

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

MÉMOIRE DE MASTER

Département de Chimie

Spécialité : Chimie Analytique



**Étude photocatalytique d'un nanomatériau
à base de cobalt**

Présenté par

YAHIA Rania

Devant le jury composé de :

Mme S.BRAHIMI	Maitre de Conférences B	U.S.D. Blida 1	Présidente
Mme S.OUKIL	Maitre de Conférences B	U.S.D. Blida 1	Examinatrice
Mme A.KEZZIM	Maitre de Conférences B	U.S.D. Blida 1	Promotrice

Blida, 27 Juin 2024

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie de tout mon cœur mon Dieu Allah pour m'avoir donné la chance de vivre ce jour là, de m'avoir donné le courage et la patience suffisante pour accomplir cette tâche avec un maximum d'effort et d'amour.

En deuxième lieu, je remercie la personne qui ne m'a jamais abandonné même lorsque la vie est devenue sombre, elle était comme la cire qui a éclairé mon chemin. Cette personne c'est moi-même qui m'aimais et je l'aimais malgré toutes les contradictions qui nous unissaient.

En troisième lieu, je remercie aussi chacun de : Laboratoire de chimie (Pavillon 5), Laboratoire physique fondamentale et appliquée FUNDAPL (pavillon 8), Laboratoire de chimie des substances naturelles et biomolécules ainsi que le laboratoire de physique LACICOM (pavillon 13) situés à l'université de Saad Dahlab de Blida 01 pour leurs précieuse aide et patience.

En quatrième lieu, je remercie profondément ma promotrice madame A.Kezzim qui a sacrifié son précieux temps et ses efforts pour m'aider, guider et conseiller pendant toute la durée de la partie pratique ainsi que pour la rédaction de ce projet de fin d'étude.

À la fin, je tiens aussi à remercier les deux membres de jury madame S.Brahimi et madame S.Oukil qui ont acceptées d'assister a ma soutenance et de corriger ce mémoire.

DÉDICACES

Je dédie ce travail à toutes les personnes qui ont contribué à son succès, et j'espère que Dieu vous protégera, éliminera vos soucis et vous honorera du bonheur que vous désirez.

Tout d'abord, je voudrais remercier ma mère bien-aimée de toujours prendre soin des affaires de la maison et de bien veiller sur nos soins.

Deuxièmement, je voudrais remercier ma chère sœur d'être un soutien constant pour ma mère et d'avoir partagée la responsabilité avec ma mère, et je suis fier d'elle pour être une personne de réussite.

Troisièmement, à mon frère et à sa famille, en particulier la petite charmante fille Cherine, que j'aime beaucoup du fond de mon cœur, que dieu lui donne une vie plein d'aventure et de réussite.

Quatrièmement, à Riham, Manal, Samra, Basma, Sarah et à toutes les personnes qui m'ont aidé à mener à bien ce projet.

Aussi, je tien à remercier madame Y.Daghbouche de m'avoir bien conseillée et aidée l'année passée, je la remercie pour avoir s'inquiété sur moi et de bien m'orienter pour arriver à ce jour là.

Enfin, je dédie ce mémoire à mon père décédé (رحمه الله), qui m'a appris à sourire et à affronter la vie avec simplicité. Je le remercie de m'avoir créé des souvenirs inoubliables et d'avoir fait de moi un soutien. Je souhaite qu'il soit toujours fier de moi.

RÉSUMÉ

Le travail consiste en la synthèse d'un matériau semi-conducteur CoAl_2O_4 par la méthode co-précipitation caractérisé par différentes techniques tel que l'analyse aux diffraction des rayons X qui révèle l'existence de la structure type spinelle avec une symétrie cubique, 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, Al–O et Al–O–Co, l'analyse morphologique par le microscope électronique à balayage a confirmé l'aspect granulaire sphérique de la poudre obtenue ainsi que la réflectance diffuse qui a donné une énergie du gap égale a 1,88 eV, confirmant le caractère semi-conducteur. Après la caractérisation, ce matériau a été utilise pour la dégradation photocatalytique du colorant textile rouge congo en variant plusieurs paramètres : pH, concentration initiale du polluant (RC), masse du catalyseur et l'intensité de flux lumineux. L'oxyde a montré un meilleur taux de dégradation photocatalytique qui est égale à 99,90% en milieu neutre sous l'irradiation solaire.

Mots clés : Semi-conducteur, spinelle CoAl_2O_4 , co-précipitation, photocatalyseur, photodégradation.

ملخص

هذا العمل يتكون من تحضير مادة شبه موصلية CoAl_2O_4 بطريقة الترسيب المشترك، والتي تم توصيفها باستخدام تقنيات مختلفة مثل تحليل حيود الأشعة السينية والذي كشف عن وجود بنية نوع السبيل ذات تناظر مكعب، وأظهر طيف الأشعة تحت الحمراء وجود ذروات مركزة بين 500 و 700 سم^{-1} تقابل أشرطة الاهتزاز الخاصة بالروابط Co-O و Al-O و Al-O-Co ، كما أكد التحليل المورفولوجي باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح على الشكل الحبيبي الكروي للمسحوق المتحصل عليه، بالإضافة إلى انعكاس الضوء المنتشر الذي أعطى طاقة فجوة تساوي 1.88 إلكترون فولت، مما يؤكد الطبيعة شبه الموصلية لهذه المادة. بعد التوصيف، تم استخدام هذه المادة في التحلل الضوئي الحفزي لصبغة النسيج الأحمر الكونغو من خلال تغيير عدة معايير: الرقم الهيدروجيني، التركيز الأولي للملوث (RC)، كتلة المحفز وشدة التدفق الضوئي. وأظهر هذا الأكسيد أفضل معدل للتحلل الضوئي الحفزي والذي يساوي 99.90% في الوسط المحايد تحت الإشعاع الشمسي.

الكلمات المفتاحية: شبه موصل، سبيل CoAl_2O_4 ، الترسيب المشترك، محفز ضوئي، التحلل الضوئي.

ABSTRACT

The work consists in the synthesis of a semiconductor material CoAl_2O_4 by the co-precipitation method, characterized by different techniques such as X-ray diffraction analysis which reveals the existence of the spinel-type structure with cubic symmetry, the infrared spectrum showed the presence of peaks centered between 500 and 700 cm^{-1} corresponding to the vibration bands characterizing the Co–O, Al–O and Al–O–Co bonds, the morphological analysis by scanning electron microscopy confirmed the spherical granular aspect of the obtained powder as well as the diffuse reflectance which gave a gap energy equal to 1.88 eV , confirming the semiconductor character. After characterization, this material was used for the photocatalytic degradation of the textile dye Congo red by varying several parameters: pH, initial pollutant (CR) concentration, catalyst mass and light flux intensity. The oxide showed a better photocatalytic degradation rate which is equal to 99.90% in a neutral medium under solar irradiation.

Keywords: Semiconductor, CoAl_2O_4 spinel, co-precipitation, photocatalyst, photodegradation

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

Chapitre I : DONNÉE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- Les colorants.....	3
I.1.1- Généralités.....	3
I.1.2- Classification des colorants.....	4
I.1.2.1- Classification chimique.....	4
I.1.2.2- Classification tinctoriale.....	6
I.1.3- Toxicité des colorants synthétiques.....	7
I.1.4- Colorant étudié : rouge congo.....	7
I.1.4.1 - Historique.....	7
I.1.4.2- Définition.....	8
I.1.4.3- Structure.....	8
I.1.4.4- Les Propriétés physico-chimiques du rouge congo.....	9
I.1.4.5- Toxicité.....	9
I.2- Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	9
I.2.1- Historique.....	9
I.2.2- Définition.....	10
I.2.3- Radicaux hydroxyles.....	10
I.2.3.1- Généralités.....	10
I.2.3.2- Réactivité des radicaux hydroxyles.....	11
I.2.4- La classification des procédés d'oxydation avancée.....	12
I.2.5- Choix d'un POA.....	16
I.2.6- Avantages et inconvénients du processus d'oxydation avancé (POA).....	16

I.3- La photocatalyse hétérogène.....	17
I.3.1- Définition.....	17
I.3.2- Le principe de la photocatalyse hétérogène.....	17
I.3.3- Paramètres influençant le processus photocatalytique.....	18
I.3.3.1- La température.....	18
I.3.3.2- Le pH.....	19
I.3.3.3- La masse de photocatalyseur.....	19
I.3.3.4- La concentration initiale du polluant.....	19
I.3.3.5- Le flux lumineux.....	20
I.3.4- Les avantages et les inconvénients de processus photocatalytique.....	20
I.3.5- Domaines d'application de la photocatalyse.....	21
I.4- Adsorption.....	22
I.4.1- L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	22
I.4.2- L'adsorption physique (ou physisorption).....	22
I.5- Semi conducteur.....	23
I.5.1- Généralité.....	23
I.5.2- Classification et type de semi-conducteurs.....	24
I.5.2.1- Semi-conducteur intrinsèque.....	24
I.5.2.2- Semi-conducteur extrinsèque de type N et P.....	24
I.5.3- Utilisation des semi-conducteurs.....	26
I.5.4- Bande d'énergie.....	26
I.5.5- Notion de gap direct et indirect.....	27
I.6- La structure spinelle AB_2O_4	28
I.6.1- Définition.....	28

I.6.2- Le type des spinelles.....	29
I.6.2.1- Spinelles directs.....	29
I.6.2.2- Spinelles inverses.....	29
I.6.2.3- Spinelles mixtes ou intermédiaires.....	29
I.7- Méthodes de synthèse.....	30
I.7.1- Synthèse par voie sèche.....	30
I.7.2- Synthèse par voie humide.....	30
I.7.2.1- Méthode Sol-gel.....	31
I.7.2.2- Méthode hydrothermale.....	31
I.7.2.3- Méthode co-précipitation.....	32
I.7.2.3.1- Définition.....	32
I.7.2.3.2- Les étapes de la co-précipitation.....	33
I.7.2.3.3- Les avantages et les inconvénients.....	34

