carbone dans la formule chimique. Le colorant qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique.[15]

I.4.3 Historique d'un colorant :

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore. Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène ; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons (Tableau I.2). La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (Tableau I.4). [16]

Tableau I. 4 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

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

I.4.4 Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale:

I.4.4.1 La classification chimique:

Est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Swamy, 1998).

I.4.4.2 La classification tinctoriale:

Est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Le(tableau I.5) regroupe quelques types de colorants à classification chimique et Tinctoriale.

Tableau I. 5 : Regroupe quelques types de colorants à classification chimique et Tinctoriale

Classification Chimique	Formule Topologique	Classification Tinctoriale	Formule Topologique
Les colorants Anthraquinoniques.		Les colorants Acides ou Anioniques.	
Les colorants Indigoïdes .		Les colorants Basiques ou Cationiques.	
Les colorants Xanthène.		Les colorants de Cuve	
Les colorants Phtalocyanines.		Les colorants Directs.	
Les colorants Nitrés et nitrosés.		Les Colorants à Mordants.	
Les colorants Azoïques		Les colorants Réactifs.	
Les colorants Triphényl métbanes		Les colorants Ouazoïques Insolubles.	

I.4.5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

I.4.5.1 L'environnement :

I.4.5.1.1 Eutrophisation:

Les colorants, sous l'influence des microorganismes, produisent des nitrates et des phosphates dans l'environnement naturel. La présence excessive de ces ions minéraux peut être néfaste pour la vie des poissons et perturber la production d'eau potable. Les plantes aquatiques consomment ces substances, ce qui accélère leur prolifération anarchique et entraîne une diminution de l'oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les parties les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.[17]

I.4.5.1.2 Couleur, turbidité, odeur :

La présence d'éléments organiques accumulés dans les cours d'eau entraîne la formation de goûts désagréables, la prolifération des bactéries, des odeurs pestilentielles et des colorations inhabituelles. Selon Willmott et ses collaborateurs, il a été estimé qu'une coloration pouvait être détectée par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g L⁻¹. En plus de l'aspect inesthétique, les colorants ont la capacité de perturber la lumière dans l'eau, entravant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.[18]

I.4.5.2 Santé humaine

Les colorants participent à la pollution causée par la production d'une grande quantité d'eau usée contenant des colorants résiduels. La pollution, l'eutrophisation et les perturbations non esthétiques de la vie aquatique sont causées par le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème, ce qui représente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut avoir un impact sur l'homme lors du transport à travers la chaîne alimentaire. Les eaux usées présentent des risques sanitaires importants en raison de la présence de colorant. Certains sont réputés pour leur capacité à provoquer des mutations cancéreuses et mutagènes. Par exemple, la safranine ne présente pas de dangers majeurs, mais elle peut causer des irritations de la peau et surtout des brûlures des yeux, entraînant ainsi la conjonctivite et des dommages permanents à la cornée.[19]

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être :

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.[20]

I.4.6 Utilisations des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Pigments (industrie des matières plastiques)
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)
- . Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc....).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport,
- colorants textiles à usage médical etc.. [21]

I.5 Rouge Congo

Le rouge Congo est un composé diazoïque, initialement prisé pour ses propriétés tinctoriales dans l'industrie textile[22]. Son utilisation à grande échelle a toutefois cessé en raison de sa toxicité avérée par ingestion et contact cutané.

Cependant, le rouge Congo conserve une importance cruciale dans le domaine scientifique. Il demeure un réactif indispensable en histologie et en microscopie. Sa faculté singulière à se lier spécifiquement à l'amyloïde, une protéine associée à certaines pathologies, en fait un outil diagnostique précieux. Le rouge Congo colore en effet l'amyloïde d'un rouge

vif, permettant son identification aisée au microscope. Cette caractéristique s'avère cruciale pour le diagnostic de maladies amyloïdes, un groupe de pathologies souvent difficiles à identifier.

I.5.1 Structure

Le rouge congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte), c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. La (Figure I.2) présente la structure chimique de rouge congo

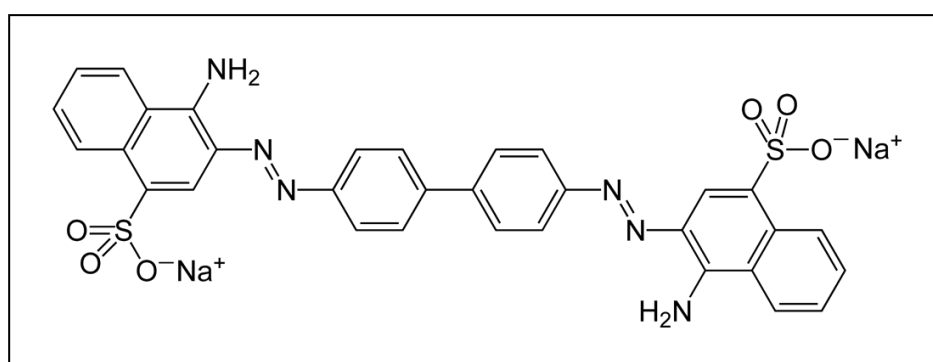


Figure I 3 : La structure chimique de rouge congo (RC: C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂)

I.5.2 Toxicité

La fonction azoïque présente dans la structure du colorant est la base de sa toxicité, elle libère par réduction des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme[23]

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo :

- Est toxique par contact avec la peau.
- Provoque des brûlures.
- Est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment: le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, laver immédiatement abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) .[23]

I.5.3 Utilisation

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses

gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides...etc. Néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile .[23]

En résumé, le rouge Congo illustre parfaitement la reconversion réussie d'un produit autrefois destiné à l'industrie vers un usage scientifique spécialisé. Son rôle clé dans le diagnostic de maladies graves souligne son importance continue dans le domaine de la santé.

Les propriétés physicochimiques du Rouge Congo sont présentées sur le(tableau I.6)

Tableau I. 6 : Propriétés chimiques du Rouge Congo

Nom commercial	Rouge de Congo
Nom IUPAC	acide benzidinediazo-bis 1-naphtylamine-4-sulfonique
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Etat physique	Solide
Apparence et odeur	Solide poudreux de couleur rouge foncé à odeur caractéristique
Type	Diazoïque
Classe	Acide
Masse molaire (g.mol⁻¹)	696,663
Masse volumique (g/L)	0.995
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/L)	25
Point de fusion (°C)	>360 °C
Pression d'ébullition	760 mmHg
λ_{max} (nm)	497-500

I.6 Photocatalyse (Technique de dépollution) :

La photocatalyse est une technique de dépollution qui utilise des catalyseurs photoactifs pour décomposer les polluants présents dans l'air, l'eau ou les surfaces solides en utilisant la lumière solaire ou une source de lumière artificielle. Cette méthode repose sur des réactions photochimiques qui se produisent à la surface des catalyseurs lorsqu'ils sont exposés à la lumière, généralement dans la plage des ultraviolets ou de la lumière visible.

La photocatalyse est largement utilisée pour dépolluer l'air en éliminant les composés organiques volatils (COV), les oxydes d'azote (NOx), les composés soufrés et d'autres polluants gazeux. Elle est également utilisée pour purifier l'eau en dégradant les polluants organiques, les colorants, les pesticides, les produits pharmaceutiques et les métaux lourds présents dans les eaux usées industrielles et domestiques. De plus, la photocatalyse peut être appliquée pour décontaminer les surfaces solides, telles que les matériaux de construction, les textiles et les surfaces métalliques, en éliminant les bactéries, les virus, les moisissures et les substances organiques indésirables.[24]

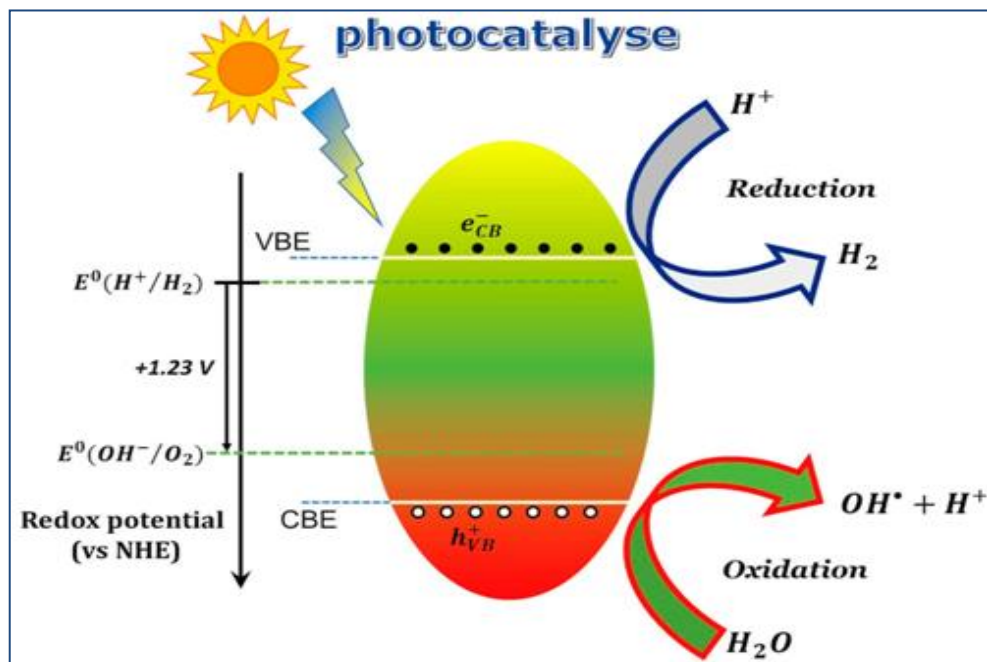


Figure I 4 : Principe de la photocatalyse

I.6.1 Photocatalyse (un Procédé d'Oxydation Avancé POA)

Les méthodes avancées d'oxydation (POA) offrent des options très intéressantes pour la dégradation des composés qui ne sont pas soumis aux traitements traditionnels. La destruction des polluants est assurée par les POA plutôt que par la séparation ou le changement de phase.

Les procédés d'oxydation avancée sont basés sur la génération et l'utilisation de puissant oxydant tel que le radical hydroxyle (OH^\bullet). Ce radical employé dans les POA est un oxydant fort (avec un potentiel redox de 2,8 V/ENH en solution acide) et non sélectif, qui agit rapidement et efficacement avec la majorité des composés organiques. Sa réactivité est supérieure à celle d'autres oxydants plus conventionnels (chlore, ozone, etc.). Les OH^\bullet sont efficaces pour éliminer une large gamme de molécules organiques, allant des pesticides (organochlorés, triazolés, etc.) aux médicaments, en passant par les composés organiques volatils (COVs), les hydrocarbures BTEX, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), ou encore des molécules phénoliques (chlorophénols CPs, alkylphénols APs). De plus, il peut également contribuer à l'élimination de substances inorganiques à base de soufre (sulfures, sulfites, thiosulfates alcalins, dérivés cyanurés, etc.) qui peuvent affecter le bon développement du processus d'épuration biologique. La figure I.4 représente les caractéristiques du radical OH^\bullet .



Figure I 5 : Caractéristiques du radical OH^\bullet

Parmi les POA, peuvent être identifiés les procédés d'oxydation photochimique et nonphotochimique. Le tableau I.7 résume les différents types des POA.

Tableau I. 7: Différents types de POA

POAs photochimiques	POAs non photochimiques
Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Peroxonation($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photolyse de O_3 (O_3/UV)	Procédé Fenton($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photoperoxonation ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	Sonochimie
Photo-Fenton($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Radiolyse
Photocatalyse hétérogène	Oxydation électrochimique

Il est évident que le processus adéquat doit tenir compte non seulement des caractéristiques de l'eau à traiter (concentration des substances, complexité de la matrice eau, pH, etc.), mais aussi de l'aspect économique. Il convient de souligner que peu de données sont disponibles dans la littérature concernant leurs coûts réels.

En général, les POA présentent de nombreux avantages très prometteurs, tels que : la facilité de réalisation, la production in situ des radicaux réactifs, l'absence de déchets secondaires et l'élimination rapide des polluants. Cependant, ils ont quelques désavantages tels que : la consommation élevée de réactifs nécessaires à leur mise en place, ce qui les rend extrêmement coûteuses, pour traiter des polluants très concentrés [61], ils ne sont pas privilégiés pour le traitement de grands volumes et ils sont des méthodes émergentes.

I.6.2 Principe de la Photocatalyse Hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une accélération de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement envisageable sous l'influence de la lumière en présence d'une substance connue sous le nom de photocatalyseur. Les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ($h\nu \geq E_g$) peuvent être absorbés par ce dernier, qui est un semi-conducteur de type oxyde ou sulfure.

L'excitation du semi-conducteur par un rayonnement donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure provoquant ainsi l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et formation d'une lacune (ou trou) dans la bande de valence. La présence d'un couple d'oxydoréduction approprié entraîne des réactions entre l'électron photogénéré et l'espèce adsorbée réductible, et entre le trou et l'espèce adsorbée oxydable [25]. Ceci engendre la formation de radicaux responsables d'éliminer des polluants.

Par exemple, dans le cas de la dégradation des polluants organiques, les électrons et les trous d'électrons peuvent réagir avec les molécules de polluants adsorbées, provoquant leur décomposition en produits moins nocifs.

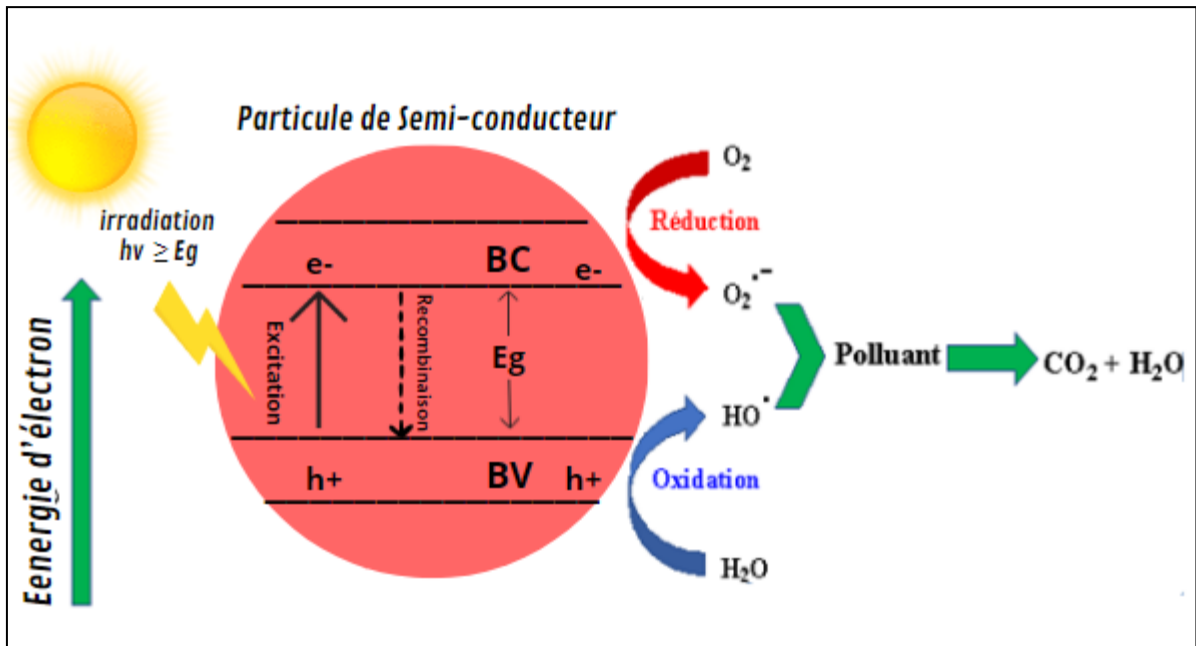


Figure I 6: Principe général de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est largement utilisée dans divers domaines, notamment dans la dépollution de l'air et de l'eau, la production d'hydrogène à partir de l'eau, la synthèse de composés organiques et inorganiques, et la dégradation des contaminants environnementaux. Elle offre de nombreux avantages, tels que sa **sélectivité**, sa **durabilité**, sa **facilité de mise en œuvre** et son **faible coût**. [26]

I.6.3 Le processus de Photocatalyse Hétérogène Comprend Plusieurs étapes clés :

I.6.3.1 Absorption de la lumière :

Figure I 7: Principe général de la photocatalyse hétérogène

Le catalyseur semi-conducteur absorbe les photons de lumière, généralement dans la plage des ultraviolets ou de la lumière visible, en fonction de son spectre d'absorption.

I.6.3.2 Génération de paires d'électrons-trous :

L'absorption de la lumière par le catalyseur crée des paires d'électrons excités (e^-) et de trous d'électrons (h^+) dans sa structure cristalline. Ces paires d'électrons et de trous d'électrons sont des espèces hautement réactives qui peuvent participer à des réactions chimiques.

I.6.3.3 Réactions de surface :

Les paires d'électrons-trous générées à la surface du catalyseur peuvent réagir avec les molécules de réactifs adsorbés, provoquant des réactions de dégradation, d'oxydation, de réduction ou d'autres types de transformations chimiques.

I.6.3.4 Recombinaison des porteurs de charge

Les électrons excités et les trous d'électrons ont tendance à se recombiner rapidement, limitant ainsi leur disponibilité pour les réactions de surface. La réduction de la recombinaison des porteurs de charge est un aspect clé de l'optimisation des performances des catalyseurs photocatalytiques.

Le processus de photocatalyse hétérogène peut être appliqué à une large gamme de réactions chimiques, notamment la dégradation des polluants organiques, la production d'hydrogène à partir de l'eau, la synthèse de composés organiques et inorganiques, et bien d'autres.[27]

I.6.4 Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène :

Les paramètres influençant la photocatalyse hétérogène sont nombreux et variés, et leur compréhension est essentielle pour optimiser l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ces paramètres comprennent des facteurs tels que la nature du catalyseur, la composition du milieu réactionnel, les conditions de lumière, la surface spécifique du catalyseur, la concentration des réactifs, et bien d'autres. Voici une description détaillée de certains de ces paramètres :

- la masse de catalyseur.
- la Concentration initiale du polluant (Co).
- Intensité lumineuse.
- pH de la solution.
- l'influence des Accepteurs d'électrons.
- l'influence de la température.

I.6.5 Paramètre d'adsorption :

L'adsorption joue un rôle crucial dans la photocatalyse hétérogène en influençant l'interaction entre les réactifs et la surface du catalyseur, ce qui peut avoir un impact significatif sur l'efficacité et la sélectivité des réactions photocatalytiques. Plusieurs

paramètres liés à l'adsorption peuvent affecter le processus de photocatalyse, notamment la nature du catalyseur, la structure de surface, la composition du milieu réactionnel, la concentration des réactifs et les conditions environnementales. Voici une description détaillée de ces paramètres :

I.6.5.1 Nature du catalyseur :

La nature du catalyseur, y compris sa composition chimique, sa morphologie et sa structure cristalline, peut influencer l'adsorption des réactifs à sa surface. Les catalyseurs présentant une surface active, une bonne stabilité chimique et des propriétés de transfert de charge favorables sont généralement plus efficaces pour l'adsorption des réactifs.

I.6.5.2 Structure de surface :

La structure de surface du catalyseur, y compris la présence de défauts de surface, de sites actifs et de groupes fonctionnels, peut jouer un rôle important dans l'adsorption des réactifs. Les sites actifs sur la surface du catalyseur peuvent agir comme des centres d'adsorption pour les réactifs, favorisant ainsi les réactions de surface.

I.6.5.3 Composition du milieu réactionnel :

La composition du milieu réactionnel, telle que le pH, la force ionique, la température et la nature des solvants, peut influencer l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur. Des conditions réactionnelles appropriées doivent être sélectionnées pour favoriser une adsorption efficace des réactifs et une interaction avec le catalyseur.

I.6.5.4 Concentration des réactifs :

La concentration des réactifs dans le milieu réactionnel peut affecter l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur. Des concentrations appropriées doivent être sélectionnées pour garantir une adsorption suffisante des réactifs et une interaction efficace avec le catalyseur.

I.6.5.5 Conditions environnementales :

Les conditions environnementales, telles que la pression atmosphérique, l'humidité relative et la présence d'autres gaz ou substances dans l'atmosphère, peuvent également influencer l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur.[28]

I.6.6 Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse offre un large éventail d'applications dans de nombreux domaines, notamment la dépollution de l'air et de l'eau, la production d'énergie propre, la synthèse de composés chimiques et la purification de l'environnement:

I.6.6.1 Dépollution de l'air :

La photocatalyse est utilisée pour décomposer les polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote (NOx), les composés organiques volatils (COV) et les particules fines. Les catalyseurs photocatalytiques, tels que le dioxyde de titane (TiO₂), activés par la lumière solaire, peuvent oxyder ces polluants en substances moins nocives comme le dioxyde de carbone et l'eau.

I.6.6.2 Dépollution de l'eau :

La photocatalyse est également utilisée pour dégrader les polluants présents dans les eaux usées, tels que les colorants, les pesticides, les produits pharmaceutiques et les métaux lourds. Les catalyseurs photocatalytiques peuvent décomposer ces polluants en produits inoffensifs sous l'effet de la lumière solaire ou d'une source de lumière artificielle.

I.6.6.3 Production d'hydrogène :

La photocatalyse peut être utilisée pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant la lumière solaire comme source d'énergie. Les catalyseurs photocatalytiques peuvent séparer les molécules d'eau en oxygène et en hydrogène, ce qui permet de produire une source d'énergie propre et renouvelable.

I.6.6.4 Synthèse de composés chimiques :

La photocatalyse peut être utilisée pour synthétiser une variété de composés chimiques, tels que les composés organiques, les composés inorganiques et les composés pharmaceutiques. Les catalyseurs photocatalytiques peuvent catalyser des réactions de polymérisation, d'oxydation, de réduction et de couplage pour produire des produits chimiques de manière sélective et efficace.

I.6.6.5 Purification de l'environnement :

La photocatalyse peut être utilisée pour purifier l'environnement en dégradant les contaminants organiques et inorganiques présents dans le sol, les matériaux de construction et d'autres surfaces solides. Les catalyseurs photocatalytiques peuvent décomposer les

substances toxiques et les polluants, ce qui permet de restaurer la qualité de l'environnement.[29]

I.6.7 Les inconvénients de la photocatalyse :

Bien que la photocatalyse présente de nombreux avantages dans la dépollution de l'air, de l'eau et d'autres applications, elle comporte également certains inconvénients et défis :

I.6.7.1 Faible efficacité de conversion :

Malgré les progrès réalisés dans le développement de catalyseurs photocatalytiques, leur efficacité de conversion reste souvent limitée, en particulier pour les réactions impliquant des substrats difficiles à dégrader ou des contaminants présents à des concentrations faibles.

I.6.7.2 Sélectivité limitée :

Les catalyseurs photocatalytiques peuvent parfois manquer de sélectivité, ce qui signifie qu'ils peuvent produire une gamme de produits indésirables en plus du produit souhaité. Cela peut rendre difficile la purification des produits de réaction et augmenter les coûts de traitement.

I.6.7.3 Sensibilité à la lumière :

Les catalyseurs photocatalytiques sont généralement activés par la lumière, ce qui signifie qu'ils sont sensibles aux variations de lumière naturelle et artificielle. Des conditions de lumière inadéquates peuvent compromettre l'efficacité des réactions photocatalytiques.

I.6.7.4 Dégradation du catalyseur :

Les catalyseurs photocatalytiques peuvent subir une dégradation au fil du temps en raison de l'exposition à la lumière, des réactions chimiques et des conditions environnementales. Cela peut entraîner une diminution de l'activité catalytique et une durée de vie limitée du catalyseur.

I.6.7.5 Coûts de production élevés :

La fabrication de catalyseurs photocatalytiques nécessite souvent des matériaux coûteux et des processus de synthèse complexes, ce qui peut entraîner des coûts de production élevés. De plus, les installations de traitement utilisant la photocatalyse peuvent nécessiter des investissements importants en équipements et en infrastructure.

I.6.7.6 Risques potentiels pour la santé et l'environnement :

Certains catalyseurs photocatalytiques peuvent contenir des matériaux toxiques ou avoir des effets indésirables sur la santé humaine et l'environnement. Il est donc essentiel de prendre en compte les risques potentiels lors de la conception et de l'utilisation de ces catalyseurs. [30]

I.6.8 Photocatalyse Hétérogène Solaire

La photocatalyse hétérogène solaire est basée sur le principe de la photo-excitation d'un semi-conducteur (le dioxyde de titane, TiO₂) soumis au rayonnement UV artificiel ou solaire, permettant d'initier des réactions radicalaires. Les radicaux qui sont des espèces fortement oxydantes permettent la minéralisation d'un très grand nombre de polluants organiques. Le TiO₂ (dioxyde de titane) est le semi-conducteur le plus étudié (stabilité photochimique et activité photo catalytique dans un large domaine de pH).[31]

I.7 Généralités sur les semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celle des isolants et des conducteurs. Ils sont classés en différents types en fonction de leur conductivité intrinsèque ou extrinsèque, qui est déterminée par leur structure cristalline, leur composition chimique et les dopants introduits délibérément dans leur réseau cristallin. Cette conductivité est assurée par des porteurs de charges et varie sous l'effet de la température, de l'éclairement et de l'impureté présente au sein du matériau d'où une modification du type de conduction et des propriétés de transport.[32]

Ils sont largement utilisés dans divers domaines, notamment l'électronique, l'optoélectronique, la photonique et la catalyse.

❖ Structure cristalline :

Les semi-conducteurs sont généralement des cristaux présentant une structure périodique ordonnée, qui peut être de type cubique, tétragonal, hexagonal ou amorphe. Cette structure cristalline permet aux semi-conducteurs de présenter des propriétés électriques cohérentes et prévisibles.

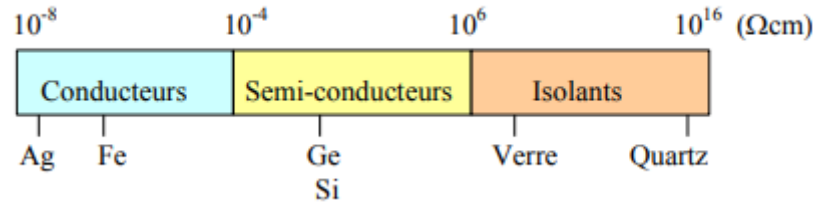


Figure I 8: Résistivité des différents matériaux.

I.7.1 la Théorie des Bandes d'énergies:

Le comportement des semi-conducteurs est décrit via la théorie des bandes. Cette théorie stipule qu'un électron dans un solide se trouvant dans un état lié et possédant un niveau d'énergie bien définie, est soumis à l'action de plusieurs noyaux ainsi le niveau discret devient une bande d'énergie. Trois bandes sont caractéristiques dont deux sont permises :

I.7.1.1 La bande de valence (BV):

Qui possède une énergie plus élevée, est remplie d'électrons, mais ne joue pas un rôle dans les phénomènes de conduction.

Avec à température ambiante, les électrons occupent principalement les niveaux d'énergie les plus élevés de cette bande. Les atomes retiennent les électrons dans cette bande, ce qui limite leur contribution à la conductivité électrique.

I.7.1.2 La bande de conduction (BC):

Présente une énergie plus faible, ce qui permet aux électrons de se déplacer librement (d'où le terme de conduction).

Est située au-dessus de la bande de valence et elle reste vide à une température proche du zéro absolu. Cette bande peut être atteinte soit par l'excitation thermique des électrons, soit par leur absorption de lumière. Une fois qu'ils sont dans la bande de conduction, les électrons peuvent se déplacer librement à travers le solide et donc contribuer à sa conductivité électrique.

Les deux bandes sont séparées par une troisième bande, connue sous le nom de **bande interdite**, dont la largeur est communément appelée gap (E_g). La bande finale définit les caractéristiques de conduction du matériau. Il est possible de calculer la position et la largeur des bandes de valence conduction pour chaque matériau.

La taille de cette bande détermine les propriétés électriques du matériau :

- ❖ **Conducteurs** : Les électrons peuvent se déplacer librement car la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent parmi les conducteurs.
- ❖ **Isolants** : Les isolants sont caractérisés par une bande interdite large, qui rend difficile le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.
- ❖ **Semi-conducteurs** : Les semi-conducteurs ont une bande interdite relativement petite, ce qui permet aux électrons de se déplacer de la bande de valence à la bande de conduction grâce à l'excitation thermique ou lumineuse.[33]

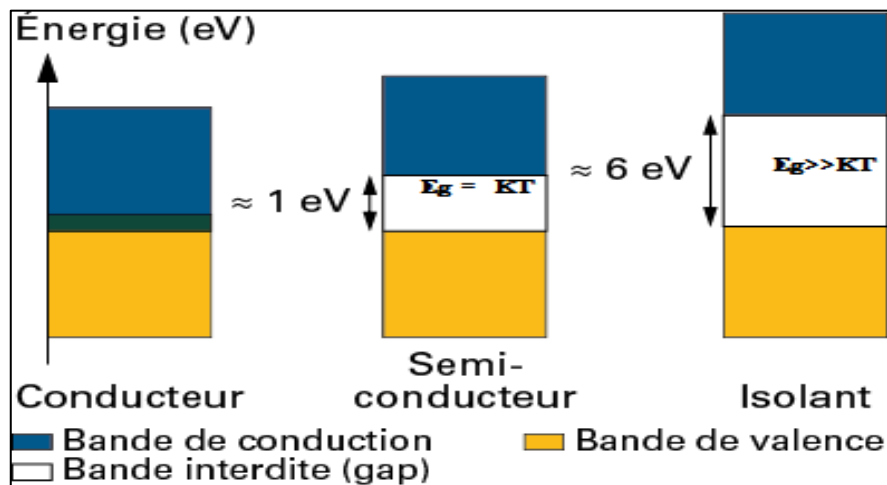


Figure I 9 : Structure des bandes dans les différents matériaux.

La figure montre que pour les semi-conducteurs la bande de valence est entièrement remplie d'électrons tandis que la bande de conduction est vide ainsi la largeur de la bande interdite est plus faible (entre 0,1 et 3eV). Il en résulte que les semi-conducteurs isolants à 0 K deviennent conducteurs sous l'action d'une excitation thermique (kT) ou encore lumineuse ($h\nu$).

I.7.1.3 Mode de conduction des semi-conducteurs

Lorsqu'un semi-conducteur reçoit une énergie adéquate au moins égale à l'énergie du gap E_g , un électron (e^-) de la bande de valence se déplace vers la bande de conduction, laissant un trou de charge positive dans la première bande. Un autre électron de la bande de valence se déplace pour combler la lacune et créer ainsi un autre trou. Ce déplacement d'électrons suivi par la création de trous est équivalent à un déplacement de trous dans le sens opposé. La conduction est donc la résultante d'un mouvement d'électron dans la bande de conduction ou par un mouvement de trous dans la bande de valence[34]. La (figure I.8) illustre

les interactions entre lumière et semi-conducteur ainsi que le mouvement d'électron et de trous dans les bandes correspondantes :

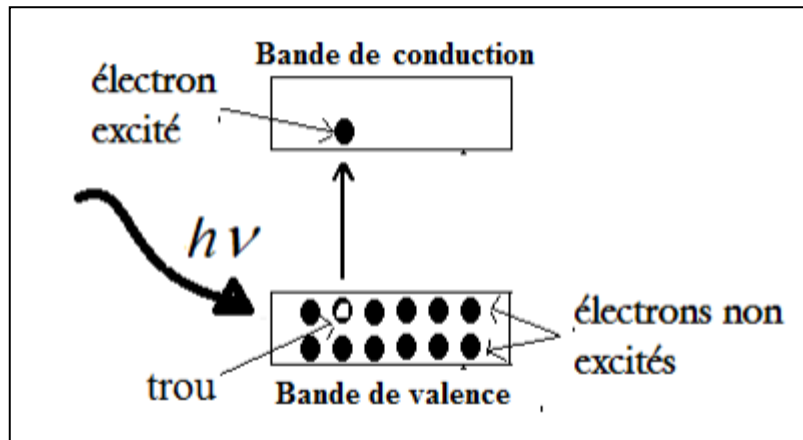


Figure I 10 : Interaction entre lumière semi-conducteur.

On peut augmenter la conductivité d'un semi-conducteur en y incorporant des impuretés : Le dopage du semi-conducteur entraîne une modification significative des caractéristiques électriques du matériau.

I.7.2 La théorie largeur de la bande interdite

La théorie largeur de la bande interdite explique le comportement des semi-conducteurs. Selon cette théorie, un électron dans un solide qui se trouve dans un état lié et a un niveau d'énergie précis est soumis à l'action de plusieurs noyaux, ce qui provoque la formation d'une bande d'énergie du niveau discret. Il existe trois bandes distinctes, dont deux sont autorisées :

I.7.3 La théorie largeur de la bande interdite Notion de gap

L'une des caractérisations d'un semi-conducteur est sa largeur de la bande interdite appelée gap (E_g). Elle est définie comme étant la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ($E_g = E_B - E_C$)[35]

Les matériaux semi-conducteurs peuvent être classés en deux catégories : les matériaux à gap direct et les matériaux à gap indirect. La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde $E=f(k)$. Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence.(figure I.9)

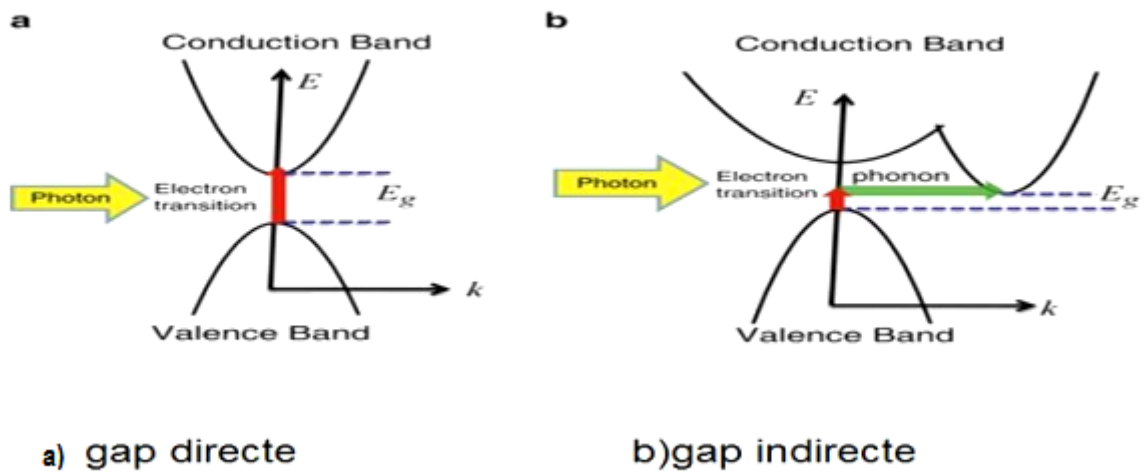


Figure I 11 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap : a) direct, b) indirect

I.7.3.1 Gap direct

On parle de semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même vecteur d'onde (k) dans l'espace réciproque. Cela signifie qu'un électron peut directement passer de la bande de valence à la bande de conduction en absorbant ou en émettant un photon, sans nécessiter de changement de moment.[36]

I.7.3.2 Gap indirect :

Dans un semi-conducteur à gap indirect, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent à des vecteurs d'onde différents. Pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, un changement de moment est nécessaire, impliquant généralement une interaction avec un phonon (quantum de vibration du réseau cristallin).[37]

La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et à gap indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs, les processus d'émission et les processus d'absorption. Ces deux derniers sont considérablement plus implorants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans ceux à gap indirect .