Chapitre II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1-Réactifs chimiques utilisés.....	35
II.2- Synthèse d'oxyde CoAl_2O_4 par co-précipitation.....	35
II.3- Techniques de caractérisation utilisée.....	36
II.3.1- Diffraction des rayons X (DRX).....	37
II.3.2- Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	39
II.3.3- Microscope électronique à balayage (MEB).....	40
II.3.4- Réflectance diffuse (R%).....	42
II.3.5- pH de point de charge nulle (pH_{pzc}).....	43
II.4- Photoactivité.....	43
II.5- Méthodes d'analyse : Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).....	46

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1- Caractérisation structurale de l'oxyde CoAl_2O_4	49
III.1.1- Diffraction des Rayons X.....	49
III.1.2- Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	50
III.1.3- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
III.1.4- Détermination optique de la largeur de la bande interdite (Gap).....	52
III.1.5- pH de point de charge nulle (pH_{pzc}).....	53
III.2- Etude de l'activité photocatalytique de CoAl_2O_4	54
III.2.1- Photodégradation du rouge congo sur CoAl_2O_4	54
III.2.2- Optimisation de différentes conditions de la photodégradation.....	56
III.2.2.1- Effet du pH sur la photodégradation de RC.....	56
III.2.2.2- Effet de la concentration de colorant RC sur la photodégradation.....	57
III.2.2.3- Effet de la masse du catalyseur sur la photodégradation du RC.....	58
III.2.2.4- Effet de flux lumineux sur la photodégradation du RC.....	60
Conclusion.....	61
Références bibliographiques.....	63
Annexes	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : DONNÉE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.....	4
Figure I.2 : (a) La structure chimique de rouge congo (RC: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) (b) le spectre d'absorption correspondant.....	8
Figure I.3 : Le principe de la photocatalyse hétérogène.....	18
Figure I.4 : Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de la réaction (A : masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif; D : température ; E : flux photonique).....	20
Figure I.5 : Domaines d'applications de la photocatalyse.....	21
Figure I.6 : Schéma de l'adsorption physique.....	22
Figure I.7 : Diagrammes de bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteur et un métal (conducteur).....	23
Figure I.8 : semi-conducteur extrinsèque type N.....	25
Figure I.9 : semi-conducteur extrinsèque type P.....	26
Figure I.10 : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs.....	27
Figure I.11 : (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect.....	27
Figure I.12 : AB_2O_4 spinelle.....	28
Figure I.13 : Structures représentant : (a) un spinelle normal ($MgAl_2O_4$), (b) un spinelle inverse ($NiFe_2O_4$) et (c) un spinelle mixte ou complexe ($CuAl_2O_4$).....	30
Figure I.14 : Schéma général du procédé sol-gel.....	31
Figure I.15 : Procédure de la synthèse hydrothermale.....	32
Figure I.16 : Les étapes générales de la méthode co-précipitation.....	34

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Figure II.1 : Description schématique du protocole de synthèse de CoAl_2O_4 par la méthode Co-précipitation.....	36
Figure II.2 : Diffraction des rayons X.....	37
Figure II.3 : Diffractomètre de type PANALYTICAL EMPYREAN.....	38
Figure II.4 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.....	39
Figure II.5 : Spectromètre (FTIR) de marque THERMO SCIENTIFIC type (Nicolet s10).....	40
Figure II.6 : Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière.....	41
Figure II.7 : Microscope électronique à balayage (MEB).....	41
Figure II.8 : Spectrophotomètre UV-Vis Agilent de type Cary 5000 UV VIS NIR.....	43
Figure II.9 : Protocole expérimental de la photodégradation.....	44
Figure II.10 : Principe de la photodégradation du RC par le catalyseur CoAl_2O_4	45
Figure II.11 : schéma du fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible.....	46
Figure II.12 : Spectrophotomètre UV-Vis de marque Agilent Cary 5000.....	48

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III.1 : Spectre de diffraction X sur poudre de l'oxyde CoAl_2O_4	49
Figure III .2 : Le spectre infrarouge FTIR de l'oxyde spinelle CoAl_2O_4	51
Figure III.3 : Morphologie par MEB d'oxyde CoAl_2O_4	51
Figure III.4 : Le spectre de la réflectance diffuse (R%) en fonction des longueurs d'onde.....	52
Figure III.5 : Transition optique directe de l'oxyde CoAl_2O_4	53
Figure III.6 : La variation de ΔpH en fonction de pH_i	54
Figure III.7 : Spectre d'absorption UV-Visible du RC en fonction de la longueur d'onde.....	55

Figure III.8 : Courbe d'étalonnage du RC.....	55
Figure III.9 : Effet du pH sur la photodégradation du RC par le catalyseur CoAl_2O_4 ([RC]=10 ppm, Masse de CoAl_2O_4 = 50 mg, T= 25°C). Insert: Taux de dégradation en fonction du pH.....	56
Figure III.10 : Dégradation du rouge congo à différentes concentrations en fonction du temps (catalyseur 300 mg/L, pH 7, T=25°C). Insert: taux de dégradation à différentes concentrations du RC.....	57
Figure III.11 : Dégradation du rouge congo à différentes masses de catalyseur en fonction du temps ([RC]= 10 ppm, pH 7, T=25°C). Insert: taux de dégradation à différentes masses du CoAl_2O_4	58
Figure III.12 : Dégradation du rouge congo par différents source de lumière (flux lumineux) en fonction du temps ([RC]= 10 ppm, pH 7, masse de CoAl_2O_4 = 60 mg, T=25°C). Insert: taux de dégradation à différentes sources de lumière.....	60

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : DONNÉE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	4
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants synthétiques.....	5
Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants synthétiques.....	6
Tableau I.4 : Les propriétés physico-chimiques du rouge congo.....	9
Tableau I.5 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées.....	11
Tableau I.6 : Classification des procédés d'oxydation avancée non photochimique.....	12
Tableau I.7 : Classification des procédés d'oxydation avancée photochimique.....	13
Tableau I.8 : La faisabilité de l'application des procédés d'oxydation pour le traitement de l'eau en fonction des valeurs de demande chimique en oxygène (DCO).....	16
Tableau I.9 : Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	20
Tableau I.10 : Exemples de semi-conducteurs.....	24
Tableau I.11 : Les avantages et les inconvénients de la technique de co-précipitation.....	34

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Tableau II.1 : Tous les réactifs chimiques utilisés dans le laboratoire.....	35
--	----

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau III.1 : Paramètres structuraux de l'oxyde CoAl_2O_4	50
Tableau III.2 : Pourcentage atomique (%) de chaque élément du composé CoAl_2O_4	52
Tableau III.3 : Valeur de l'énergie du gap optique direct du composé CoAl_2O_4	53

LISTE DES ABREVIATIONS

RC : Rouge congo.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

DCO : Demande chimique en oxygène.

MO : Molécules organiques.

SC : semi-conducteur.

ρ : Résistivité.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

BI : Bande interdite.

E_g : Énergie de gap.

E_C : Le niveau le plus bas de la bande de conduction.

E_V : Le niveau le plus haut de la bande de valence.

n : nature de la transition.

h^+ : Trou.

e^- : Electron.

$CoAl_2O_4$ Bleu de cobalt

pH : Potentiel d'hydrogène.

PZC : Point de charge nul.

UV : Ultra-violet.

DRX : Diffraction des Rayons X.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB : Microscope électronique à balayage.

UV-Visible : Spectromètre UV-Visible.

λ : Longueur d'onde.

eV : électron volt.

ν : Fréquence.

h : Constante de Planck.

α : Coefficient d'absorption optique.

R : Réflectance diffuse.

C_0 : Concentration avant adsorption.

C : Concentration résiduel à chaque instant « t ».

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La pollution des eaux de surface n'est pas nouvelle, mais reste un problème d'actualité. En particulier, un problème émergent est la pollution croissante des eaux par des résidus de colorants rejetés par les industries textiles sans traitement, même à l'état de trace du fait qu'ils sont résistants à la biodégradation [1-3]. Les quantités rejetées dans le milieu naturel sont estimées à 20 % de la production mondiale [4].

Une réponse à ce problème est de mettre au point des méthodes de traitement des eaux permettant l'élimination de ces polluants dans les eaux usées avant leur rejet dans l'environnement. Parmi ces méthodes, il existe les procédés d'oxydation avancée (POA) et plus particulièrement, les traitements photocatalytiques à l'aide de nanomatériaux semi-conducteurs s'avèrent très prometteurs, ils sont également efficaces sur toutes sortes de contaminants de l'eau et de l'air (médicaments, bactéries, colorants...etc.) [5-7]. Ces techniques sont basées sur l'irradiation d'un oxyde semi-conducteur de type spinelle par un rayonnement lumineux approprié afin de former des paires électron/trou permettant la génération des radicaux libres avec un fort pouvoir oxydant [8, 9]. Dans ce travail notre attention s'est portée sur le spinelle CoAl_2O_4 en vue de son application à la photodégradation du colorant rouge congo en solution aqueuse.

Dans le premier chapitre nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble tous les notions importantes concernant les procédés d'oxydation avancée et plus précisément sur le processus de photocatalyse hétérogène, les colorants, les spinelles, ainsi que les semi-conducteurs.

Le deuxième chapitre permet de suivre l'optimisation progressive de catalyseurs CoAl_2O_4 synthétisé par la méthode de co-précipitation, dont le but d'étudier leurs propriétés électroniques, structurales et optiques à l'aide de différentes méthodes de caractérisation : la diffraction des rayons X, infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie UV-visible et le microscope électronique à balayage.