I.7.4 Types des semi-conducteurs :

I.7.4.1 Semi-conducteurs intrinsèques :

Les semi-conducteurs sont dit intrinsèques sont des semi-conducteurs dépourvus de toute impureté. Sa structure du semi-conducteur n'a pas de lacunes, pas de dislocation. et aucune impureté dans le réseau. En pratique, il reste toujours un certain nombre de défauts ou d'impuretés, et le semi-conducteur intrinsèque représente en fait un état limite parfait. Dans ce cas la concentration des électrons générés dans la bande de conduction est égale à la concentration des trous créés dans la bande de valence. A 298°C on enregistre une faible concentration des porteurs de charges de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} . [38] conduisant ainsi à une faible conductivité électrique pour ce type de semi-conducteurs.

En d'autres termes, un semi-conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés est très faible (moins d'une particule de 10^{13} atomes d'un élément semi-conducteur).

I.7.4.2 Semi-conducteurs extrinsèques :

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des matériaux dopés avec des impuretés soigneusement choisies afin d'améliorer leur conductivité. L'introduction de ces dopants perturbe la bande interdite, créant des états accessibles au sein des bandes énergétiques permises et rendant l'espace plus perméable, tout en maintenant la neutralité de charge globale dans le matériau. [39]

En d'autres termes, Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il contient un taux très élevé d'impuretés. Par rapport à un atome semi-conducteur intrinsèque (un atome contre 10^5 atomes pour un élément semi-conducteur).

Selon la nature des impuretés, il existe deux types de semi-conducteurs : Type **n** et Type **p**.

I.7.4.2.1 Semi-conducteur extrinsèque de type P:

C'est un semi-conducteur dopé avec des impuretés de type accepteur d'électrons qui créent des trous en excès dans la BV sans qu'il ait d'électrons dans la BC. Dans ce cas les trous dans la bande de valence sont majoritaires et les électrons dans la bande de conduction sont minoritaires. Ce type de semi-conducteur a pour caractéristiques que Les porteurs de charges majoritaires dans ce cas sont les trous.

peut être On a introduit des impuretés de type accepteur (trou) dans le cristal. Lorsqu'un atome d'impureté avec trois électrons de valence (comme le bore, l'aluminium ou le gallium) est introduit. Il n'est capable de saturer que trois liaisons. Par conséquent, il y a un manque de liaison par atome d'impureté, ce qui correspond à un niveau d'énergie au-dessus de la bande de valence, connu sous le nom de niveau accepteur. On qualifie le semi-conducteur de type P.

I.7.4.2.2 Semi-conducteur extrinsèque de type n :

Dans un semi-conducteur de type (n) la valence de l'impureté est supérieure à celui du semi-conducteur. Ce type de semi-conducteur a contient des impuretés donneuses d'électrons. Ces impuretés génèrent un excès d'électrons, sous l'excitation ils passent à la bande de conduction il y aura ainsi des électrons libres dans cette bande sans qu'il y ait des trous dans la bande de valence. Ce semi-conducteur de type (n) se distingue par une conduction assurée par le déplacement des électrons qui forment les porteurs de charges majoritaires

I.7.4.2.3 Niveau de Fermi :

Le niveau de Fermi E_F correspond au niveau d'énergie où un électron a une probabilité d'occupation de $\frac{1}{2}$ (c'est-à-dire la même probabilité de trouver un état vide ou occupé). Si un semi-conducteur intrinsèque est utilisé, le niveau de Fermi se trouve au centre de la bande interdite. D'autre part, dans un semi-conducteur de type n, le niveau de Fermi E_F , qui est le premier niveau accepteur d'électron, est proche de la bande de conduction, tandis que dans le type (p), le niveau de Fermi est proche de la bande de valence.

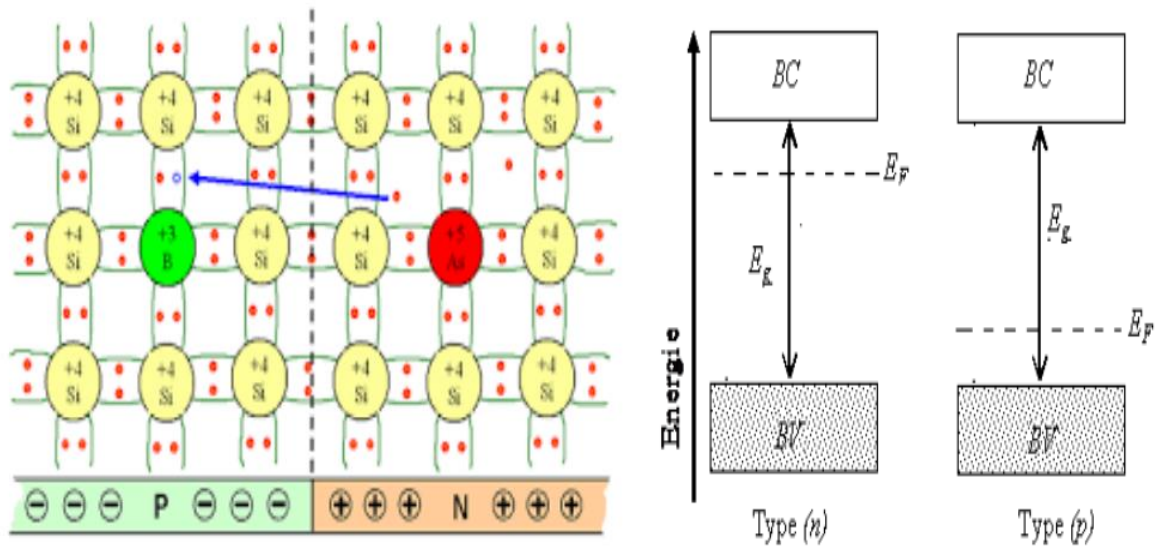


Figure I 12 : Semi- conducteur extrinsèque de type n et p

I.8 Généralités sur les oxydes mixtes :

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui renferment différents types de cations métalliques ayant des états d'oxydation variés. Les cations sont associés aux ions oxyde O^{2-} afin de créer des structures cristallographiques clairement définies.

Il est essentiel de prendre en compte les méthodes de préparation, la nature chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes. Ces cations provoquent des changements dans les caractéristiques physiques comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, ce qui entraîne des changements significatifs dans le comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- ❖ **Les pyrochlore** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

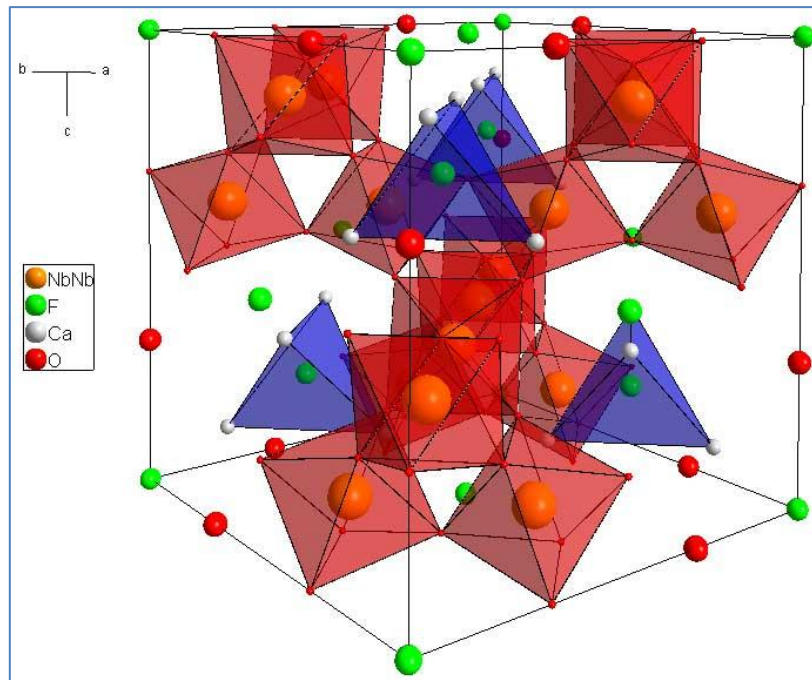


Figure I 13 : La structure Pyrochlore $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$

- ❖ **Les pérovskites :** des oxydes de formule ABO_3 ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : CaTiO_3 , SrTiO_3 .

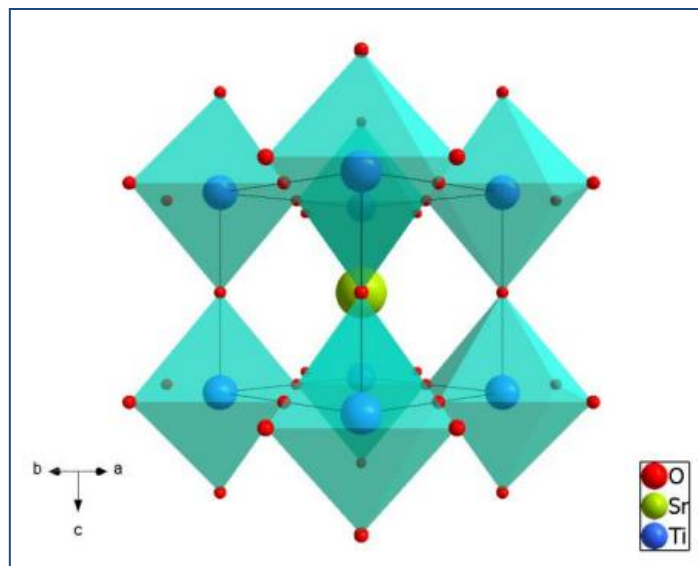


Figure I 14 : La structure pérovskite SrTiO_3 (Origine sur le cation B) [40]

- ❖ **Les spinelles :** des oxydes de formules AB_2O_4 ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{3+} cas de $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} (MnCo_2O_4). [41]

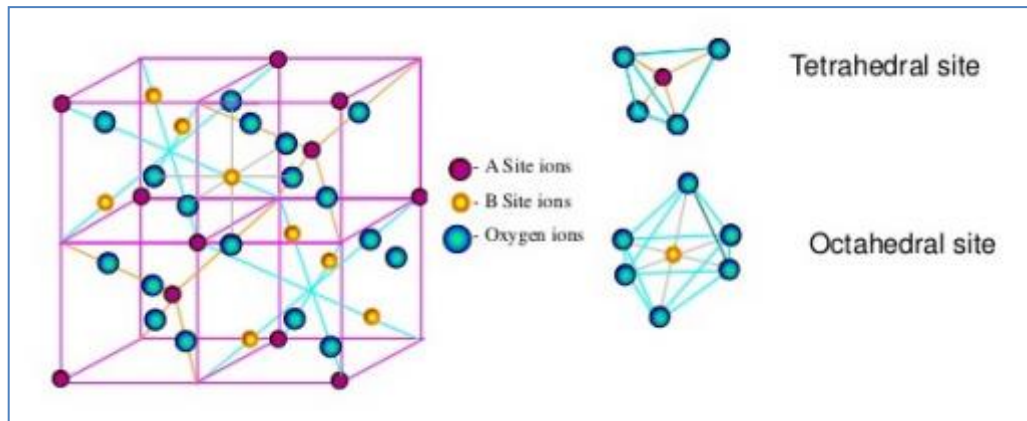


Figure I 15 : . La structure spinelle AB_2O_4 .^[41]

I.9 Généralités sur les spinelles AB_2O_4 :

Les spinelles forment une grande famille de substances inorganiques. Leur élaboration facile, leur stabilité chimique et thermique et la capacité de substitution sélective d'ions font de cette famille une source de matériaux polyvalents. De plus, il s'agit d'oxydes non toxiques, moins onéreux, extrêmement stables, avec une résistance élevée aux acides et aux alcalins, ainsi que des points de fusion élevés. C'est tout cela qui a conduit à leur utilisation dans de nombreuses études et applications physicochimiques très diverses.

I.9.1 Historique

Son nom vient du latin « SPINA » signifiant épine, en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes, Les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka, Certains rares spinelles du Sri Lanka peut avoir un changement de couleur allant du bleu violace au pourpre. La Figure I.14 montre les cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche c'est-à-dire dans leur état brut



Figure I 16 : Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.

I.9.2 Les catégories de spinelles :

Les spinelles de formule générale ou A désigné un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral (CoFe₂O₄). Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle AB₂X₄, la plupart étant des oxydes (X= O), mais il y a d'autres familles de spinelles telles que les sulfures ou les sélénures (X=S, Se).

- **A²⁺** : cation divalent comme Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn.
- **B³⁺** : cation trivalent comme Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Fe, Co, Ni.
- **X** : O, S, Se.

Les trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation (B³⁺). Il existe la série de spinelle alumineux (Al³⁺), des ferrifères (Fe³⁺) et des chromites (Cr³⁺), ces catégories sont indiquées dans le (Tableau I.8)

Tableau I. 8 : Les trois catégories des spinelles

Spinnelle alumineux	Spinnelles ferrites	Spinnelle chromites
Spinnelle (MgAl ₂ O ₄)	Magnétite (FeFe ₂ O ₄)	Chromite (FeCr ₂ O ₄)
Hercynite (FeAl ₂ O ₄)	Magnésioferrite (MgFe ₂ O ₄)	Magnésiochromite (MgCr ₂ O ₄)
Gahnite (ZnAl ₂ O ₄)	Jacobsite (MnFe ₂ O ₄)	Manganochromite (MnCr ₂ O ₄)
Galaxite (MnAl ₂ O ₄)	Franklinite (ZnFe ₂ O ₄)	Zincochromite (ZnCr ₂ O ₄)

I.9.3 Description de la structure spinelle AB₂O₄

Les spinelles se caractérisent par leur formule générale AB₂O₄, avec A comme cation divalent et B comme cation trivalent. La formule générale A₈B₁₆O₃₂ est composée de 32 atomes d'oxygène, 8 atomes A et 16 atomes B dans la maille spinelle élémentaire. Il y a huit motifs unitaires dans chaque maille (ou octant : AB₂O₄). Les anions (O²⁻) constituent un ensemble compact de cubiques qui délimite des sites tétraédriques et octaédriques.

- **Spinnelle normale(direct)** : Si le cation divalent A se trouve dans des sites tétraédriques tandis que le trivalent B se trouve dans des sites octaédriques (A^{tetra} B₂^{oct} O₄), on parle de structure spinelle normale.[42]

- **Spinnelle inverse** : Dans cette structure, les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des cations trivalents B, tandis que les sites octaédriques seront partagés par la moitié des cations divalents A ($[B]_T[AB]_O O_4$) [42].

- Les Ferrites de spinelles mélangées

Le paramètre λ est responsable de la nature normale ou inverse du spinelle et correspond à la proportion des atomes B présents dans les sites tétraédriques. Le taux d'inversion ou degré d'inversion est un paramètre qui varie entre 0 et 1/2. $\lambda = 0$ dans la spinelle normale et $\lambda = 1/2$ dans la spinelle inverse. La valeur de λ peut également varier entre 0 et 1/2 en fonction du traitement thermique subi par le composé [62]. Dans cette situation, on parle de spinelle statiquement désordonné, ce qui signifie que les cations A et B occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques. Des auteurs ont démontré que deux paramètres sont essentiels pour l'activité catalytique des spinelles : le degré de substitution du cation A par un autre cation et le degré d'inversion du spinelle [42]

Les spinelles AB_2O_4 sont largement étudiés en raison de leur diversité de composition chimique et de leurs propriétés uniques. Ils sont utilisés dans des domaines tels que la science des matériaux, la catalyse, l'électrochimie, la magnétisme et l'optoélectronique. Les propriétés des spinelles peuvent être modulées en ajustant les éléments constitutifs et en contrôlant les conditions de synthèse, ce qui permet d'optimiser leurs performances pour des applications spécifiques.

Un exemple courant de spinelle AB_2O_4 est la spinelle ferrite, où les ions B sont des ions ferreux (Fe^{2+}) et les ions A sont des ions divalents tels que le zinc (Zn^{2+}), le nickel (Ni^{2+}), ou le cobalt (Co^{2+}). Les ferrites spinelles ont des propriétés magnétiques intéressantes et sont largement utilisés dans la fabrication de matériaux magnétiques, de dispositifs de stockage de données et d'applications électroniques. [43]

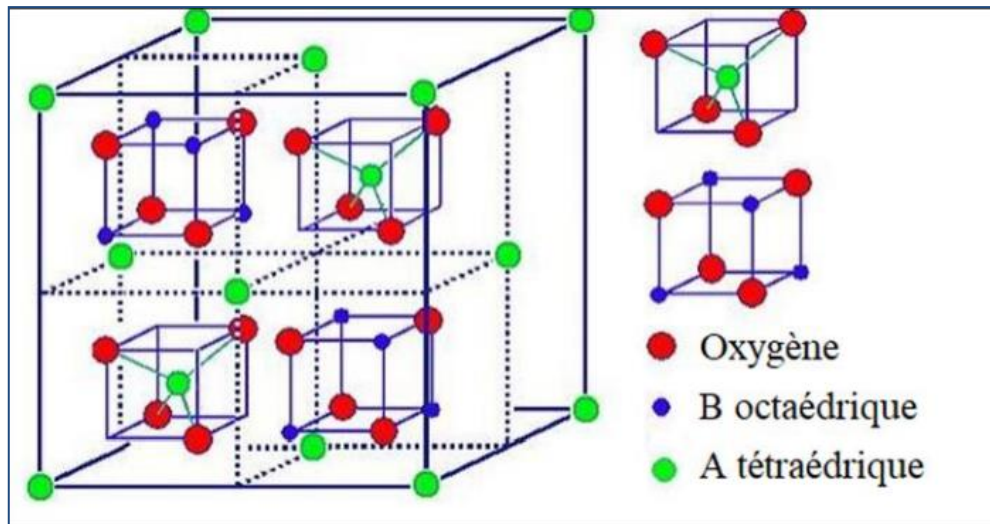


Figure I 17 :Maille élémentaire du spinelle est divisée en petits cubes[44]

I.9.4 Ferrites spinelles AFe_2O_4 :

Les ferrites spinelles AFe_2O_4 sont une classe spécifique de composés spinelles où A représente un cation divalent tel que le zinc (Zn), le cobalt (Co), le nickel (Ni), ou le manganèse (Mn), et AFe_2O_4 représente un ion ferreux. Ces composés sont largement étudiés en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes et de leurs nombreuses applications dans les domaines de la magnétisme, de la science des matériaux et de la technologie de l'information.