Le troisième chapitre est divisé en deux sections, une pour l'interprétation des principaux résultats expérimentaux obtenus concernant les propriétés structurales et optiques de notre matériau CoAl_2O_4 . Et la deuxième est consacrée pour l'étude de l'élimination photocatalytique du rouge congo sur ce matériau.

Enfin, 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.

DONNÉE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- Les colorants

I.1.1- Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm).

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, utilisée pour donner une couleur à un objet, d'où elle se compose d'une partie chromophore et d'une autre auxochrome qui lui confèrent ses propriétés colorantes. Une fois le colorant est en contact avec un matériau dans des conditions appropriées, il se fixera durablement sur ce dernier en lui donnant une certaine couleur.

Les colorants se composent d'un mélange de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques combinées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est ajouté à un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , ce qui entraîne une absorption de la molécule dans les grandes longueurs d'onde et donne par conséquent des couleurs plus foncées [10-13].

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 chromophores, la molécule colorante étant le chromogène (Figure I.1). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (Tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (Figure I.1) [14].

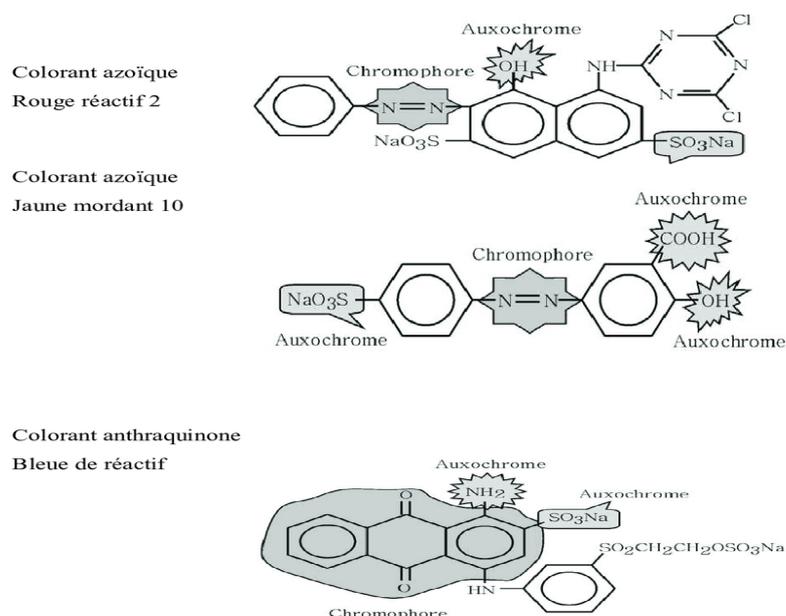


Figure I.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones [14].

Le tableau suivant (Tableau I.1) représente les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante :

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [15]

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.1.2- Classification des colorants

I.1.2.1- Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore (Tableau I.2) [16].

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants synthétiques [16]

Type de colorant	Description
Azoïques	Ces colorants sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est très résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène.
Triphénylméthanés	Le triphénylméthane est un dérivé du méthane, composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Il constitue une structure de base dans des nombreux colorants. Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale important car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile.
Indigoïdes	Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une moyenne solidité à la lumière.
Xanthènes	Ce sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence.
Anthraquinoniques	C'est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe...etc.). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique.
Phtalocyanines	Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Il est obtenu par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique.
Nitrés et nitrosés	Ils possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO ₂) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun.

I.1.2.2- Classification tinctoriale

Cette classification est basée sur la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes (Tableau I.3) [16].

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants synthétiques [16]

Type de colorant	Description
Acide ou anionique	Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre.
Basique ou cationique	Ces colorants sont des sels d'amines organiques solubles dans l'eau qui peuvent établir des liaisons solides avec les fibres. Ils sont appliqués sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés.
Azoïques insolubles	Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage. Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides sur les fibres cellulosiques.
De cuve	Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. Au début, le colorant se réduit pour former le leuco-dérivé (forme soluble) ensuite il se réoxyde in situ sous sa forme initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Ces colorants permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales.
Reactifs	Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides.
Directs ou substantifs	Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances

	limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur...). Ils sont utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton.
À mordant	Ces colorants sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixés après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate (colorants au chrome).
Dispersés	Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques.

I.1.3- Toxicité des colorants synthétiques

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et à leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme [17-21]. Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque [22-25]. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement tous liposolubles.

I.1.4- Colorant étudié : Rouge congo

I.1.4.1 - Historique

Le rouge congo (RC) a été découvert en 1884 par le chimiste allemand, BÖTTIGER, il a été utilisé pour la coloration des textiles, papier, plastique, en impression, etc [26, 27]. Il a été utilisé aussi très vite en histologie 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...ect [28].

I.1.4.2- Définition

Le rouge congo (RC) est un colorant existant sous forme d'une poudre rouge. C'est un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques [29], plus précisément des diazoïques. Il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs [28].

D'autre part, le rouge congo est utilisé de moins en moins dans l'industrie du textile car il s'agit d'un colorant toxique. Il est utilisé désormais surtout comme indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu [30].

I.1.4.3- 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 [31].

La (Figure I.2) présente la structure chimique de rouge congo (a) avec son spectre d'absorption (b).

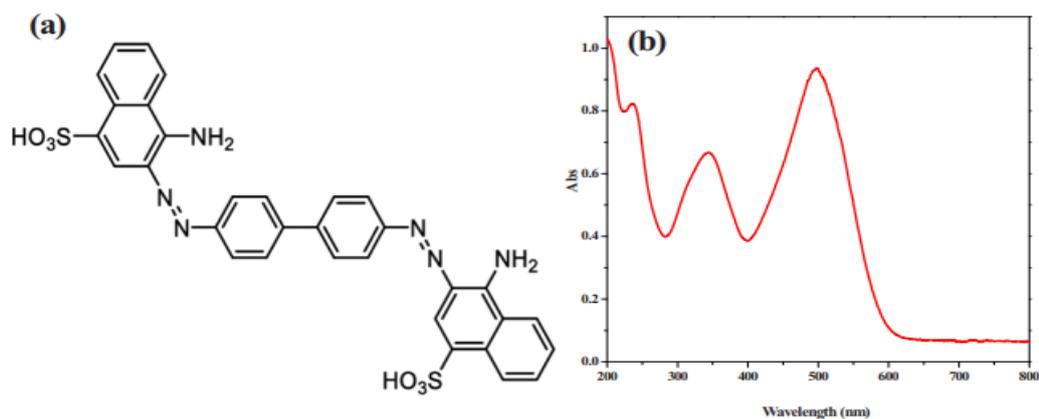


Figure I.2 : (a) La structure chimique de rouge congo (RC: C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂) (b) le spectre d'absorption correspondant [32].

I.1.4.4- Les Propriétés physico-chimiques du rouge congo

Le tableau (Tableau I.4) présente les propriétés physico-chimiques du rouge congo (RC).

Tableau I.4 : Les propriétés physico-chimiques du rouge congo [29, 33]

Formule brute chimique	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
Apparence	Poudre rouge foncé
Masse molaire	$696,7 \pm 0,04 \text{ g.mol}^{-1}$
Température de fusion	Supérieure à 360°C .
Pression d'ébullition.	760 mmHg.
Solubilité.	25 g.l ⁻¹ dans l'eau à 20°C ; très soluble dans l'alcool.
λ_{max} (nm)	497-500

I.1.4.5- 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 [34]. D'où le rouge congo:

- Est toxique par contact avec la peau [35];
- Provoque des brûlures [36];
- Toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur ; le RC est létal à 1,43g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) [37].

Alors: A cause de sa couleur intense, même une petite quantité de RC dans l'eau produirait une coloration notable ce qui implique une grande toxicité pour l'être humain. Pour ces raisons, il est impératif d'avoir une méthode efficace pour l'éliminer.

I.2- Les procédés d'oxydation avancée (POA)I.2.1- Historique

Le concept des procédés d'oxydation avancée (POA) a été initialement mis en place vers les années 1970 par des scientifiques qui cherchaient à améliorer les systèmes

existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ainsi que pour remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens [38].

I.2.2- Définition

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des techniques d'oxydation en phase aqueuse qui utilisent des dérivés extrêmement réactifs pour détruire les polluants cibles. Ces procédés mettent généralement en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles.

I.2.3- Radicaux hydroxyles

I.2.3.1- Généralités

Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels [39]. La molécule radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) se compose de deux atomes : Oxygène et hydrogène qui présente un électron célibataire sur son orbital externe.

Inversement aux ions, les radicaux hydroxyles sont générés par une rupture homolytique d'une liaison covalente, ce qui signifie que les deux électrons impliqués dans cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [40, 41]. Cette particularité lui donne une grande polarité et par conséquent, il est extrêmement réactif à de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Ce sont des espèces extrêmement réactives qui se distinguent par une demi-vie d'environ 10^{-9} secondes [42, 43]. Le potentiel d'oxydoréduction normal est de 2,81 V par rapport à l'électrode classique à hydrogène. Donc, il est clair que ce radical est l'un des oxydants les plus puissants qui peuvent être employés dans le domaine du traitement des eaux (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées [39]

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH) ,25°C	Références
Cl₂/Cl⁻	Cl _{2(g)} + 2é → 2Cl ⁻	1,36	[44]
Br₂/Br⁻	Br _{2(l)} + 2é → 2Br ⁻	1,06	[44]
I₂/I⁻	I ₂ + 2é → 2I ⁻	0,53	[44]
OH·/H₂O	OH· + H ⁺ + é → H ₂ O	2,81	[45]
O₃/O₂	O ₃ + 2H ⁺ + 2é → O ₂ + H ₂ O	2,07	[46]
H₂O₂/H₂O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2é → 2H ₂ O	1,77	[44]
MnO₄⁻/Mn²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5é → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51	[44]
HClO/Cl⁻	HClO + H ⁺ + 2é → Cl ⁻ + H ₂ O	1,49	[44]
ClO₂/ClO₂⁻	ClO ₂ + é → ClO ₂ ⁻	0,95	[44]
S₂O₈²⁻/SO₄²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2é → 2SO ₄ ²⁻	2,05	[44]

I.2.3.2- Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réactions [47]:

- Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation).



- Transfert électronique. Ce phénomène conduit à l'ionisation de la molécule, ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.



En outre, l'oxydation des MO (molécules organiques) par des radicaux $\text{OH}\cdot$ se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires $\text{R}\cdot$ (Equation.1).

- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires $\text{R}\cdot$ qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.



- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.



I.2.4- La classification des procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être subdivisés sous deux groupes : procédés photochimique et procédés non photochimique. Les tableaux suivants, montre les procédés de chaque classe (Tableau I.6) et (Tableau I.7):

Tableau I.6 : Classification des procédés d'oxydation avancée non photochimique [48]

Procédé	Réaction	Description
Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$	Les OH sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réaction de type Fenton ou Fenton-like)
Peroxon-ation		Les OH sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène; ce

(O ₃ /H ₂ O ₂)		procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la réactivité des OH; ce système dépend de nombreux paramètres (pH, température, réactions parasites consommant les radicaux, type de polluant).
Sonochimie	H ₂ O + ultrasons (20 – 1000 kHz) → H· + OH·	Les OH sont produits dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine (f > 20 KHz).
Radiolyse	H ₂ O ₂ → H ₂ O· → H· + H ₂ O·	Des espèces OH· et H· sont produites par un rayonnement de forte énergie exposé aux solutions à traiter; la rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau ou du phénomène d'ionisation.

Tableau I.7 : Classification des procédés d'oxydation avancée photochimique [48]

Procédé	Réaction	Description
Photolyse du peroxyde d'hydrogène UV/H₂O₂	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{OH}\cdot$	L'absorption de photons (λ < 330 nm) induit la photolyse de H ₂ O ₂ qui se décompose pour former des OH ; l'avantage du procédé est que H ₂ O ₂ est soluble dans l'eau en toute proportion.
Photolyse de l'ozone	$\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{O}^1(\text{D}) + \text{O}_2$ $\text{O}^1(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm; sa photolyse en solution

UV / O₃		aqueuse génère H ₂ O ₂ , qui initialise sa décomposition en OH , lesquels sont moins sélectifs que O ₃ ; ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux OH ; l'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées, mais reste coûteux.
Photocatalyse hétérogène		Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur ou photocatalyseur (ex. TiO ₂) ; il y a alors photogénération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photocatalyseur ; ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices.
Photo-peroxonation O₃/H₂O₂ /UV		L'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H ₂ O ₂ et de l'ozone ; H ₂ O ₂ et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre ; le coefficient d'absorption molaire de l'ozone (254 nm, 3600 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) étant beaucoup plus

		élevé que celui de H ₂ O ₂ (254 nm, 18,6 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹), ce système permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système H ₂ O ₂ /UV.
Photolyse de l'eau UV/H₂O	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	L'eau absorbe la lumière (λ < 190 nm) et l'air absorbe les photons en dessous de 200 nm; l'ultraviolet du vide (UV-Vis) est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'onde utilisée pour la photolyse de l'eau (nécessité d'avoir le vide, ce qui permet de travailler dans cette région du spectre optique).
Photo-Fenton		L'irradiation permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction classique de Fenton ; ceci s'explique par le recyclage du Fe (II) et par une production de radicaux plus efficace grâce à la photoréduction du Fe (III).
Sonophoto-catalyse		Ce système combine plusieurs procédés; par exemple, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but

		d'accélérer la formation des OH.
--	--	----------------------------------

I.2.5- Choix d'un POA

Il est évident que le choix du procédé approprié doit prendre en compte non seulement les caractéristiques de l'eau à traiter (concentration des substances, complexité de la matrice eau, pH, etc.) mais également l'aspect économique [48].

En générale, les POA sont recommandés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (exprimé en demande chimique en oxygène, DCO < 5 g.L⁻¹) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse (Tableau I.8). C'est la raison pour laquelle les POA pourraient trouver des applications dans le traitement des eaux résiduaires industrielles et domestiques [48].

Tableau I.8 : La faisabilité de l'application des procédés d'oxydation pour le traitement de l'eau en fonction des valeurs de demande chimique en oxygène (DCO) [48].

DCO (en g.L ⁻¹)	0-5	20-200	200-300
Procédé d'oxydation efficace	POA	Oxydation humide	Incineration

I.2.6- Avantages et inconvénients du processus d'oxydation avancé (POA)

I.2.6.1- Avantages [49]

- Les POA sont des processus destructeurs.
- Plusieurs POA ont des capacités désinfectantes.
- De nombreux composants POA ont été utilisés dans la communauté et l'industrie de l'eau.

I.2.6.2- Inconvénients [49]

- Potentiel d'accumulation de sous-produits d'oxydation.
- Potentiel de formation de bromate.
- L'écrasement radical par des composés interférents peut réduire l'efficacité des POA.

I.3- La photocatalyse hétérogène

A la différence des autres POA (UV/O₃, UV/H₂O₂, etc.), la dégradation par photocatalyse hétérogène séduit par la non-nécessité de recourir à des réactifs (O₃ et H₂O₂) pour produire les radicaux oxydants, ce qui évite tous les problèmes liés à leurs coûts et à leur stockage. Également, sa facilité d'exploitation dans des conditions opératoires ambiantes est aussi un critère qui pourrait être grandement apprécié par les industries et les stations de traitement de l'eau qui se tourneraient vers cette technologie [50].

I.3.1- Définition

La photocatalyse hétérogène est une méthode utilisée pour le traitement des eaux usées, Elle est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [51].

I.3.2- Le principe de la photocatalyse hétérogène

L'irradiation par UV d'une particule d'un semi-conducteur à une absorption de photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap E_g ($h \nu \geq E_g$). Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron ($h \nu / e^-$) libres dans la bande de conduction et en photon-trou ($h \nu / t$) dans la bande de valence. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron: les ($h \nu / e^-$) vers les molécules accepteurs et les ($h \nu / t$) vers les molécules donneurs, et ce, en fonction du potentiel rédox de chaque adsorbat. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical superoxyde, hyperoxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle). Ces derniers initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO₂, H₂O et sels minéraux), tel que montre la figure en (Figure I.3) [52].

De nombreuses recherches sur la photo catalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des composés organochlorés ainsi que les pesticides, herbicides, colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques, tels que CO₂, HCl et H₂O [53].

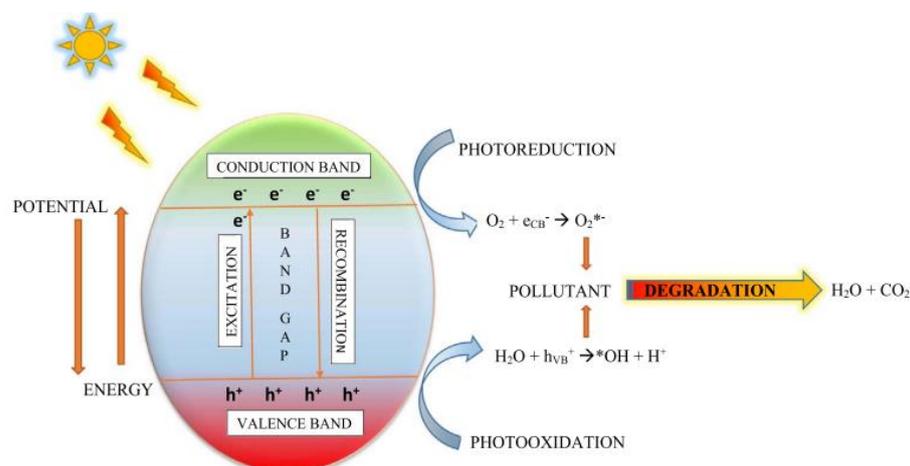


Figure I.3 : Le principe de la photocatalyse hétérogène [52].

I.3.3- Paramètres influençant le processus photocatalytique

La vitesse de la réaction photocatalytique dépend des paramètres réactionnels (pH de la solution, concentration initiale du composé organique, intensité de la lumière, masse du catalyseur, température) comme se suit :

I.3.3.1- La température

La température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus. Il est ainsi généralement admis que la température optimale est comprise entre 20 °C et 80 °C d'où il existe une énergie d'activation apparente aux basses températures ($0^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$) pour lesquelles la vitesse initiale diminue lorsque la température diminue. De même, lorsque la température augmente est supérieure à 80°C, la vitesse diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables à l'adsorption exothermique du réactif qui devient alors l'étape limitante [51, 54].

Il est à noter également qu'au-delà d'une certaine température, la recombinaison des paires (e^-/h^+) est promue ce qui diminue la vitesse de réaction photocatalytique. De plus, lors d'une augmentation de la température, la concentration en oxygène dissous diminue. Ceci a pour conséquence de favoriser à nouveau la recombinaison des paires (e^-/h^+) mais également de diminuer la production d'espèces radicalaires permettant l'oxydation ce qui explique alors une diminution de la vitesse réactionnelle initiale [54].

I.3.3.2- Le pH

Le changement du pH du milieu modifie la charge de surface du catalyseur, la spéciation du réactif ainsi que l'équilibre des réactions radicalaires [55]. La modification de ces charges influe sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface du catalyseur, ce qui présente une étape importante pour que la réaction photocatalytique aura lieu [56].

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de Charge Zéro (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE) [57]. La surface du catalyseur est positivement chargée dans des conditions acides ($pH < pH_{PZC}$) alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin ($pH > pH_{PZC}$).