La structure des ferrites spinelles AFe_2O_4 est similaire à celle des autres spinelles, avec les ions métalliques A occupant les sites octaédriques et les ions ferreux (Fe^{2+}) occupant les sites tétraédriques. Les ions oxygène forment un réseau cubique face centrée. Cette structure cristalline confère aux ferrites spinelles des propriétés magnétiques remarquables, telles que la ferromagnétisme ou la ferrimagnétisme, en fonction de la nature des éléments constitutifs et des conditions de synthèse.

Les ferrites spinelles AFe_2O_4 sont largement utilisés dans la fabrication de matériaux magnétiques, de dispositifs de stockage de données, de capteurs magnétiques, d'applications électroniques et de dispositifs de séparation magnétique. La résonance magnétique (IRM), les dispositifs électroniques[45]. En outre, ils possèdent une bande interdite assez étroite (de 2,0 eV) qui les rend performants lorsqu'ils sont exposés à la lumière visible. Au cours des

dernières années, les ferrites ont été largement employées comme photocatalyseur pour débarrasser l'eau des composés organiques et inorganiques.

Le contrôle précis de la composition chimique et des propriétés magnétiques des ferrites spinelles permet d'optimiser leurs performances pour des applications spécifiques.[46]

I.9.5 Les Type de Ferrites de Spinelles

I.9.5.1 Les Ferrites Spinelles normale (direct) :

La structure normale pour $\delta=1$. Les ions divalents occupent les sites tétraédriques et les ions trivalents les sites octaédriques. Si le cation divalent A se trouve dans des sites tétraédriques tandis que le trivalent B se trouve dans des sites octaédriques ($A^{\text{tetra}} B_2^{\text{oct}} O_4$), on parle de structure spinelle normale.[42]

I.9.5.2 Les Ferrites de spinelles d'Inverses:

La structure inverse pour $\delta=0$. Cette structure est plus répandue puisqu'elle semble plus stable. Les ions divalents (plus gros que les ions trivalents) vont sur des sites octaédriques (plus grands que les sites tétraédriques). Si, les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des cations trivalents B, tandis que les sites octaédriques seront partagés par la moitié des cations divalents A ($[B]_{\text{T}}[AB]_{\text{o}}O_4$)[42].

I.9.5.3 Les Ferrites de spinelles mélangées

Il y a des structures intermédiaires ou mixtes où δ peut fluctuer entre 0 et 1 en fonction des ions présents et des conditions de préparation de ferrite. La composition et la distribution des cations métalliques influencent les caractéristiques, en particulier magnétiques, de la ferrite.[47]

Barth et Posnjak ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations M^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} se répartissent pour moitié dans les sites (A) et pour l'autre moitié dans les sites (B). Les spinelles tels que les ferrites de cobalt $CoFe_2O_4$ possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses et la représentation du ferrite de cobalt avec la distribution des cations peut s'écrire $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Co^{2+})_B O_4^{2-}$, les distances entre premiers voisins A et B sont $r_{AB}=0.3473$ nm, $r_{BB}=0.2962$ nm, $r_{AA}=0.3625$ nm, son paramètre de maille est 0.8392 nm.

Tableau I. 9 : Données Cristallographiques des Ferrites de Cobalt[48]

Données Cristallographiques	
Système cristallin	Cubique à faces centrées)
Groupe spatial	Fd-3m
La Maille	0.8392
Distances entre les premiers voisins A et B (nm)	rAB=0.3473 , rBB=0.2962 rAA=0.3625)

I.9.6 Dopage du CoFe_2O_4 par l'aluminium

Le dopage est l'action d'ajouter des ions en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés.

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire d'avantage d'électrons ou de trous et par conséquent améliorer les propriétés du matériau. Le taux de dopage est limité, pour que le matériau conserve sa structure cristallographique initiale pour préserver ses propriétés.

Rappelons que notre travail consiste à la synthèse, l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde spinelle CoFe_2O_4 dopé par l'Aluminium

I.10 La Méthode de Co-précipitation

La co-précipitation chimique est une méthode de coproduction chimique douce qui nous permet d'obtenir de grandes quantités de poudres à des tailles de grains nanométriques[49].

Cette méthode simple à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. Cependant cette méthode demande beaucoup de précaution ceci dans le but d'avoir des échantillons de meilleur qualité et par conséquent une meilleur caractérisation.

Dans cette méthode, il est essentiel de suivre deux étapes. Tout d'abord, il faut effectuer la précipitation de la poudre. Elle permet d'obtenir soit l'oxyde attendu directement, soit des précurseurs constitués des oxydes ou des hydroxydes des métaux qui font partie de la composition de l'oxyde attendu. La phase suivante se compose d'un ou plusieurs traitements

thermiques. Il est essentiel de la retirer pour éliminer les résidus de synthèse qui se sont adsorbés à la surface des grains et obtenir le composé souhaité.[50]

Il y a trois mécanismes principaux de co-précipitation : inclusion, adsorption et occlusion [51]

- **Inclusion** : l'adsorbat est d'une taille semblable et d'une même charge que l'ion qu'elle remplace dans le cristal du solide adsorbant. On parle alors de cristaux mixtes.
- **Adsorption** : le colorant est faiblement lié (adsorbé) sur la surface du précipité.
- **Occlusion** : le colorant qui se greffe entre deux particules, est emprisonné à l'intérieur du solide, par adsorption de surface, ou simplement par piégeage lors d'une précipitation trop rapide.

Pour obtenir une formulation réelle aussi proche que possible de celle souhaitée, il est nécessaire d'effectuer une pesée précise des réactifs. Pour étudier les caractéristiques structurales et optiques, il est essentiel de garantir une grande pureté des échantillons afin de se débarrasser de l'influence des phases secondaires indésirables. Cela est garanti grâce à un bon broyage des réactifs qui permet une homogénéisation adéquate du matériau[52].

La co-précipitation consiste à la précipitation simultanée de deux cations métalliques. Une solution contenant l'agent précipitant est ajoutée au mélange des deux solutions contenant les cations métalliques. La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage et puis séchage. Par la suite le produit obtenu est broyé avant de subir un traitement thermique pour aboutir à l'oxyde voulu. Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres :

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante pH,
- concentration

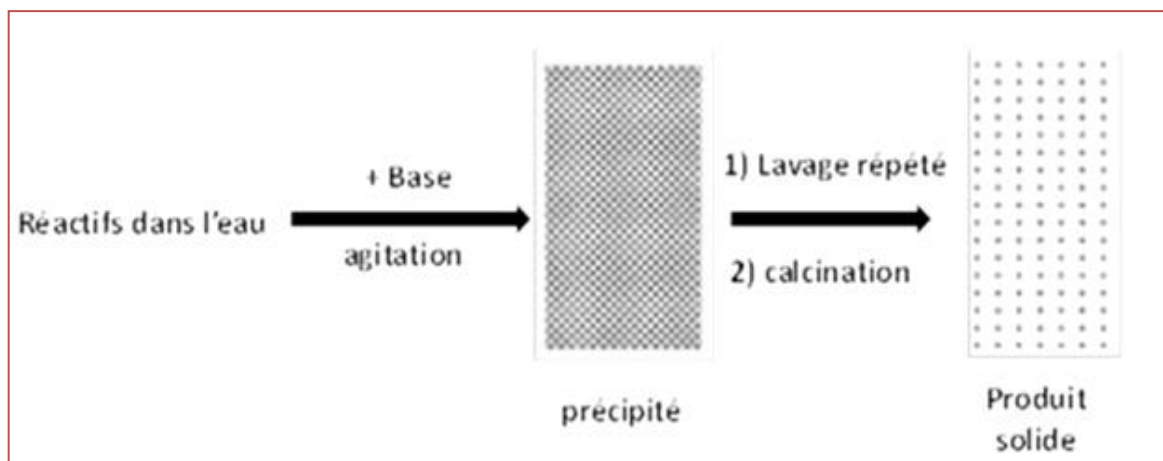


Figure I 18 : Schéma de principe de la méthode Co-précipitation

I.10.1 Avantages et inconvénients de la technique co-précipitation

La méthode de co-précipitation est une méthode largement utilisée, néanmoins elle présente des avantages et des inconvénients

La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée, car :

- Elle ne demande pas de dispositifs compliqués.
- Homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation [8].
- Stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés.
- Nécessitant pas de solvant organique.
- Haute pureté du produit.
- Tailles de grains contrôlés.
- Faible traitement thermique
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante.

Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme

- ne s'applique pas aux espèces non chargées.
- les traces d'impuretés peuvent également être précipitées avec le produit.
- La difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs.[53]

En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique

En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs.[54]



Chapitre II
Partie expérimentale

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous exposons la méthode et les étapes d'élaboration des échantillons étudiés dans ce présent travail, ainsi que les techniques et les méthodes de leur caractérisation et le protocole de son application photo-catalytique.

II.2 Réactifs chimiques et les matériels utilisés

Le tableau ci-dessous (Tableau II.1) répertorie tous les matériaux, y compris les réactifs, utilisés dans cette synthèse pour l'échantillon $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, ainsi que ceux utilisés dans les tests de photocatalyse.

Tableau II. 1 : Les Réactifs chimiques utilisés

Réactifs	La Formules chimiques	La Pureté	Marque
Nitrate de Cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-aldrich
Nitrate de Fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de l'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%	SIGMA-ALDRICH
hydroxyde de sodium	NaOH	99%	SpecialLab
Acide chlorhydrique	HCl	99%	Honeywell/Fluka
RougeCongo	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	99%	SIGMA-ALDRICH

II.3 Synthèse de l'oxyde $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$

II.3.1 La méthode de Co-précipitation

Pour notre étude (synthés) nous avons choisir la méthode de co-précipitation de fait que sa température est la plus basse un tempe acceptable de plus les requirement sont disponibles dans le laboratoire.

II.3.2 Protocole de synthèse

L'oxyde de structure spinelle $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ est préparé par la méthode de co-précipitation à partir de nitrates ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et le hydroxyde de sodium NaOH comme agent précipitant. le schéma réactionnel est le suivant :



Dans un premier temps, le nitrate de Cobalt , le nitrate de fer et le nitrate de aluminium dans leur stœchiométrie respective sont dissous chacun dans **30** ml d'eau distillé puis mélangés sous agitation dans un bécher de 500ml pendant vingt minutes. Ensuite, une solution de hydroxyde de sodium est ajoutée goutte à goutte (mesure le pH avant l'ajoute) à la solution tout en maintenant une agitation constante jusqu'à précipitation totale, à environ pH égale à 9 de filtrat . La basicité du milieu est contrôlée par un pH mètre. Par la suite le précipité obtenu est filtré, lavé avec de l'eau distillée afin d'atteindre un pH neutre. Enfin le précipité est séché à 100°C pendant 24 h et la masse ainsi obtenue est soigneusement broyée avant de subir un traitement thermique à 850°C pendant 4 heures avec une vitesse de Calcination de $5^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$. La figure II.1 décrit le protocole de synthèse de l'oxyde $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.

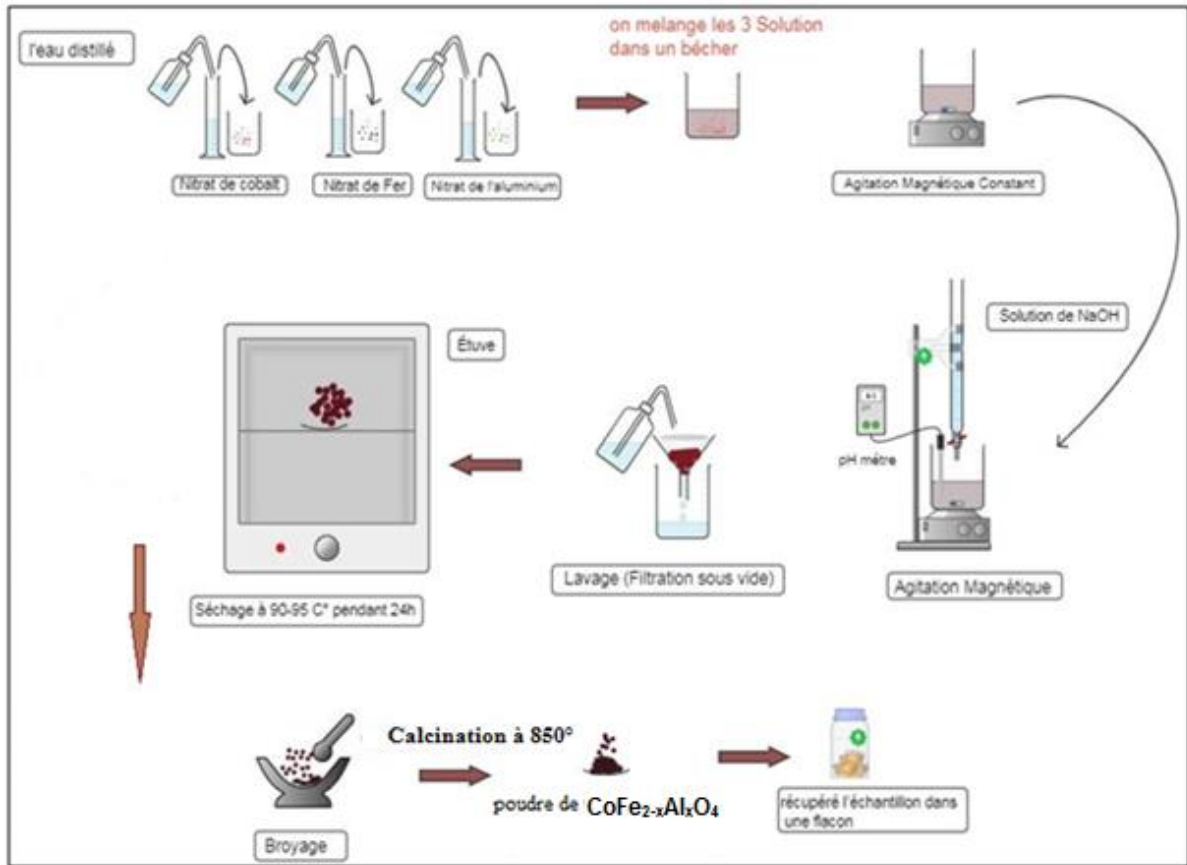


Figure II. 1 : Description schématique du protocole de synthèse de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ par la méthode Co-précipitation

II.4 Caractérisation du Matériau

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La phase cristalline de types spinelle $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ est identifiée par la méthode de diffraction des rayons X.

Une analyse cruciale qui permet de déterminer la structure et la pureté cristalline du matériau, la taille des cristallites, l'orientation des cristallins (absence ou présence de réflexion), ainsi que les paramètres du réseau cristallin. Le processus de DRX repose sur la détermination des angles de diffraction des rayons X à l'aide des plans cristallins de l'échantillon à examiner. Les caractéristiques du réseau cristallin (distance entre les réticules) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) sont liées par la loi de Bragg :

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

- **d(hkl):** distance inter-réticulaires d'indice de Miller (hkl), (Å) (entre les plans cristallins réfléchissants).
- **θ :** Angle de diffraction (degré).

- λ : longueur d'onde du rayonnement de l'anticathode en cuivre (1.54178 Å)
- n : Ordre de diffraction (nombre entier qui représente l'ordre de la réflexion.)

Cette loi est utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux à partir des données de diffraction de rayons X

Les distances entre les plans atomiques dans le réseau cristallin et les positions relatives des atomes dans la cellule unité du cristal peuvent être mesurées en utilisant les angles de diffraction et la loi de Bragg. Il est crucial d'avoir cette information afin de saisir les caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques des matériaux cristallins, ainsi que pour concevoir de nouveaux matériaux avec des caractéristiques améliorées.[55]

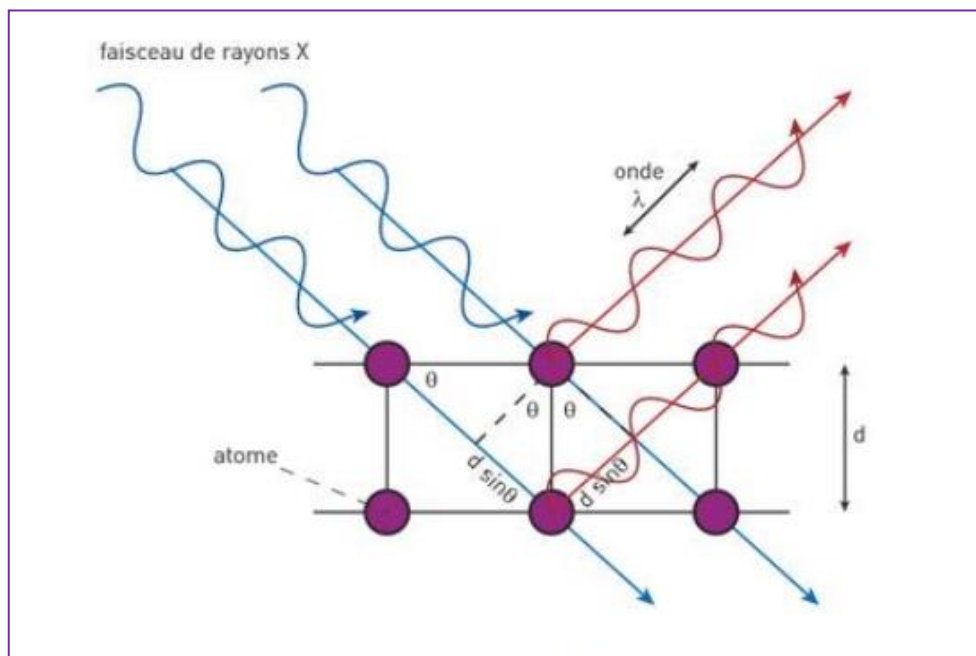


figure II. 2 : principe de la loi de Bragg.

L'appareil utilisé dans notre cas est un diffractomètre type PANALYTICAL EMPYREAN à goniomètre automatique (figure II.3) il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont égaux respectivement à 1,54056 Å et 1,54439 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : $U = 40$ kV et $I = 40$ mA

Les spectres sont traités avec le logiciel HighScore Plus, et comparés aux fiches standards COD, JCPDS et PDF-4+.



Figure II. 3 : Diffractomètre type PANALYTICAL EMPYREAN

Les conditions générales d'acquisition d'un diffractogramme correspondent à une plage angulaire de (2θ) avec un pas de 0.02° et une durée de 1 seconde par pas.[55]

II.4.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique qui se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par les molécules à analyser. Lorsque la longueur d'onde est égale à l'énergie vibratoire de la molécule, il y a deux catégories principales de vibrations existantes. La contrainte (allongement) et la déformation (flexion) qui entraînent une variation de l'angle entre deux articulations voisines, que ce soit dans le plan ou en dehors du plan.

Dans la plage du moyen infrarouge, qui englobe des longueurs d'onde de $2,5$ à $25 \mu\text{m}$ ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), le rayonnement est absorbé par les molécules lorsque l'énergie des photons incidents correspond à l'énergie du mode de vibration de la molécule absorbante. L'intensité de l'absorption dépend des variations du moment dipolaire de la molécule. Ainsi, seules les molécules dipolaires sont capables d'absorber dans l'infrarouge, tandis que les atomes et les molécules diatomiques symétriques (comme O_2 , N_2 , H_2 , etc.) sont transparents à cette région.[56]

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les molécules présentes dans l'échantillon de gaz en utilisant toutes les bandes d'absorption. Chaque molécule possède sa

propre empreinte spectrale qui correspond à ses modes de vibration particuliers. La loi de Beer-Lambert permet de déterminer la concentration d'un composé en mesurant l'absorbance à une longueur d'onde donnée. Cette loi établit une corrélation entre l'absorbance, la concentration et le coefficient d'extinction molaire du composé.[56]

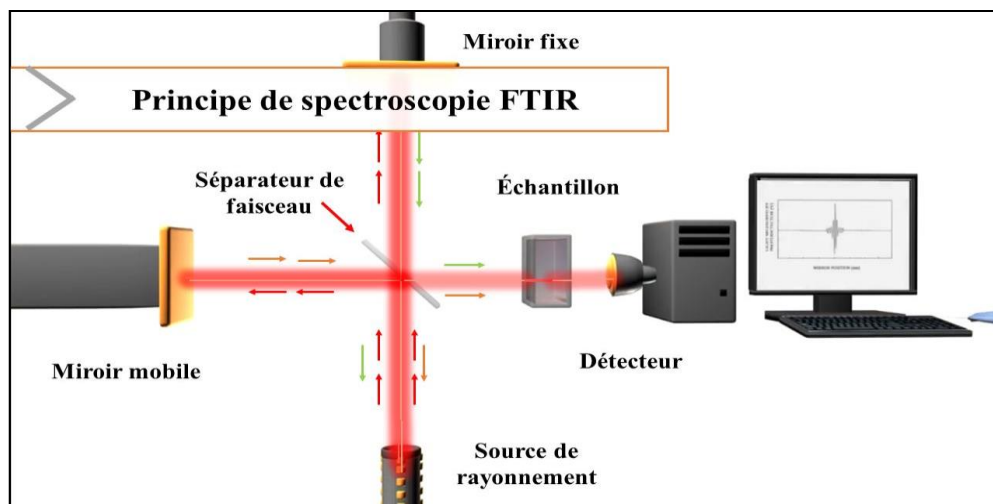


Figure II. 4 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Le test a été effectué au niveau du laboratoire de recherche Produit Naturelle du Faculté de science -USDB .La spectroscopie infrarouge est réalisée à l'aide d'un spectromètre de type: **Spectromètre FT-IR Nicolet™ iS™ 10**

Dans le domaine de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Le spectromètre est connecté à un ordinateur permet l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leurs traitements .(figure II.5)



Figure II. 5: Spectromètre IR à transformée de Fourier.

II.4.3 Réluctance diffuse (Propriétés optiques)

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse optique qui nous permet la détermination des propriétés optiques des matériaux. Elle sert à évaluer la valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g), une grandeur principalement liée à la structure de bande du matériau et donc à ses caractéristiques intrinsèques.

La technique repose sur la mise en lumière d'un échantillon par un faisceau de lumière monochromatique. Par la suite, l'échantillon produit des rayons réfléchis ainsi que des rayons diffusés non dirigés. Tous les rayons diffusés sont recueillis par la sphère d'intégration, qui les dirige vers le détecteur UV-visible sous forme de rayons monodirectionnels.

Le spectre de réflectance diffuse de l'oxyde a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Agilent de type Cary 5000 UV VISNIR). (Figure II.6)

Ce dernier fonctionne dans la gamme (190-1100 nm) et est équipé d'une sphère d'intégration et le tétra-fluoroéthylène (STFE) est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (R) en fonction de la longueur d'onde



Figure II. 6 : Spectrophotomètre UV-Vis Agilent de type Cary 5000 UV VISNIR).

Le tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$ permet de calculer l'énergie de la bande interdite ou gap (E_g). Dans ce tracé, $h\nu$ est l'énergie des photons et α est le coefficient d'absorption optique défini à partir de la réflectance diffuse (R) selon la relation de Kubelka-Munk.[57]

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

En prenant en compte les bandes énergétiques de valence et de conduction comme paraboliques, on peut établir la relation suivante entre l'énergie de la bande interdite et le coefficient d'absorption optique.[58] par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$$

L'énergie de la bande interdite E_g est déterminée par la valeur de $h\nu$ en extrapolant la courbe pour $(\alpha h\nu)^n = 0$

D'une autre part la courbe $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ nous renseigne sur la nature de la transition optique selon la valeur de n , elle est directe pour $n = 2$ et indirecte pour $n = 1/2$.[59]

II.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) /EDX)

La technique de la microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est extrêmement efficace pour observer la structure et la morphologie des matériaux, et donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des

particules) leur forme et leurs dimensions. Elle repose principalement sur la détection des électrons secondaires qui apparaissent à la surface sous l'effet d'un faisceau d'électrons, appelés primaires, qui balayent la surface observée et permettent d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et avec une grande profondeur de champ. Lors de l'analyse par MEB, on applique la poudre de l'échantillon sur la surface d'une plaque en acier (1cm ×1cm) et on l'attache à l'aide d'une adhésive double face conducteur en carbone afin de permettre la dissipation des électrons de la surface de l'échantillon.[60]

Cette approche est particulièrement utile pour déterminer qualitativement ou semi-quantitativement les compositions chimiques (en utilisant l'EDS), la structure cristalline Une analyse spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée afin d'identifier les composants chimiques.

Les échantillons qui ont fait l'objet de la présente étude ont été caractérisés par microscope électronique à balayage (MEB&EDX) couplé avec l'analyse par Energie Dispersive a rayon X(EDX), domicilié dans laboratoire de recherche à la faculté des scienceBlida USDB , de type : FEI QUANTA 650 (Figure II.7)



Figure II. 7 : Photo de la microscopie électronique à balayage (MEB)

II.5 Etude de la photo-activité

II.5.1 Protocole expérimental

Les expériences photocatalytiques sont réalisées dans un réacteur à double paroi en Pyrex de 500 mL et la température est régulée à 25 °C grâce à un bain thermostat.

Nous pesons une masse de 60mg poudre de catalyseur sont dispersés dans 200 mL de d'une solution de RC de concentration 10ppm . Ensuite, l'ensemble est placé dans l'obscurité et agité magnétiquement pendant 60 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption entre $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ et **RC**.

Par la suite la solution est directement irradiée avec une lampe en tungstène de 200 W, le tout est maintenu en agitation continue. A des intervalles réguliers de 30 minutes, des échantillons sont prélevés pour mesurer les absorbances à la longueur d'onde 497. Il est important de noter que les échantillons prélevés sont protégés de la lumière à l'aide d'un emballage opaque.

Avant de procéder aux mesures, les échantillons sont centrifugés pendant 6 minutes à une vitesse de 6000 tr/min

Le protocole expérimental de la dégradation photocatalytique est illustré par la (figure II.8) suivant :

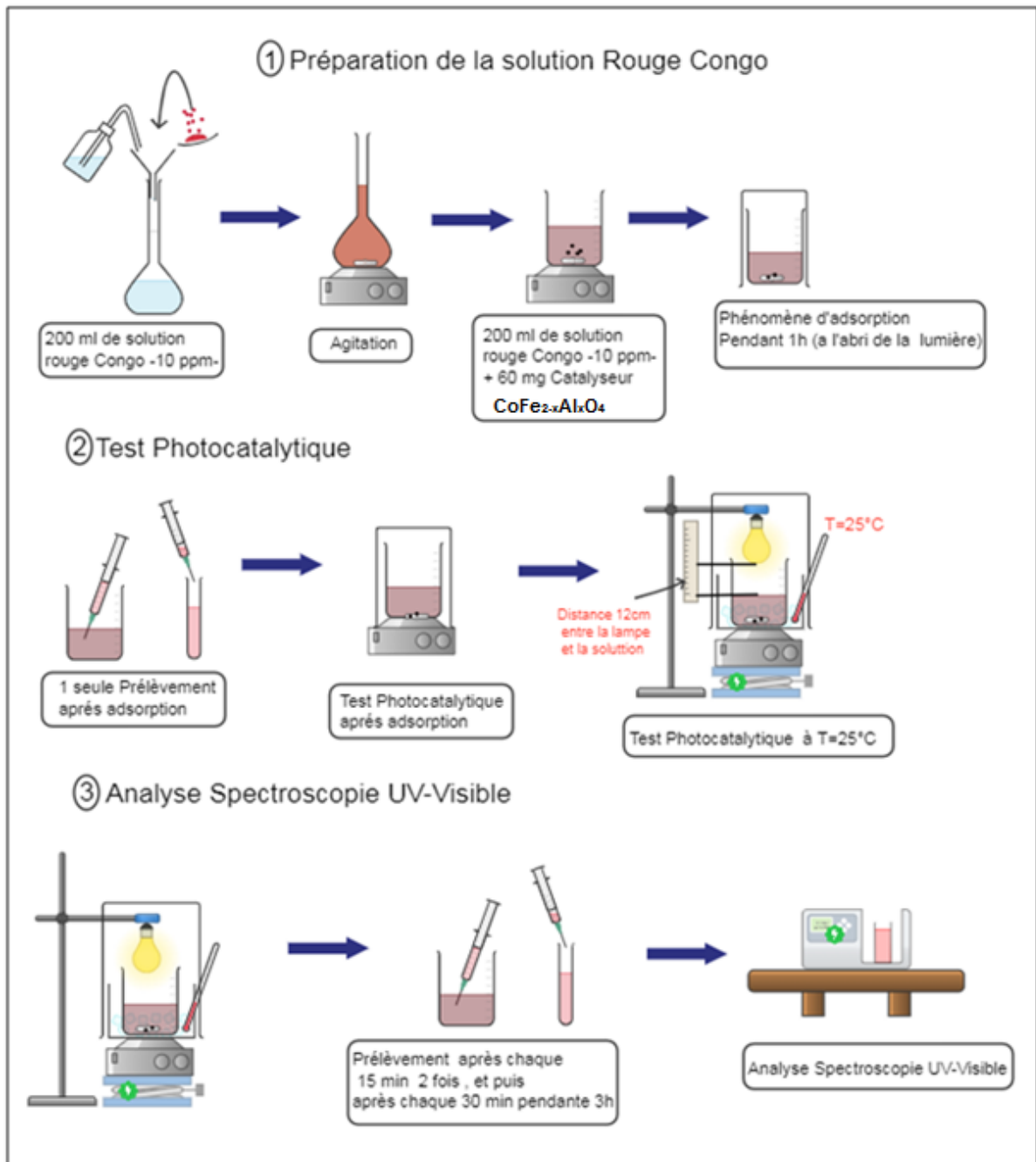


Figure II. 8 : Protocole expérimental de la photodégradation..

II.5.2 photo-dégradation en utilisant le soleil

Cette fois-ci, nous avons mené une expérience d'analyse photodégradation en utilisant la lumière du soleil comme source d'énergie. L'expérience a eu lieu à la mi-mai, période connue pour l'intensité de ses rayons solaires. La température de la solution a été maintenue à 25°C tout au long de l'expérience. A la fin, nous avons comparé les résultats de cette expérience à ceux d'une expérience similaire utilisant une lampe à (tungstène) de 200 watts, afin d'évaluer l'efficacité des deux sources.

Le protocole expérimental de la dégradation photocatalytique dans les soleils est illustré par la (figure. II.9) suivant :



Figure II. 9 : Le protocole expérimental de la dégradation photocatalytique dans les soleils

II.5.3 Préparation de la solution mère

La solution mère du colorant de concentration 500 mg/L a été préparée, en mettant une quantité de RC dans fiole jaugée 1000 ml avec l'eau distillée sous agitation jusqu'à la dissolution totale du colorant. Ensuite on complète le volume jusqu'à 1L dans une fiole jaugée

II.5.4 Spectrophotométrie UV -Visible

L'absorption optique est devenue un outil essentiel pour évaluer de manière optique les échantillons transparents. Ces techniques d'analyse sont captivantes car elles offrent la possibilité de travailler sur des quantités limitées de substances et ne sont pas destructrices pour l'échantillon. Cela repose sur la détermination de la densité optique (absorbance) d'un environnement à une longueur d'onde spécifique.

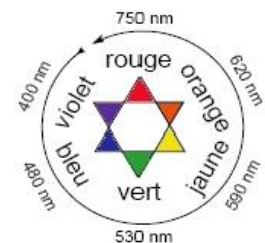


Figure II. 10 : cycle chromatique

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une substance chimique en utilisant une lumière sensiblement monochromatique. Elle repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800 nm.

Principe :

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant l'échantillon est placée dans le spectroscope. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par la substance on dit qu'il y a eu absorption. Une partie de cette lumière incidente traverse l'échantillon et sort avec une intensité I_t de lumière transmis ($I < I_0$).

La fraction de la lumière incidente absorbée par l'échantillon de concentration C contenue dans la cuve de largeur ℓ obéit à la loi de Beer-Lambert comme suit :

$$A = \log (I_0/I_t) = \epsilon l C$$

Avec:

- A : Absorbance, appelé aussi densité optique (sans unité)
- I_0 : Intensité initiale du faisceau (intensité transmise).
- I : Intensité finale du faisceau T : Transmittance
- ϵ : le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire) (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$).
- C : la concentration de l'échantillon ($mol. L^{-1}$)
- ℓ : Longueur de la cuve (cm)

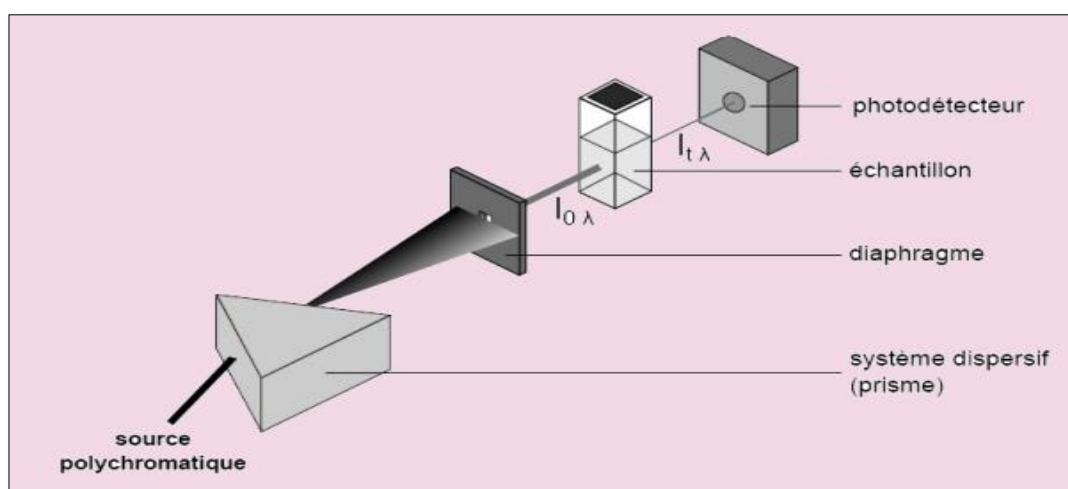


Figure II. 11 : Principe de Spectroscopie UV-Visible.