I.3.3.3- La masse de photocatalyseur

La vitesse de dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle, cette vitesse se voit diminuer. L'augmentation de la vitesse au début est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs sur le catalyseur. Quant à la diminution de la vitesse observée au-delà d'un certain seuil en catalyseur, celle-ci est attribuée à l'agglomération des particules du catalyseur, ce qui a pour effet de réduire le nombre de sites actifs.

La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons [58].

I.3.3.4- La concentration initiale du polluant

Sous des conditions opératoires identiques, la variation de la concentration initiale en polluant peut donner des temps de minéralisation différents [59]. Cet effet dépend de la nature chimique du polluant traité. Ainsi dans le cas des colorants, l'augmentation de la concentration conduit à une diminution de la vitesse de réaction [55]. La raison invoquée est que les molécules, en s'adsorbant, empêchent la lumière d'arriver à la surface du catalyseur. Cela traduit un effet d'écran entre la lumière et le photocatalyseur. Dans d'autres cas, il a été noté le plus souvent, que la vitesse de dégradation augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant [60, 61]. Le taux de dégradation sera, dans ce cas, relié à la probabilité que les radicaux hydroxyles (produits à la surface du photocatalyseur) réagissent avec le polluant traité et augmente donc avec l'augmentation de la concentration de ce dernier.

I.3.3.5- Le flux lumineux

Plusieurs auteurs [62, 63] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$).

Herrman a étudié les cinq principaux paramètres qui influencent le processus photocatalytique, lesquels sont présentés dans la (Figure I.4) [64].

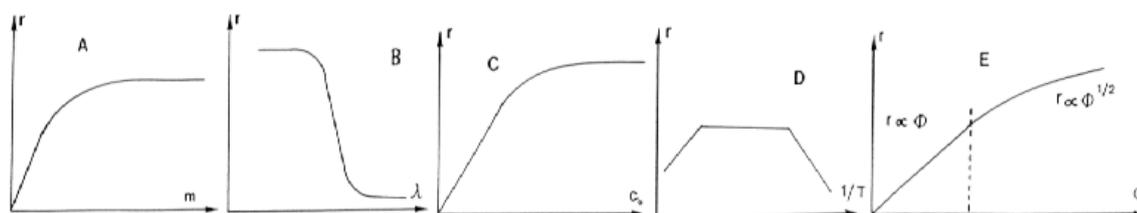


Figure I.4 : Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de la réaction (A : masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif; D : température ; E : flux photonique)

I.3.4- Les avantages et les inconvénients de processus photocatalytique

Le (Tableau I. 9) présente les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.

Tableau I.9 : Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse [65-67]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Installation simple. -Une technique destructive et non sélective. -Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces pour les composés organiques. -Elle fonctionne à température et pression ambiante. -Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché. -Elle est efficace pour de faibles 	<ul style="list-style-type: none"> -Limitation par le transfert de masse. -Récupération difficile du photocatalyseur après la réaction. -Colmatage des filtres. -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. -Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

concentrations en polluants. -Elle nécessite une faible consommation d'énergie.	
--	--

I.3.5- Domaines d'application de la photocatalyse

Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent [51].

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. La figure suivante (Figure I.5) englobe les différents domaines d'application de la photocatalyse hétérogène :

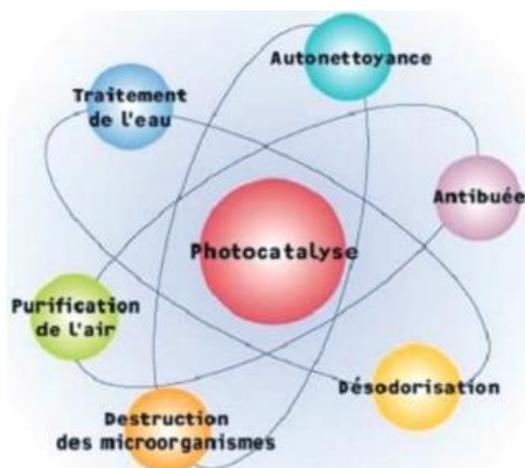


Figure I.5 : Domaines d'applications de la photocatalyse [65]

I.4- Adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre des espèces adsorbées à la surface du catalyseur, selon deux modes.

I.4.1- L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbé et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [68]. La chaleur d'adsorption, est relativement élevée, comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [69].

I.4.2- L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène qui consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et elle est favorisée en conséquence par un abaissement de la température [70]. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [71]. L'interaction entre les molécules du soluté (adsorbé) et la surface du solide (adsorbant) sont des liaisons faibles de types d'hydrogène ou de Van Der Waals [72]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

La Figure I.6 montre le processus de la physisorption :

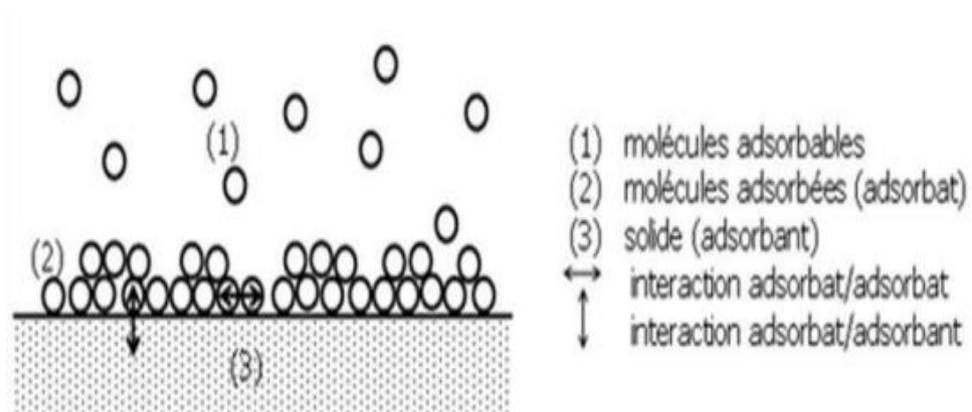


Figure I.6 : Schéma de l'adsorption physique [73]

I.5- Semi conducteur

I.5.1- Généralité

Les matériaux sont classés en trois catégories selon leurs propriétés électriques (Figure I.9) : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs.

Les matériaux qui ont une résistivité ρ inférieure à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante sont des Conducteurs. Dans les conducteurs, la dernière bande occupée est partiellement remplie : il existe beaucoup de niveaux disponibles et la conduction est grande [74], les bande de conduction et de valence se chevauchent, ce qui facilite la conduction électronique.

Les matériaux qui ont une résistivité ρ supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ sont des isolants. Dans ces dernier, les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines, la hauteur de la bande interdite (BI) est grande ($\approx 5 \text{ eV}$) et il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction [75].

Un semi-conducteur (SC) est un matériau caractérisé par une résistivité ρ intermédiaire entre celle des conducteurs ($< 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) et celle des isolants ($> 10^{+6} \Omega \cdot \text{cm}$) [76]. Contrairement aux métaux, ρ diminue avec l'augmentation de la température puisque la résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

La figure suivante (Figure I.7) présente les différents diagrammes de bande d'énergie pour chaque type de matériaux :

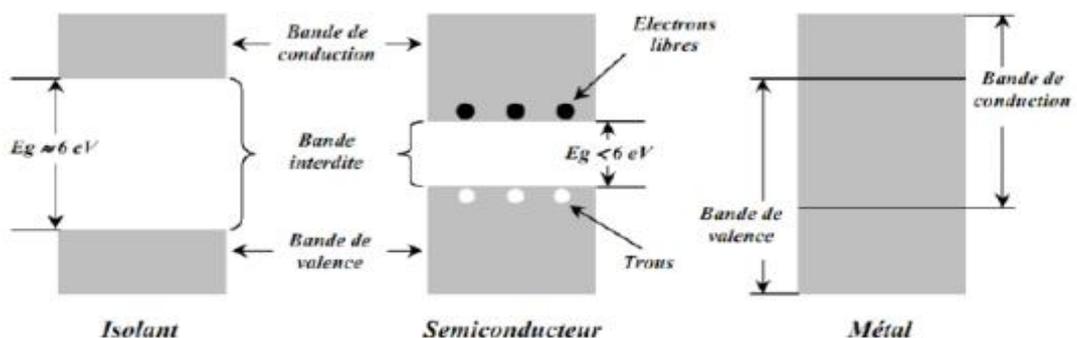


Figure I.7 : Diagrammes de bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteur et un métal (conducteur) [77].

I.5.2- Classification et type de semi-conducteurs

I.5.2.1- Semi-conducteur intrinsèque

C'est un semi-conducteur qui ne contient aucune impureté et son nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi conducteur) [78, 79]. Les semi-conducteurs intrinsèques peuvent être classés en deux catégories : les semi-conducteurs intrinsèques simples (constitués d'un seul élément) et les semi-conducteurs intrinsèques composés (constitués d'au moins deux types d'atomes différents).

Le tableau suivant (Tableau I.10) présente quelque famille des matériaux des semi-conducteurs ($T=300\text{ K}^\circ$).

Tableau I.10 : Exemples de semi-conducteurs [80]

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs , GaP , InAs et GaSb
	Ternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ et $\text{Ga}_y\text{As}_{1-y}\text{P}$
	Quaternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$
II-IV	Binaire	CdS , HgTe , CdTe, ZnTe, BeTe, BeSe et BeS
	Ternaire	$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

I.5.2.2- Semi-conducteur extrinsèque

Le dopage consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés nommés « les impuretés » à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques. La formation des bandes interdites étant due à la régularité de la structure cristalline, toute perturbation de celle-ci tend à créer des états accessibles à l'intérieur de ces bandes interdites, en rendant le gap plus « perméable ». La technique du dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P [81].

a- Semi-conducteur de type N

Les dopants de type N sont également connus comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou plus qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec les matériaux intrinsèques dans lequel ils ont été placés. Dans les matériaux de type N les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires [82].

La figure en dessous (Figure I.8) présente un exemple d'un semi conducteur de type N :

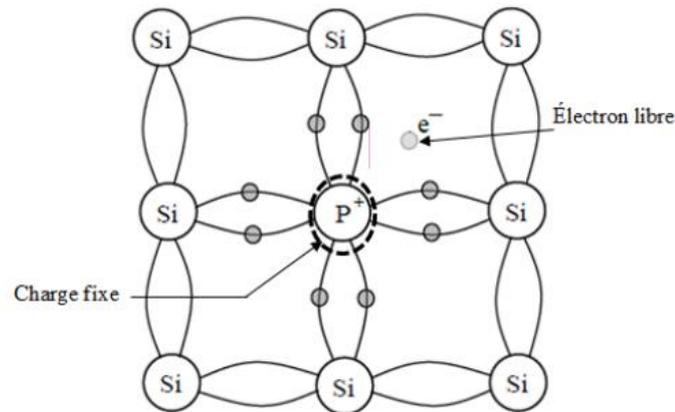


Figure I.8 : semi-conducteur extrinsèque type N [77].

b- Semi conducteur de type P

Les impuretés sont de type accepteur (trou) ont été introduit dans le cristal si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou gallium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi -conducteur est dit de type p [83].

La figure en dessous (Figure I.9) présente un exemple d'un semi conducteur de type P :

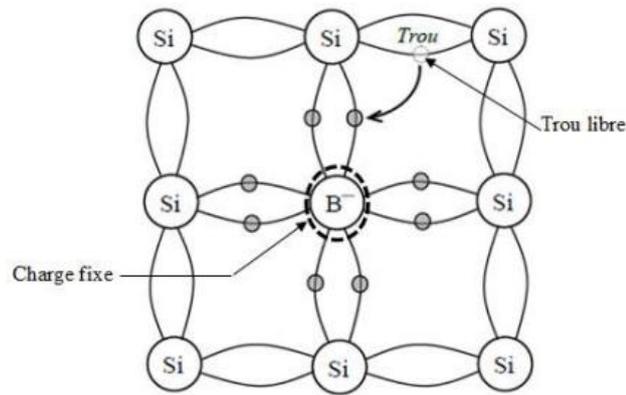


Figure I.9 : semi-conducteur extrinsèque type P [77]

I.5.3- Utilisation des semi-conducteurs

Le semi-conducteur est un matériau couramment utilisé comme photocatalyseur en raison de sa structure électronique de l'atome métallique lors de la synthèse chimique. Il peut être utilisé pour la production et l'évolution d'hydrogène photocatalytique qui s'effectuent en quatre étapes (adsorption, photoexcitation, diffusion de charge et réaction de réduction/oxydation) dans lesquelles le semi-conducteur joue un rôle important en raison de sa grande surface [84-86].

I.5.4- Bande d'énergie

Les électrons d'un atome isolé occupent des niveaux discrets d'énergie. Lorsque les atomes se rapprochent les uns aux autres, les distances deviennent de l'ordre atomique ($d \cong \text{Å}$) et les niveaux d'énergie se dédoublent. La dégénérescence des niveaux d'énergie fait apparaître des bandes d'énergie permises, séparées par des bandes d'énergie interdites (BI), de largeur E_g (énergie gap). Dans les semi-conducteurs, la dernière bande complètement remplie est appelée bande de valence (BV) et la bande complètement vide, située juste au-dessus est appelée bande de conduction (BC). Le niveau le plus bas de BC est noté par E_C , tandis que celui le plus haut de BV est noté par E_V [77].

À 0K, la bande de conduction est vide et la bande de valence est complètement remplie d'électrons. Pour une température élevée, un électron de BV peut recevoir suffisamment d'énergie pour passer dans BC et un trou apparaît alors dans BV, ce qui rend possible la conduction électrique [77].

La figure en dessous (Figure I.10) montre un diagramme présentant les bandes d'énergie des semi-conducteurs :

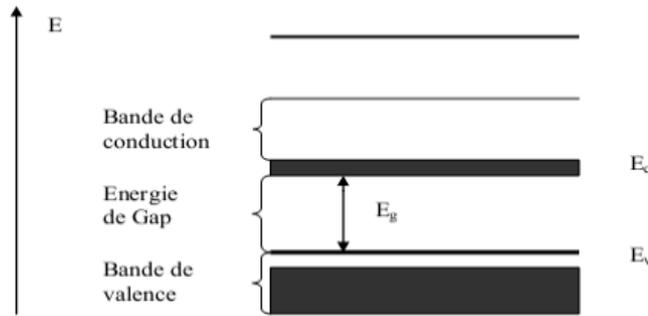


Figure I.10 : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs [79]

I.5.5- Notion de gap

Le gap est en fait l'énergie séparant la bande de valence et celle de conduction :

a- Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k voir (Figure 1. 11.a) [82].

b- Gap indirect

Un semi conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k voir la (Figure 1.11.b).

La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi conducteurs à gap direct que dans les semi conducteurs à gap indirect [87].

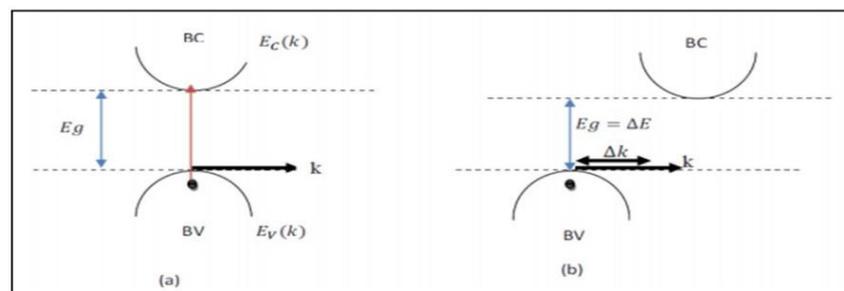


Figure I.11 : (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect [88].

I.6- La structure spinelle AB_2O_4

I.6.1- Définition

Les sites cationiques tétraédriques et octaédriques sont définis par un réseau cubique à faces centrées formé par les anions O^{2-} dans les oxydes de structure spinelle. La notation A représente les sites tétraédriques, tandis que la notation B représente les sites octaédriques. La maille unitaire est une maille rhomboédrique qui contient deux groupes formulaires AB_2O_4 . Nous décrivons par la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. En conséquence, la plus petite maille cubique contient huit groupes formulaires de type AB_2O_4 . Pour décrire la structure, la maille de paramètre « a » est divisée en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes $\frac{a}{2}$ [89].

Les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents sont illustrées dans la figure ci-dessous (Figure I.12). Les anions d'oxygène sont disposés de la même manière dans tous les octants : ils représentent les sommets d'un tétraèdre qui est représenté dans un cube d'arête $a/4$. Les sites A qui sont occupés se trouvent au milieu d'un octant sur deux et sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport à l'autre de $a/4$ le long de la direction. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux [89].

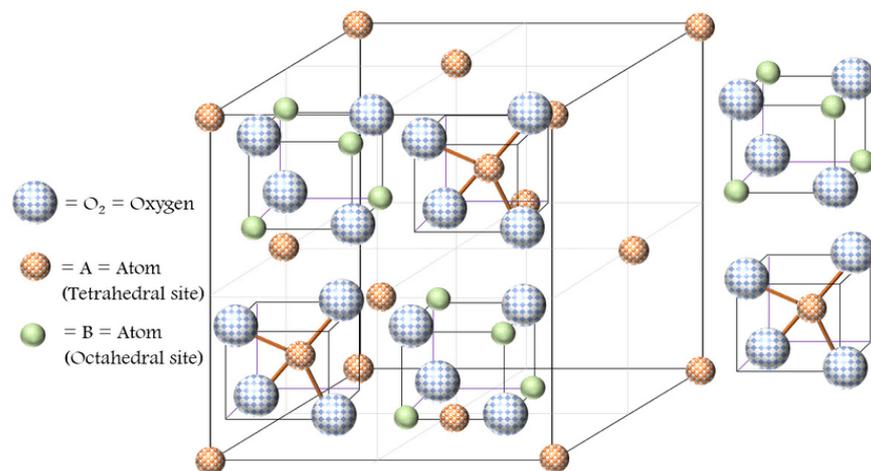


Fig. I.12 : AB_2O_4 spinelle [90]

I.6.2- Les type des spinelles

Il existe trois types de structures spinelles :

I.6.2.1- Spinelles directs

Généralement, la distribution des cations est représentée par $[A]_{\text{T}}[B_2]_{\text{O}}O_4$. Où les sites tétraédriques sont occupés par les cations divalents et les sites octaédriques sont occupés par les cations trivalents. Dans ce cas, on parle de distribution normale et le spinelle est dit normal ou direct [91].

I.6.2.2- Spinelles inverses

La deuxième distribution extrême des cations est $[B]_{\text{T}}[AB]_{\text{O}}O_4$, où les positions tétraédriques sont occupées par la moitié des ions trivalents et les positions octaédriques sont occupées par les ions trivalents et divalents. Dans ce cas, on parle de spinelle inverse [91].

I.6.2.3- Spinelles mixtes ou intermédiaires

Dans ce cas, la distribution intermédiaire est caractérisée par le degré d'inversion cationique $[A_{1-\delta}B_{\delta}]_{\text{T}}[A_{\delta}B_{2-\delta}]_{\text{O}}O_4$, où δ est le degré d'inversion avec des valeurs allant de 0 pour le spinelle normal ou direct à 1 pour le spinelle inverse ou indirect. Ce paramètre est fortement dépendant du procédé d'élaboration de ces spinelles. Cette variante de la structure spinelle est dite spinelle mixte ou intermédiaire dans laquelle les cations divalents et les cations trivalents peuvent occuper à la fois les sites [91].