L'analyse spectrophotométrique des solutions photo dégradées a été réalisée à l'aide d'un SPECTROPHOTOMETRE SHIMADZU-UV-1900 (**Figure II.11**).

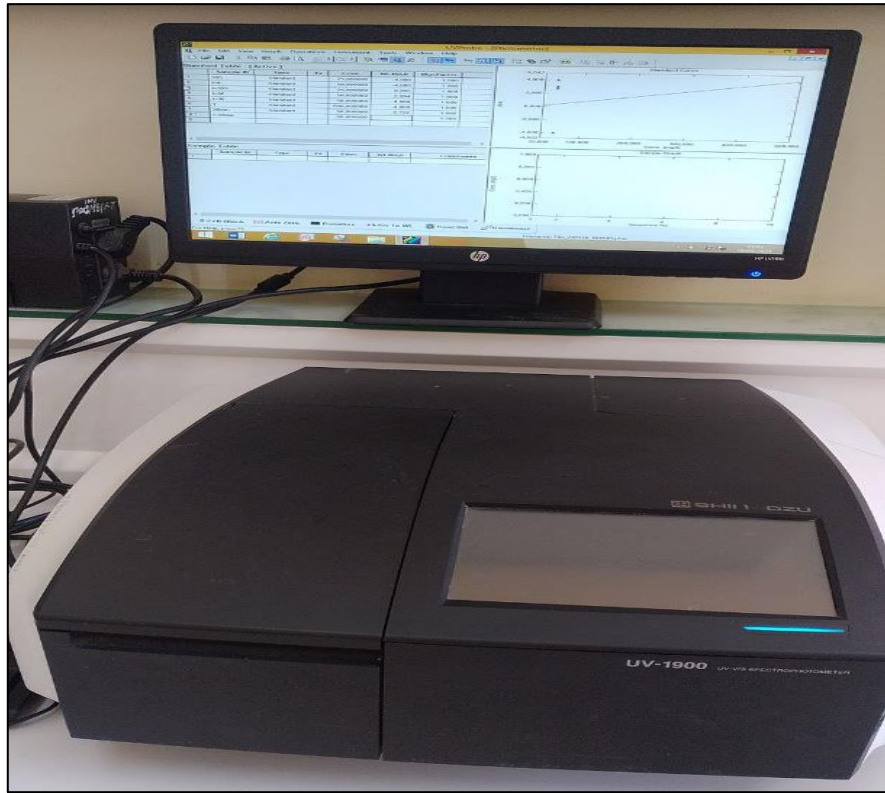


Figure II. 12 : Spectrophotomètre Shimadzu UV-1900.



Résultat et Discussion

Chapitre III: Résultat et Discussion

III.1 Caractérisation structurale :

Le But de Notre Travail est de synthétiser la spinelle de structure $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ en substituant le cation Fe par Al avec une valeur de $x = (0, 0.5, 1, 1.5)$ en appliquant ses derniers sur la photodégradation de colorant RC nous constatant que le meilleur rendement était avec la structure $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$.

La caractérisation structurale et morphologique et optique et l'application photocatalytique du matériau $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ est présenté dans ce chapitre .

III.1.1 Diffraction des Rayons X

La phase spinelle de l'oxyde $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$, synthétisé par la méthode coprecipitation à $850\text{ C}^\circ/5$, a été identifiée par la diffraction des rayons X . Le spectre DRX sur poudre de l'oxyde est représenté sur (la figure III.1).Le traitement du diffractogramme est réalisé à l'aide du logiciel HighScore et logiciel OriginLab. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celle données par la fiche [JCPDS carte NO : 00-022-1086]

Le spectre de diffraction X sur poudre de l'oxyde de type spinelle $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ est représenté sur la figure suivante :

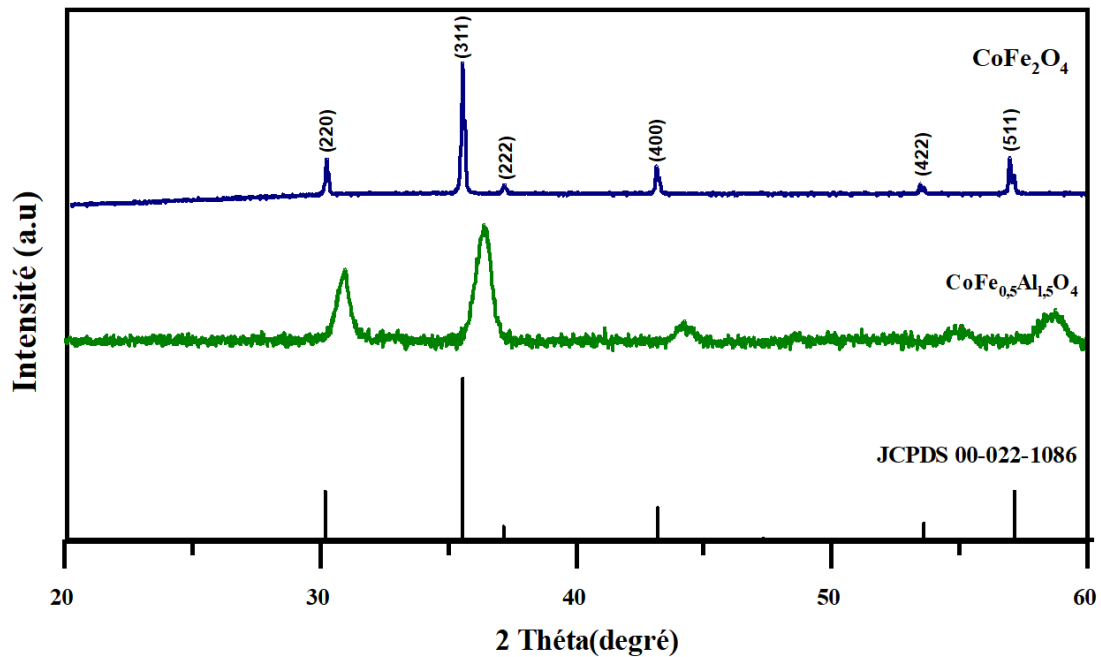


Figure III. 1 : Spectre de diffraction X sur poudre de l'oxyde $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$

La (Figure III.1) présent le spectre de diffraction des rayons X du matériau préparé par la méthode co-précipitation adoptent une symétrie cubique avec le groupe d'espace Fd-3m relatif à la structure de type spinelle. Aucun pic de diffraction secondaire n'a été détecté dans l'échantillon et aucune autre phase d'impureté n'a été identifiée, ce qui indique qu'un $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ de haute pureté est obtenu à partir de la température de calcination de 850°C .

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille fine des domaines diffractant de façon homogène à l'intérieur des grains. Les pics larges sont caractéristiques d'une taille de cristallite fine et une surface spécifique importante. La formule de Debye-Scherrer a été utilisée pour calculer la taille des nanoparticules cristallines D à partir de la largeur des diagrammes DRX en utilisant l'équation suivante.[61]

$$D = \frac{\lambda \cdot k}{\beta \cos \theta}$$

avec :

- D : est la taille moyenne des cristallites (nm).
- k : est la constante de Scherrer ($k=0.94$).
- β : FWHM, la largeur mi-hauteur de la raie diffractée d'angle 2θ (radian).
- θ : L'angle de diffraction ($^\circ$).
- λ : La longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 0.154060 \text{ nm}$).

Les résultats de DRX sont reportés dans le tableau (**Tableau III.1**):

Tableau III. 1: Paramètres structuraux de l'oxyde $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Oxyde	symétrie	Taille moyenne D(nm)	Paramètre de maille a (Å)	Volume (Å ³)
CoFe_2O_4	Cubique	46.7134	8.3792	587.301
$\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$	Cubique	28.566	8.1650	544.340

Dans le spectre de DRX (**Figure III. 1**), on observe un décalage entre les spectre de deux oxydes, qui est du a l'insertion de l'aluminium. Ce décalage est traduit par une variation des Paramètres entre les deux oxydes, le paramètre de maille a diminué de 8.3792 Å a une valeur de 8.1650Å. Cela est en raison de le rayon ionique de l'aluminium 0.54Å est plus inférieure que rayon ionique de fer 0.76 Å donc le volume de la maille va diminué comme présenté dans le (tableau III. 2) .

III.1.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FT-IR)

Les oxydes de type spinelle sont connus d'être sensibles à l'infra rouge dans l'intervalle 400-700 cm^{-1} où les bandes caractéristiques métal-oxygène apparaissent.

L'identification des spectres FTIR réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker (Infrarouge) dans un domaine de nombre d'onde allant de 480-2000 cm^{-1} . La spectroscopie FTIR permet de prévoir la présence des déférentes liaisons dans un cristal, le résultat d'analyse est représenté dans la Figure III.2)

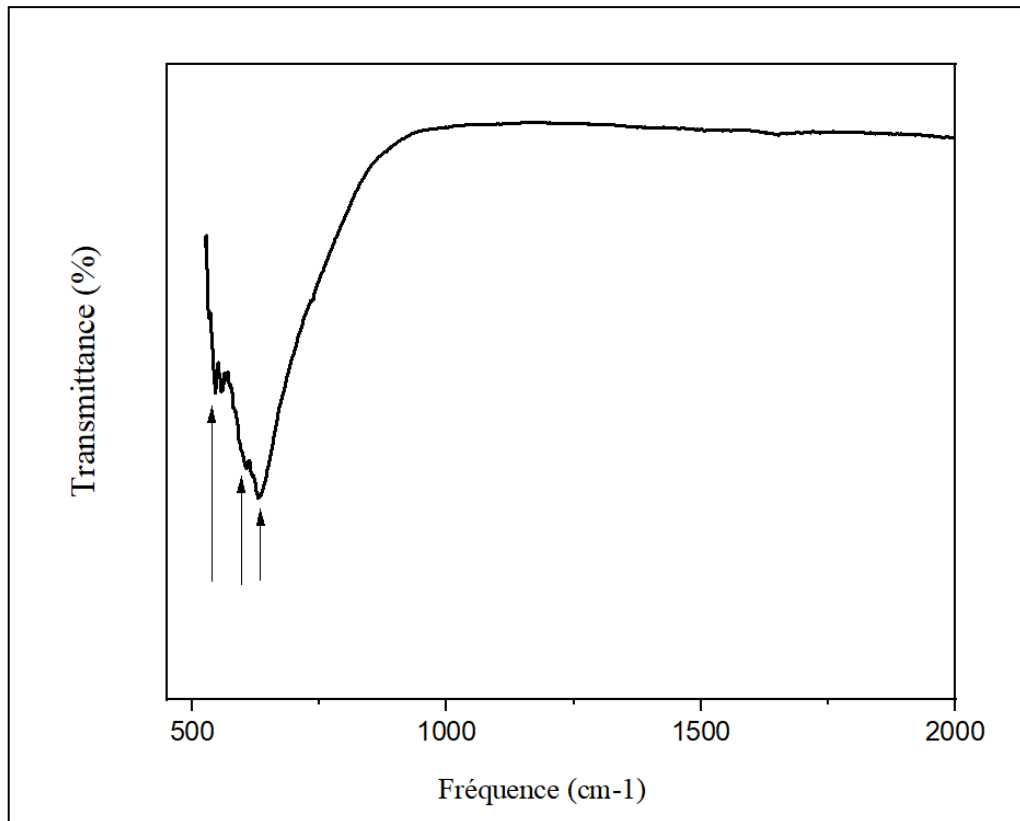


Figure III. 2 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du nanomatériau de $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$.

Dans les spectres FTIR des ferrites spinelles existe deux principaux pics d'absorption caractéristiques, qui sont liés à des vibrations intrinsèques des liaisons oxygène avec des cations métalliques sur les sites A et B [62, 63]. Les bandes d'absorption présentes en dessous de 1000 cm^{-1} sont dus aux vibrations d'étirement métal-oxygène.

Trois pics importants sont observés vers 545.778 , 603.15 , 634.96 cm^{-1} qui sont attribués respectivement à la vibrations d'étirement de la liaison $\text{Co}\leftrightarrow\text{O}$, $\text{Fe}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{Co}$ ce qui confirme la formation des nanoparticules spinelle $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$. Ces bandes correspondent aux vibrations d'étirement de groupes tétraédriques et octaédriques. [64, 65]

Il a été observé qu'avec l'addition d'aluminium dans la ferrite de cobalt, l'intensité des bandes augmente progressivement. Cette variation dans l'intensité est expliqués sur la base du changement de la distance métal-oxygène dans les complexe formé au niveau des cites octaédriques et tétraédriques, l'augmentation observé dans l'intensité de fréquence peut être liée à la masse atomique d'aluminium qui est inférieur à celle du fer

III.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

L'analyse 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.

La morphologie des échantillons $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ calcinée à $850\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4h est observée par microscopie électronique à balayage M.E.B (Fig. III.3) avec un agrandissement de 1500 fois.

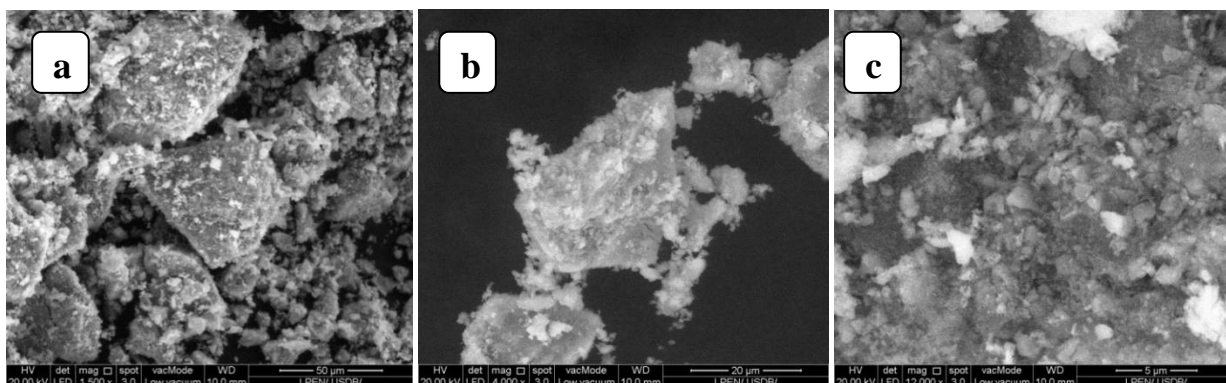


Figure III. 3 : Morphologie par MEB d'oxyde $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$.

La (Figure III.3) montre des micrographies de $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$, avec un différent grossissement de 1500X, 4000X et 12000X, L'image (b) à faible grossissement, il indique des distributions granulométriques homogènes, sans grandes sphères. De plus, SEM (a) et (c) montrent des particules comprises entre 5 et 50 μm et la présence de certains agglomérats. Indique de l'aluminium ajouté, en raison de la petite taille des particules.

Afin de confirmer la structure et les éléments constitutifs de l'échantillon, une analyse par l'E.D.X a été réalisée. Cette analyse nous donner la composition élémentaire de l'échantillons et fournit les pourcentage de chaque élément.

Les résultats de l'analyse sont présentés sur le (tableau III.2) et la(Figure III.4)

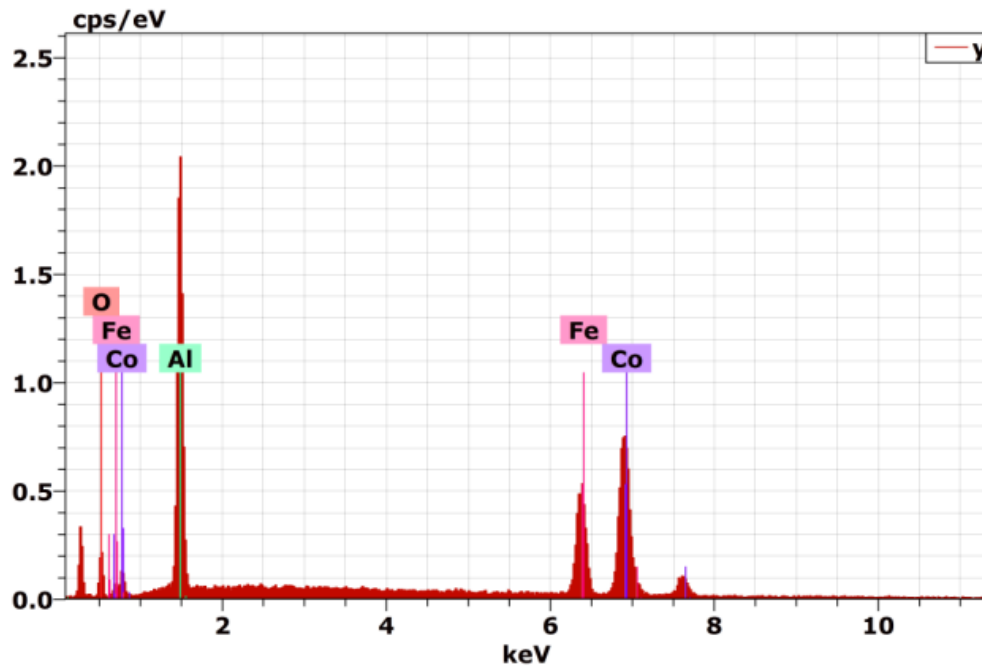


Figure III. 4 : Spectre de dispersion en énergie (EDX)

Tableau III. 3 : Pourcentage atomique (%) de chaque élément du composé $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ (Analyse élémentaire Spectre E.D.X)

Eléments	O	Co	Fe	Al	$\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$
Pourcentage atomique (%)	10.85	30.05	15.80	43.30	100

Le pourcentage total est donc de 100 %. au-dessus l'analyse nous confirme à 100% la structure de l'échantillon et ses éléments constitutifs.