La (Figure I.13) montre des structures représentant : **(a)** un spinelle normal ($MgAl_2O_4$), **(b)** un spinelle inverse ($NiFe_2O_4$) et **(c)** un spinelle mixte ou complexe ($CuAl_2O_4$) :

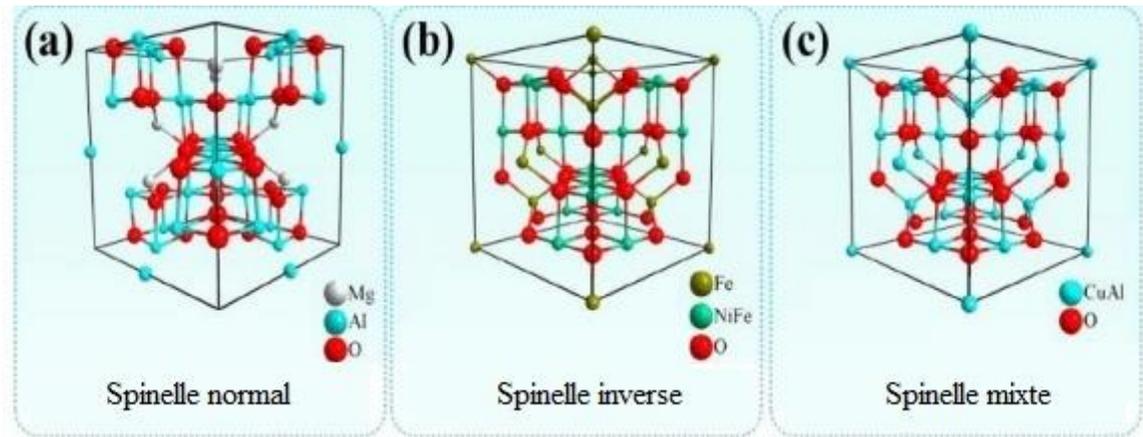


Figure I.13 : Structures représentant : (a) un spinelle normal (MgAl₂O₄), (b) un spinelle inverse (NiFe₂O₄) et (c) un spinelle mixte ou complexe (CuAl₂O₄) [92].

I.7- Méthodes de synthèse

Généralement, les méthodes de synthèse peuvent être classées en deux grandes catégories :

- Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide).
- Synthèse par voie humide.

I.7.1- Synthèse par voie sèche

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange d'oxydes et de carbonates solides à une température inférieure à leur température de fusion respective de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La taille des grains joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. Cela peut être compensé en faisant des broyages intermédiaires [93].

I.7.2- Synthèse par voie humide

De façon générale, les procédés les plus courants sont la synthèse sol-gel, la synthèse hydrothermale et la synthèse par co-précipitation.

I.7.2.1- Méthode Sol-gélification (sol-gel)

Le procédé sol-gel est une technique chimique par voie humide largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux et du génie céramique afin de produire des matériaux à l'état solide à partir des solutions solides (c'est-à-dire la formation d'un gel à partir d'une solution colloïdale) [89]. Dans le processus sol-gel, au démarrage, une suspension colloïdale (c'est-à-dire appelée sol) est préparée pour la croissance du réseau inorganique, puis le processus de gélification du sol est effectué pour former un réseau en phase liquide continue [94].

La Figure I.14 représente les différentes étapes de la méthode sol-gel cité ci-dessus :

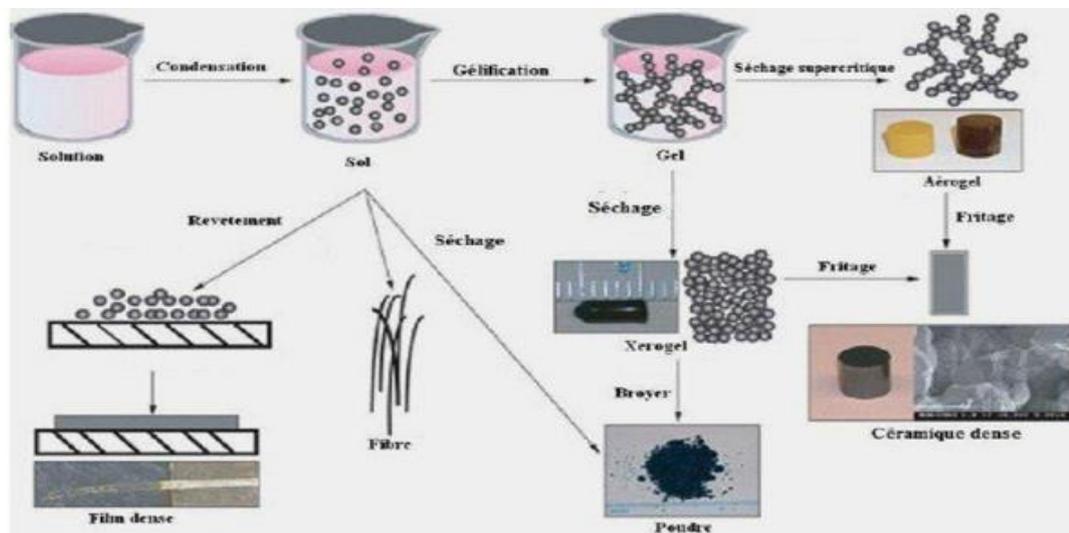


Figure I.14 : Schéma général du procédé sol-gel.

I.7.2.2- Méthode hydrothermale

Le terme « hydrothermale » est un mot composé qui associe deux éléments : “hydro”, signifiant l’eau, et “thermale”, signifiant la chaleur. La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir de solutions [95].

Les techniques hydrothermales sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates (zéolites).

Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite en évitant l'étape de calcination et ceci à une basse température (350°C). Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie. Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique et géométrique ; elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais.

Malheureusement, certains précurseurs, non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé.

La Figure I.15 représente les différentes étapes de la méthode hydrothermale citée ci-dessus :

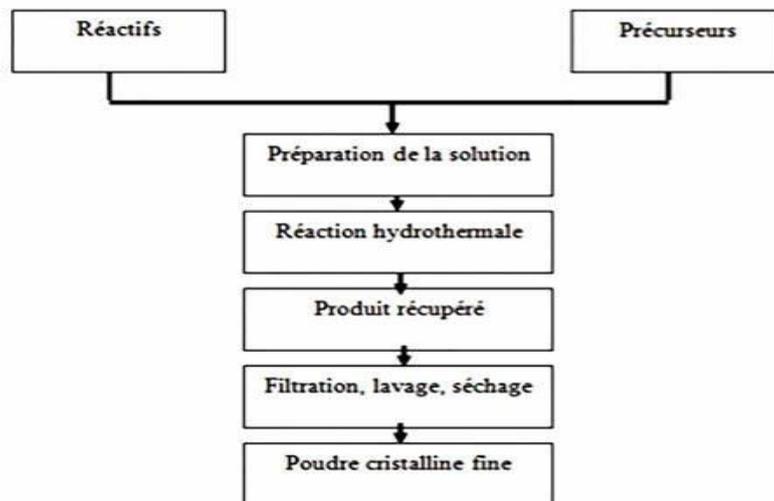


Figure I.15 : Procédure de la synthèse hydrothermale [96].

I.7.2.3- Méthode co-précipitation

I.7.2.3.1- Définition

La Co-précipitation est l'une des procédés les plus anciennement utilisée pour la préparation des poudres d'oxydes. Selon L'IUPAC la co-précipitation est définit comme l'adsorption d'une espèce soluble à la surface d'un minéral en formation [97].

Cette méthode permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' étant

un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud et à un pH donné [98].

I.7.2.3.2- Les étapes de la co-précipitation

Les étapes typiques d'une synthèse par co-précipitation sont (Figure I.16) [91]:

a- Préparation des solutions de précurseurs

Les solutions contenant les ions métalliques appropriés sont préparées. Ces solutions sont souvent aqueuses, mais elles peuvent également être organiques.

b- Mélange des solutions

Les solutions de précurseurs sont mélangées de manière à permettre une réaction entre les différents ions. Cela peut être réalisé par simple mélange ou par ajout contrôlé d'une solution telle que la solution de soude ou l'ammoniaque.

c- Formation du précipité

Lorsque les ions réactifs sont en présence dans la solution, ils peuvent réagir et former un précipité solide. Ce précipité est généralement insoluble dans la solution et se forme par une réaction de co-précipitation.

d- Filtration et lavage

Une fois le précipité formé, il est séparé de la solution par filtration. Le précipité est ensuite lavé pour éliminer les impuretés et les ions non réactifs qui pourraient être présents.

o Remarque :

Souvent le précipité obtenu soit amorphe ou présente une mauvaise cristallinité. Par conséquent, une calcination à des températures convenables est nécessaire pour obtenir la phase souhaitée.

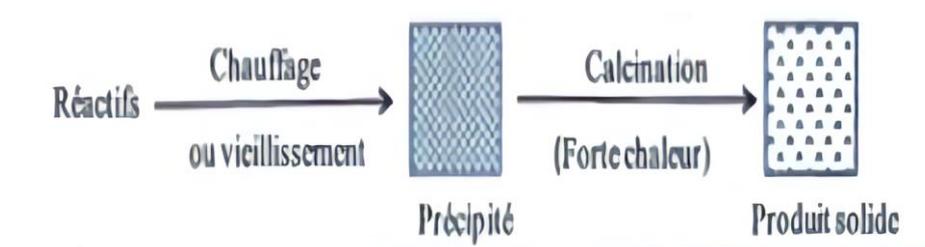


Figure I.16 : Les étapes générales de la méthode co-précipitation [99].

I.7.2.3.3- Les avantages et les inconvénients

Le tableau suivant (Tableau I.11) présente les avantages et les inconvénients de la technique de co-précipitation.

Tableau I.11 : Les avantages et les inconvénients de la technique de co-précipitation [99].