III.1.4 Détermination optique de la largeur de la bande interdite (Gap)

Les propriétés optiques du $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ sont importantes en photocatalyse, elles sont déterminées à partir des spectres de réflectance diffuse .La largeur de la bande interdite (E_g) 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 le (Figure III.5):

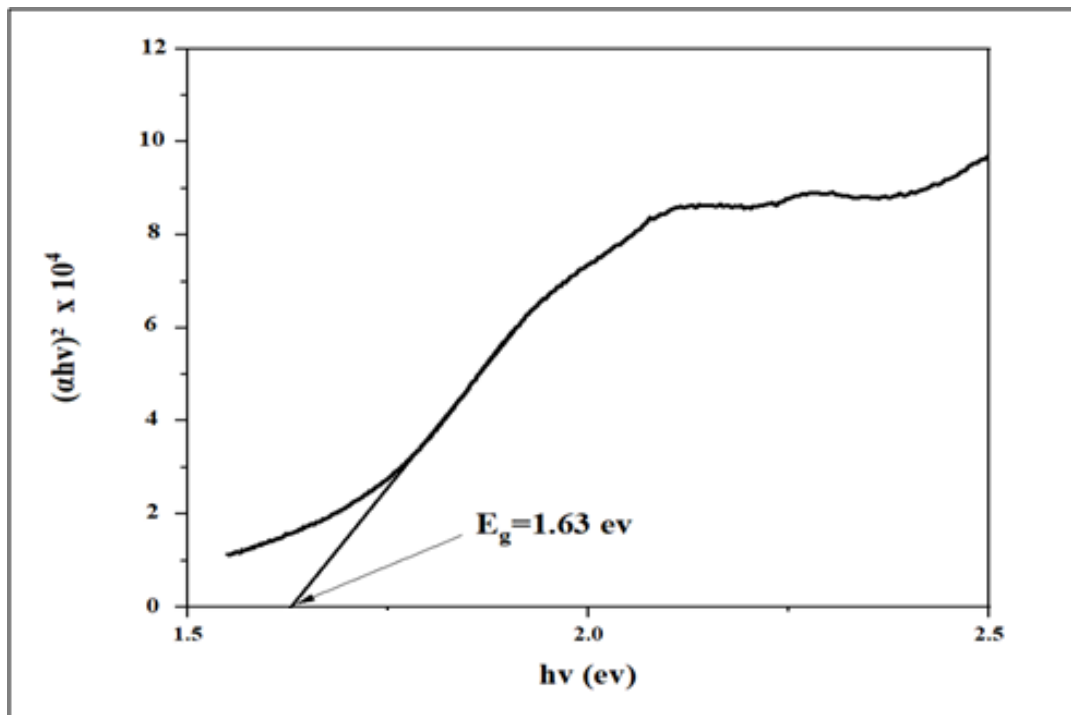


Figure III. 5 : Transition optique directe de l'oxyde $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$

Ce même tracé nous renseigne sur la nature de la transition optique, elle est directe pour $n = 2$ et indirecte pour $n = \frac{1}{2}$. Dans notre cas la transition est directe et la valeur de E_g est de 1,63eV en bonne accord avec la littérature[66] . On compare cela à la valeur du gap dans le spinelle CoFe_2O_4 , qui est de 1,46. En effet, plus la valeur du gap est élevée, plus la valeur du volume de la maille diminue et ceci est confirmé par le (tableau III. 1)

la valeur de la bande interdite qui est égale a 1.63eV permet au matériau $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ d'absorbé dans le domaine de la lumière visible.

III.2 Etude de l'activité photocatalytique de $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$

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

III.2.1 Photodégradation du Rouge Congo sur $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$

La photodégradation est suivie par la spectrophotométrie UV-Visible. Pour cela nous avons tout d'abord tracé le spectre d'adsorption UV-Visible du RC dans la région d'absorption entre 200nm et 800nm (figure III.6). Une longueur d'onde d'adsorption maximale de 497 nm a été choisie pour le processus de photodégradation du RC.

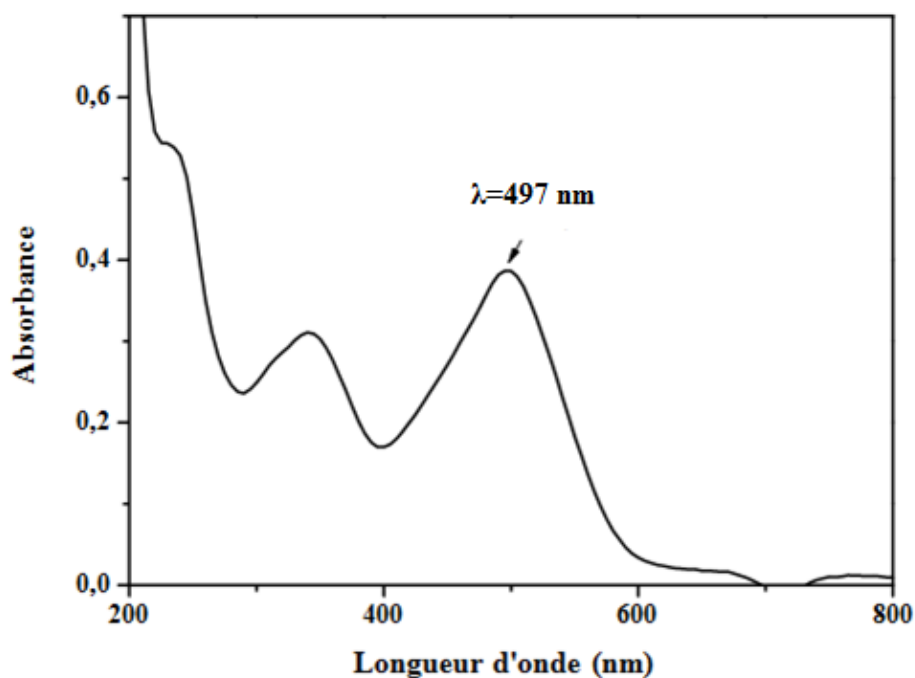


Figure III. 6 : Spectre d'absorption UV-Visible du RC en fonction de la longueur d'onde.

Les solutions de RC de différentes concentrations variant de 5 à 20 ppm, sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde 497 nm. La figure III.8 représente l'absorbance en fonction de la concentration du RC, ou la loi de Beer-Lambert et bien vérifiée selon la linéarité de la droite (ou la constante k moyenne vaut 0,048) ainsi que le bon facteur de corrélation $r^2=0.9985$

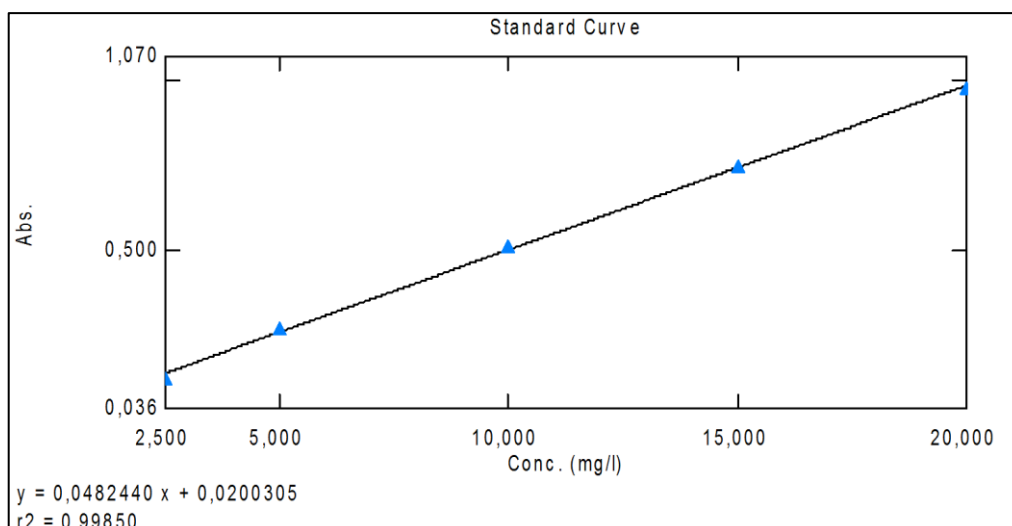


Figure III. 7 : Courbe d'étalonnage du RC.

En présence du catalyseur $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ et de lumière visible une dégradation du rouge congo est effectuée (figure III.8)

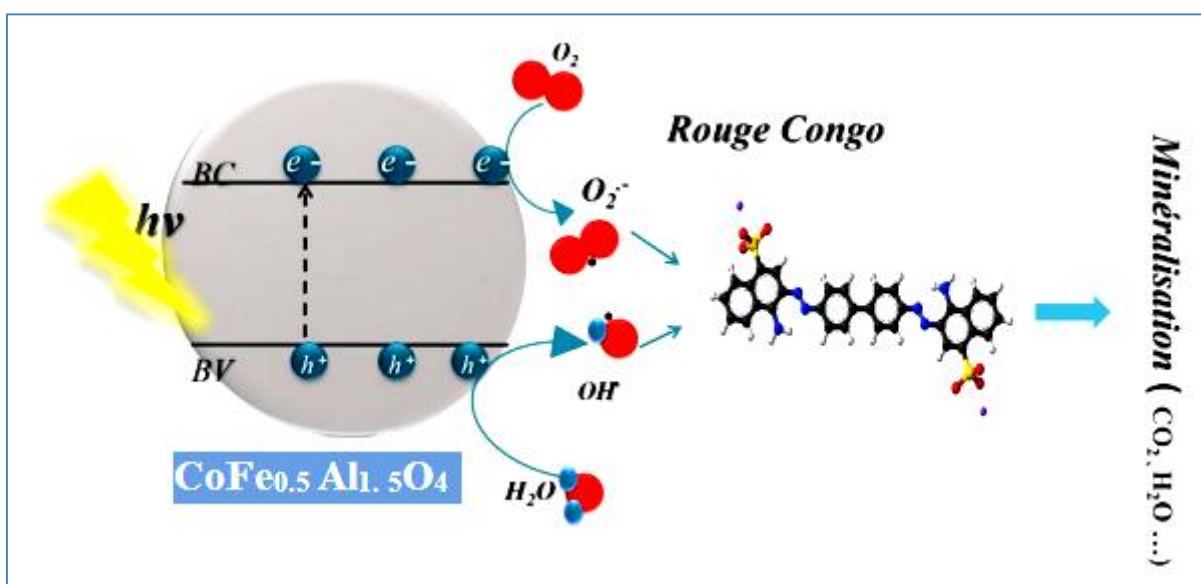


Figure III. 8: Principe de la photodégradation du RC sur nanostructure $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$

Lorsque le catalyseur semiconducteur est exposé à une radiation lumineuse avec une valeur $h\nu \geq E_g$, les paires électrons/trous (e^-/h^+) sont séparées par un champ électrique de jonction. Les électrons et les trous générés sont responsables de la formation d'espèces actives fondamentales dans la photodégradation de colorants. Les électrons photoexcités à la bande de conduction réagissent avec l'oxygène adsorbé dans le milieu pour former les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ tandis que les trous présents dans la bande de valence réagissent avec l'eau pour former les radicaux OH^{\bullet} . Ces espèces produites sont très actives et en présence de colorant conduisent à

la dégradation de ce dernier. Le mécanisme de photodégradation que nous proposons peut être représenté par les équations suivantes.

- $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4 + h\nu \rightarrow e^- (\text{BC}) + h^+ (\text{BV})$
- $e^- (\text{BC}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$
- $h^+ (\text{BV}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^{\bullet}$
- $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{OH}^{\bullet} + \text{RC} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

III.2.1.1 Effet de la substitution sur la photodégradation de RC

Dans cette partie nous allons étudier l'effet de doppage de Fe par Al dans la structure $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ sur la dégradation photocatalytique de RC, pour cela les tests photocatalytiques en était effectué a une concentration initiale de 10ppm, pH=7, avec une masse de catalyseur de 60mg, en variant le pourcentage de dopant. avec (x=0, x=0.5, x=1, x=1.5)

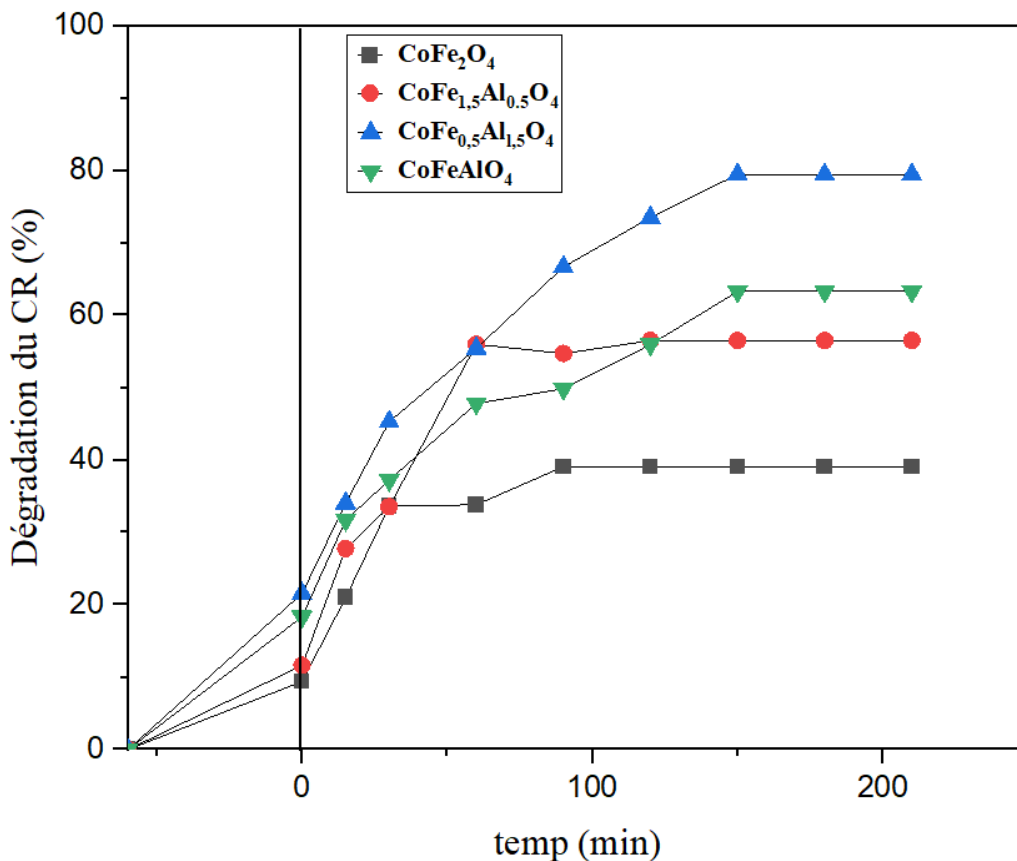


Figure III. 9 : Dégradation du rouge congo avec à différentes quantite d'aluminium ajoutée en fonction du temps (catalyseur 60mg, pH 7, T=25°C °C₀+10ppm). avec (x=0 , x=0.5 , x=1, x=1.5)

La (Figure III.10) montre que les quartes matériaux présentent une activité photocatalytique. En revanche, il est bien illustré que la substitution a un impact très important sur la photodégradation du colorant. Cette dernière augmente avec l'augmentation du substituant.

L'ajout de l'aluminium à des quantités croissantes à améliorer l'efficacité de la photo dégradation, et le meilleur rendement est obtenu pour le matériau $\text{CoFe}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_4$ de 80%. Ce phénomène s'explique, par le faite quand substitués le matériau CoFe_2O_4 par l'aluminium, la bande interdite augmente par conséquent la recombinaison des électrons trous diminue et la formation des radicaux $\text{O}_2^\bullet, \text{OH}^\bullet$ est favorisé est par la suite le phénomène de la photo dégradation s'améliorer.

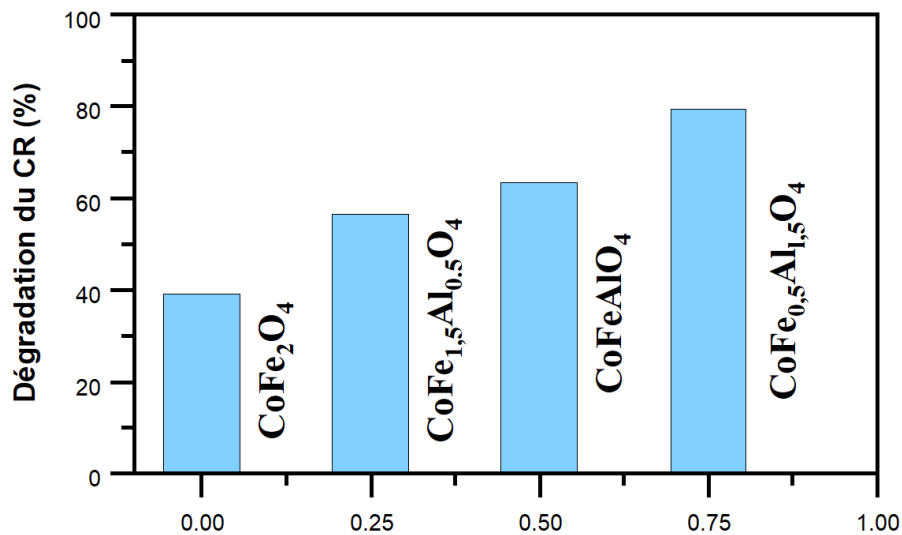


Figure III. 11 : Histogramme de Cinétique de dégradation des quatre catalyseurs.

III.2.1.2 Effet de la source de lumière sur la photodégradation du RC

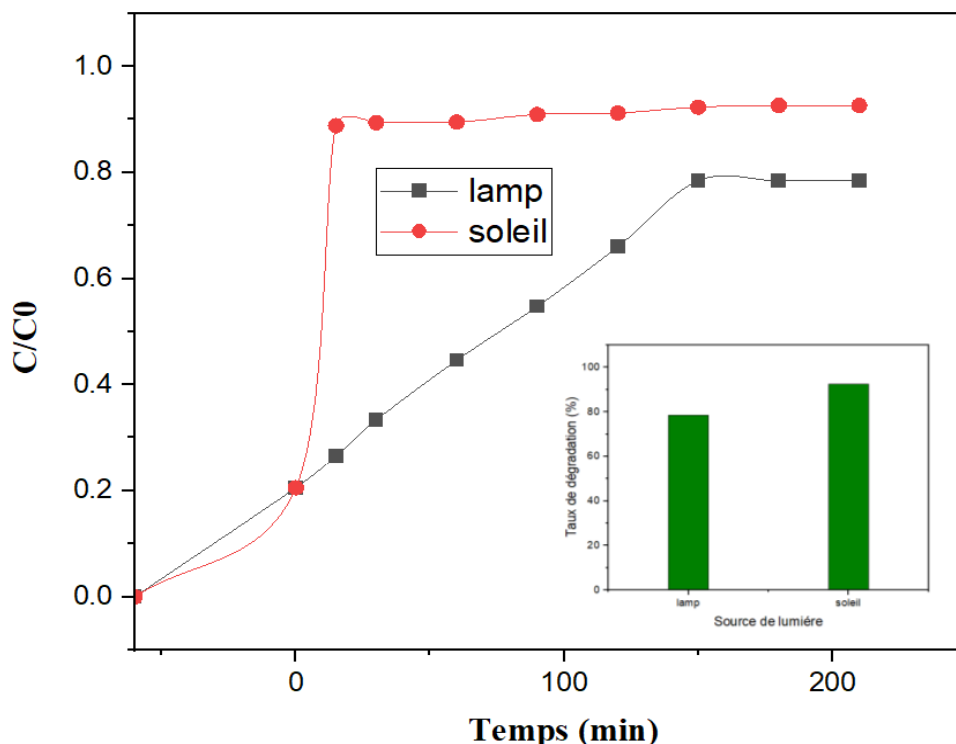


Figure III. 12: Effet de dégradation de RC sous l'irradiation visible et solaire, conditions, (pH=7, m=60mg [Colorant] 0= 10 mg/L, T=25C°). Insert: taux de dégradation à différentes sources de lumière

Sous l'irradiation visible et solaire, pH=7, [RC] 10ppm. et masse = 60mg , (Figure III. 13) montrent que la réaction sous irradiation de solaire est plus rapide que celle avec l'irradiation visible. En effet, un taux d'élimination de (99% solaire) est obtenu après 30 min sous l'irradiation de solaire, alors que sous la lampe ce taux n'est que de (80%) après 150min . Ceci est probablement dû à la photoactivité de $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ qui est plus intense dans de solaire que dans le visible, car le rayonnement solaire est 3 fois plus puissant que cels de la lampe visible.

Ceci est dû à l'importance du rôle de l'effet du flux lumineux dans le processus de photodégradation catalytique. En effet, Plusieurs auteurs ont montré que pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = kI$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = k I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires

électron-trou[67, 68]. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0,0}$) [Figure III.12]

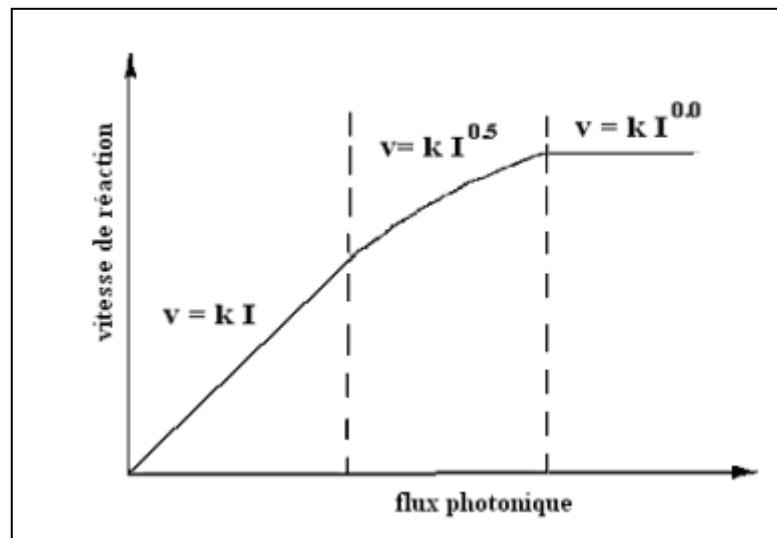


Figure III. 14 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [67]

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Au cours de ce travail, nous sommes intéressés à l'élaboration des nanoparticules de ferrites de cobalt dopé par l'aluminium $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, par la méthode co-précipitation et son application à la dépollution d'effluents industriels à savoir le colorant RC textile.

Le matériau $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ qui a donné un meilleur rendement photocatalytique a été caractérisées par différents techniques : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage et la réflectance diffuse.

La diffraction des rayons x révèle la présence de la phase spinelle pur, sans aucune phase secondaire la structure cristalline étant cubique avec un paramètre de maille a de 8.1650 Å. La taille moyenne des cristallites a été déterminée et trouvée de l'ordre de 28.566 nm.

- Les paramètres de maille de ferrite d'aluminium-cobalt $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ sont légèrement inférieurs à celui de cobalt ferrite CoFe_2O_4 . Cela est en raison de la substitution de l'ion de fer dont le rayon ionique est 0.76 Å par un ion de rayon ionique plus petit qui est l'aluminium 0.54 Å
- Les spectres infrarouges (IR) relative à l'oxyde $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$, montrent l'existence des trois pics principaux d'absorption caractéristiques des ferrites, la première bande d'absorption ν_1 vers 545.778, cm^{-1} vibrations de la liaison $\text{Co}\leftrightarrow\text{O}$ et la deuxième bande ν_2 vers 603.15 cm^{-1} vibrations de la liaison $\text{Fe}-\text{O}$ et troisième bande vers de 634.96 cm^{-1} de $\text{Al}-\text{O}-\text{Co}$.

Il est observé qu'avec l'addition d'aluminium dans le ferrite de cobalt, l'intensité des bandes augmente progressivement

- La morphologie du composé synthétisé est visualisée par la microscopie électronique à balayage montre que la poudre obtenue est agglomérée et les particules ont une forme sphériques et une taille de l'ordre des nanoparticules.

La réflectance diffuse a montré que la bande interdite optique mesurée est de 1,63 eV, donc le composé élaboré de l'oxyde $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ est un semi-conducteur. et ce qui lui confère la capacité d'absorber la lumière dans le domaine visible.

❖ Pour évaluer l'activité photocatalytique du catalyseur $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, des expériences de dégradation du rouge congo ont été réalisées sous irradiation visible. Les résultats obtenus lors de cette étude sont les suivants :

✓ Un taux de dégradation de 80 % a été trouvé après une période d'irradiation de 150 minutes pour le Spinnelle $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ (10 ppm de RC par 60 mg/L de catalyseur), par rapport aux autres oxydes .Cela est dû à l'effet de dopage de l'aluminium sur la photodegradation de polluant de RC

✓ Un taux de dégradation de 100 % a été observé après une exposition de 30 minutes à une source d'énergie solaire, contre 80 % pour l'énergie artificielle

Les résultats obtenus à partir du matériau $\text{CoFe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ démontrent l'encouragement à utiliser l'énergie solaire comme source d'irradiation pour l'activité photocatalytique.

Dans l'avenir proche, cet oxyde pourrait être utilisé pour le traitement des eaux polluées par les nitrates issus des engrais agricoles, ainsi que pour la dégradation photocatalytiques des produits pharmaceutiqueslargement utilisés en Algérie et aussi la production de l'hydrogène comme énergie propre de l'avenir.

REFERENCE

1. Bouchaala, L., N. Charchar, and A. Gherib, *Ressources hydriques: traitement et réutilisation des eaux usées en Algérie*. Algerian journal of arid environment, 2017. 7(1): p. 84-95.
2. Boudermine, H.R., et al., *Etude de l'élimination de polluants organiques par les procédés d'adsorption et la photocatalyse solaire*, 2020, Université de Jijel.
3. Sadki, H. and K.Z.M. Saidi, *Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution)*. Environ. Sci, 2014. 5(S1): p. 2060-2065.
4. KEBAILI, M., *Elimination d'un colorant cationique éthyle violet par adsorption sur un matériau forestier traité par acide chlorhydrique*, 2015.
5. Zineb, B., *Etude de la photo-réduction d'un métal lourd sous la lumière visible et solaire par un nouveau semi-conducteur*.
6. Weiss-Hortala, E., *Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore: Application à la dépollution d'effluents aqueux*, 2006, Université Paul Sabatier-Toulouse III.
7. ZAHRA, M. and O.M. KARIMA, *utilisation d'une algue rouge pour le traitement des effluents*.
8. Vigil, K.M., *Clean water*. As Introduction to Water Quality and Water Pollution Control, 2003.
9. Abbar, B., *Influence de la physico-chimie des eaux de ruissellement sur la vulnérabilité des ouvrages de rétention*, 2018, Normandie Université.
10. Ahmed, M., *Education à la santé environnementale: Les conditions d'une émergence et la nécessité d'une éducation*. Environmental health education: Conditions of emergence and the need for education. Revue des recherches éducatives et didactique, 2022. 11(03): p. 531-546.
11. KADJA, M., et al., *PREPARATION ET CARACTERISATION D'UN CHARBON ACTIF A BASE D'UN DECHET AGRICOLE*.
12. GUENFOUD, F. and M. MOKHTARI, *DEGRADATION PHOTOLYTIQUE ET PHOTOCATALYTIQUE DU VERT MALACHITE*.

13. JEBLI, A.A. and F. ADDI, *limination des colorants organiques par une réaction d'oxydation avancée basée sur les nanoparticules de la magnétite (Fe₃O₄)*, 2020, université ibn khaldoun-tiaret.
14. HOSNI, A. and H.A.A.E. NEGGAZ, *Adsorption des composants organique sur des substances naturelles Des argiles de Tissemsilt*, 2022.
15. Preat, J., *THESIS/THÈSE*. mars, 2008. 2008.
16. Chebli, D., *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*, 2018.
17. Oussama, K., *Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines*.
18. CHIMIE, D.D.M.E., *Etude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants*.
19. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, 2008, Université de Marne la Vallée.
20. Boudjerda, N., et al., *Evaluation des risques toxiques des colorants alimentataires: étude bibliographique*, 2020, Université de Jijel.
21. Arar, S. and A. Hazourli, *Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux*. 2016.
22. Ibn, A., *M me ZIANE Samira*, 2015, Université de Mostaganem.
23. BERHOUM, D., M. DJAAFRI, and S. KALLOUM, *Optimisation des paramètres de l'élimination du rouge congo de l'eau par un biomatériau*, 2021, Université Ahmed DRAIA-Adrar.
24. Perez, T., et al., *Efficient removal of lead ions from water by magnetic nanosorbents based on manganese ferrite nanoparticles capped with thin layers of modified biopolymers*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. 7(1): p. 102892.
25. Bouziane, N. and A. Zertal, *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre*. 2007.
26. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. nature, 1972. 238(5358): p. 37-38.
27. Hoffmann, M.R., et al., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chemical reviews, 1995. 95(1): p. 69-96.
28. Far, H., *synthèse et caractérisation des oxydes applicationen photocatalyse*, 2023.

29. MEDJILI, C., *Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de polymères conducteurs et des métaux de transition pour la dégradation des polluants organiques*, 2024, Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie.
30. Malato, S., et al., *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. 37(1): p. 1-15.
31. Chergui–Bouafia, S. and R. Alloune, *Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications*. Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen, 2007: p. 163-170.
32. Li, Y.-M., S.M. Sze, and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. 2018.
33. GEBRE, T.D., *EFFECT OF TEMPERATURE ON MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CADMIUM SELENIDE (CdSe) THIN FILMS DEPOSITED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD*, 2017.
34. Zarzycki, P., et al., *Theory, experiment and computer simulation of the electrostatic potential at crystal/electrolyte interfaces*. Croatica chemica acta, 2010. 83(4): p. 457-474.
35. Guin, D., B. Baruwati, and S.V. Manorama, *A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe₂O₄ (A= Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 242(1-2): p. 26-31.
36. Peter, Y. and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties* 2010: Springer Science & Business Media.
37. Streetman, B.G. and S. Banerjee, *Solid state electronic devices*. Vol. 4. 2000: Prentice hall New Jersey.
38. El-Hilo, M., A. Dakhel, and A. Ali-Mohamed, *Room temperature ferromagnetism in nanocrystalline Ni-doped ZnO synthesized by co-precipitation*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. 321(14): p. 2279-2283.
39. Tawara, T., I. Suemune, and H. Kumano, *Strong coupling of CdS quantum dots to confined photonic modes in ZnSe-based microcavities*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2002. 13(2-4): p. 403-407.
40. Lelievre, J., *Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type (A, A')(B) O₃ et (A, A')(B, B') O₃*, 2017, Université de Limoges.
41. SAADI, S., *Elaboration et Caractérisation des Films Minces d'Oxyde Spinelles MgCr₂O₄ non Dopé et Dopés Ti en Utilisant la Technique Dip-coating*, 2020, université ibn khaldoun-tiaret.

42. Filali, H. and A. Karaali, *Elaboration et caractérisation de l'aluminat de Zinc nanocristallin (pur et dopé) synthétisé par la méthode Sol-Gel*, 2022, Université Frères Mentouri-Constantine 1.
43. Rao, C.N.R. and J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry* 1997: Cambridge University Press.
44. Pileni, M.P., *Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals*. *Advanced Functional Materials*, 2001. 11(5): p. 323-336.
45. Hashemzahi, M., N. Saghatoleslami, and H. Nayebzadeh, *A study on the structure and catalytic performance of $Zn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction*. *Comptes Rendus Chimie*, 2016. 19(8): p. 955-962.
46. Rezlescu, N. and E. Rezlescu, *Dielectric properties of copper containing ferrites*. *physica status solidi (a)*, 1974. 23(2): p. 575-582.
47. Frajer, G., *Synthèses, mise en forme et étude des propriétés magnétiques de ferrites ($NiZnCuCo$) Fe_2O_4 en fréquence*, 2018, Université Grenoble Alpes.
48. Ajroudi, L., *Ferrites de cobalt nanostructurés; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques*, 2011, Université de Toulon; Université de Tunis. Faculté des sciences de Tunis.
49. Omari, E., *Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques $LaFe_{1-x}M_xO_3$ ($M: Cu, Zn, Co$)*, 2021, Université de mohamed kheider biskra.
50. Bouledjoudja, S. and F.E. Meriche, *Caractérisation structurale et optique de l'oxyde $ZnAl_2O_4$ préparé par voie Sol-gel*, 2022, université de jijel.
51. Lemlikchi, W., *Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procedes d'oxydation et de co-precipitation*, 2012, Universite Mouloud Mammeri.
52. Benchakar, M., *Synthèse et caractérisation de nouveaux composés bidimensionnels, les MXènes, pour le stockage et la conversion de l'énergie*, 2020, Université de Poitiers.
53. KHELLAF, F., D. BOUNAIRA, and K. Ammar, *Elaboration, caractérisation des spinelles $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) et utilisation comme catalyseurs dans la réaction de Biginelli*, 2023, Université de jijel.
54. Kittel, C., et al., *Physique de l'état solide* 1993: Dunod.
55. Boukedjouta, I., M. Aliouane, and A.E. Saoudeh, *Elaboration et caractérisation d'une cathode de type spinelle dope par Zn*, 2023, Université de Jijel.
56. harizi Sohaib, M. and M. chitroub Mohammed, *Projet fin d'étude*.

57. Vargas, W.E. and G.A. Niklasson, *Applicability conditions of the Kubelka–Munk theory*. Applied optics, 1997. 36(22): p. 5580-5586.
58. Mohammadjoo, M., et al., *Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticle with wide band gap energy prepared via thermochemical processing*. Nanosci. Nanotechnol. Int. J, 2014. 4(1): p. 6-9.
59. SANGARE, K., *SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES DE CUGAS2 DE TYPE N POUR LA PHOTOÉLECTROLYSE DE L'EAU*. 2020.
60. el Salah Benlatreche, M., *Techniques de Caractérisation des Composants électroniques*.
61. Halim, W., *Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO₂: M (M= Pd, Ag, Cu, Ni...): caractérisation et applications en photocatalyse*, 2021, Le Mans Université; Université Hassan II (Casablanca, Maroc).
62. Shaikh, A., et al., *Infrared spectral studies of Zn-substituted Li–Mg ferrites*. Materials Letters, 2000. 44(3-4): p. 192-196.
63. Abbas, M., et al., *Synthesis of high magnetization hydrophilic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in single reaction—surfactantless polyol process*. Ceramics International, 2013. 39(7): p. 7605-7611.
64. Kimura, T., et al., *Magnetic control of ferroelectric polarization*. nature, 2003. 426(6962): p. 55-58.
65. Lottermoser, T., et al., *Magnetic phase control by an electric field*. nature, 2004. 430(6999): p. 541-544.
66. Sayoud, H., I. Boudebah, and H.E. Lahmar, *Elaboration de matériaux composites en objet de traitement de la pollution des eaux par photo-catalyse*, 2021, université de jijel.
67. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis today, 1999. 53(1): p. 115-129.
68. Ollis, D.F., E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Photocatalyzed destruction of water contaminants*. Environmental science & technology, 1991. 25(9): p. 1522-1529.