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - L'homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation. - La taille de grains contrôlés - Le faible traitement thermique. - Nécessitant pas de solvant organique. - Obtention d'une surface spécifique de produit importante. - Faible coût. 	<ul style="list-style-type: none"> - La dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée. - La conservation de la stœchiométrie M'/M.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1-Réactifs chimiques utilisés

Tous les produits chimiques utilisés dans la synthèse de l'échantillon CoAl_2O_4 ainsi que ceux utilisés dans les tests photocatalytiques sont reportés dans le (Tableau II.1) :

Tableau II.1 : Tous les réactifs chimiques utilisés dans le laboratoire.

Réactif chimique	Formule chimique	Pureté	Marque
Nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	SIGMA-ALDRICH
Nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NaOH	99%	SPECILAB
Rouge congo	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	99%	SIGMA-ALDRICH
Acide chlorhydrique	HCl	99%	Honeywell/ Fluka
Nitrate de potassium	KNO_3	100%	PRS Panreac

II.2- Synthèse d'oxyde CoAl_2O_4 par co-précipitation○ Protocole de synthèse

CoAl_2O_4 a été synthétisé par la méthode de co-précipitation en dissolvant dans l'eau ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) avec un rapport molaire de ($\text{Co}/\text{Al} = 1:2$). Une solution de NaOH (3 mol/L) a été ajoutée goutte à goutte au mélange jusqu'à l'obtention d'un pH qui est égale à 11. La solution résultante a été agitée pendant 30 minutes à une température de 80 °C. Après un refroidissement total, la solution a été filtrée et lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à pH neutre du filtrat. Ce dernier est séché dans l'étuve pendant 24h à 100 °C. La poudre a été soigneusement broyée dans un mortier et calcinée à 900 °C, pendant 5 heures avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹.

La (Figure II.1) montre le mode opératoire en détail suivi pour la synthèse d'oxyde CoAl_2O_4 :

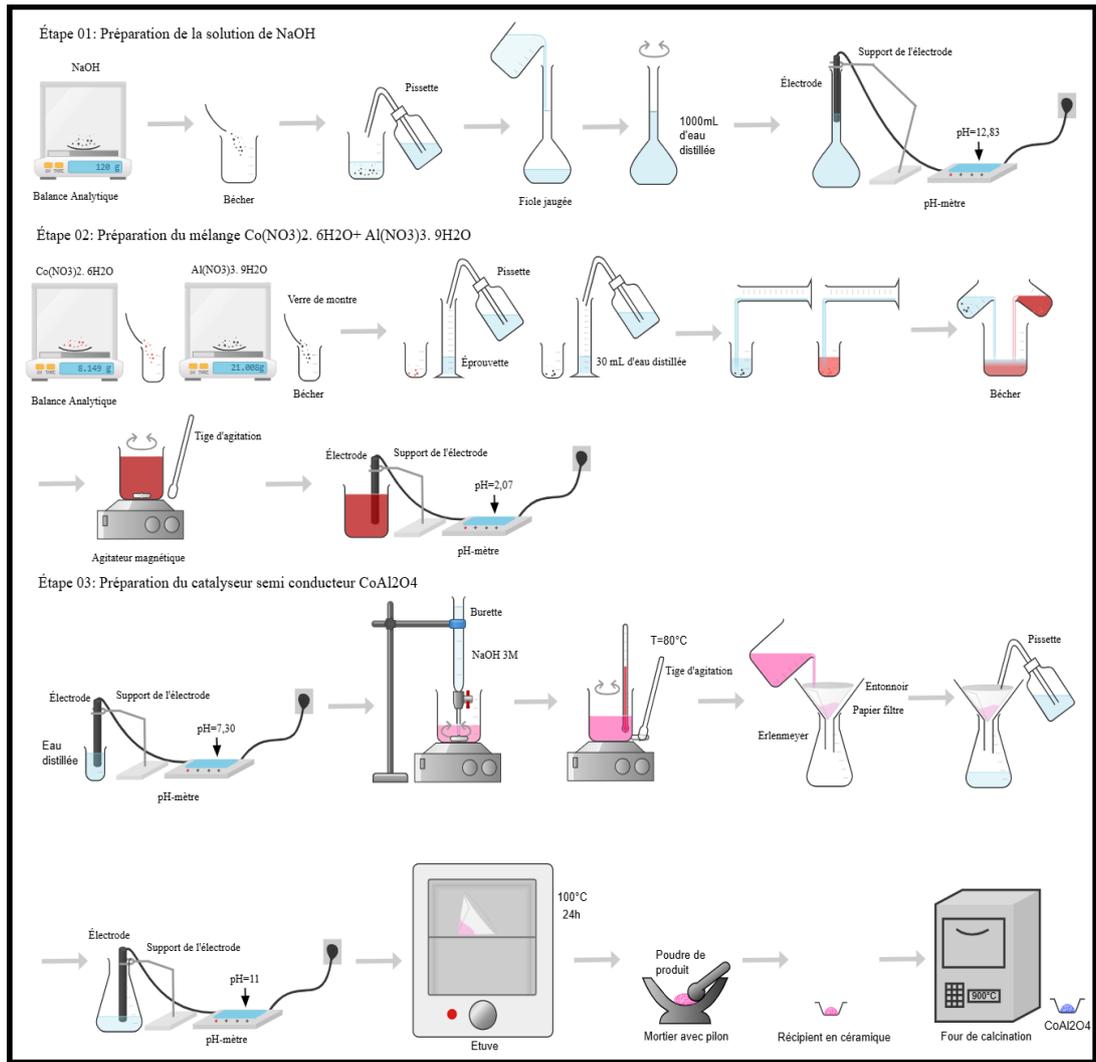


Figure II.1 : Description schématique du protocole de synthèse de CoAl_2O_4 par la méthode Co-précipitation.

II.3- Techniques de caractérisation utilisée

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, divers techniques ont été utilisées. Dans notre travail, les techniques employées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode de réflectance diffuse (gap).

II.3.1- Diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1.1- Description

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux [100].

II.3.1.2- Principe

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl) [101].

La (Figure II.2) montre le passage d'un faisceau de rayon X par une molécule cristallisée puis sa diffraction en plusieurs rayons sur le film.

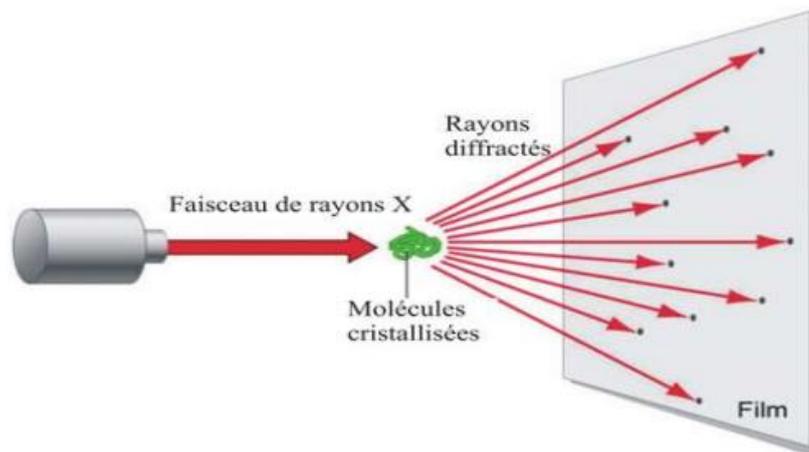


Figure II.2 : Diffraction des rayons X [100]

Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II. 1})$$

Où :

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

n: Nombre entier,

θ : Angle de diffraction,

d_{hkl} : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

II.3.1.3- Appareillage

L'analyse par DRX a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre 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. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est compris entre 10 et 90° avec un pas de comptage de 0.026°.



Figure II.3 : Diffractomètre de type PANALYTICAL EMPYREAN.

II.3.2- Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.3.2.1- Description

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes, ainsi un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires [102].

Le domaine infrarouge entre 400 et 4000cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau [101].

II.3.2.2- Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation [103].

La (Figure II.4) montre le principe d'un spectromètre FTIR :

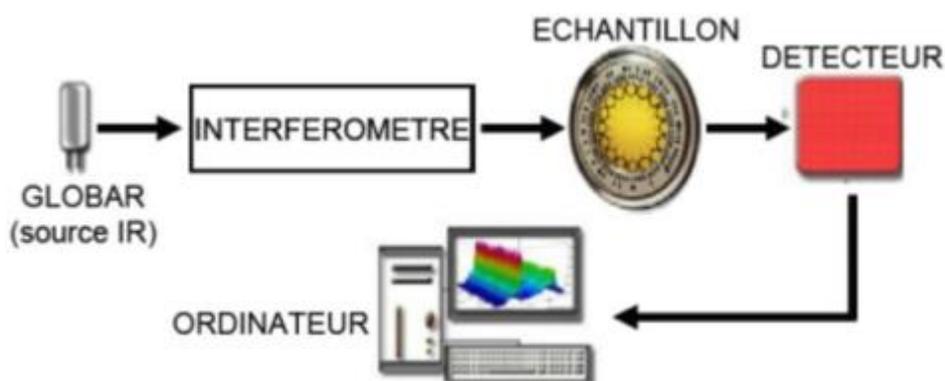


Figure II.4 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR [104].

II.3.2.3- Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque THERMO SCIENTIFIC type (Nicolet s10) dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre $4000-400\text{cm}^{-1}$ (Figure II.5), à l'aide d'un logiciel nommé OMNIC.



Figure II.5 : Spectromètre (FTIR) de marque THERMO SCIENTIFIC type (Nicolet s10)

II.3.3- Microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.3.1- Description

La microscopie électronique à balayage MEB (en anglais « Scanning Electron Microscopy » SEM) est utilisée pour obtenir des images de la surface de l'échantillon [105], et donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différents de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts [106].

II.3.3.2- Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon [100]. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation des différentes particules.

La (Figure II.6) illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont

produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).

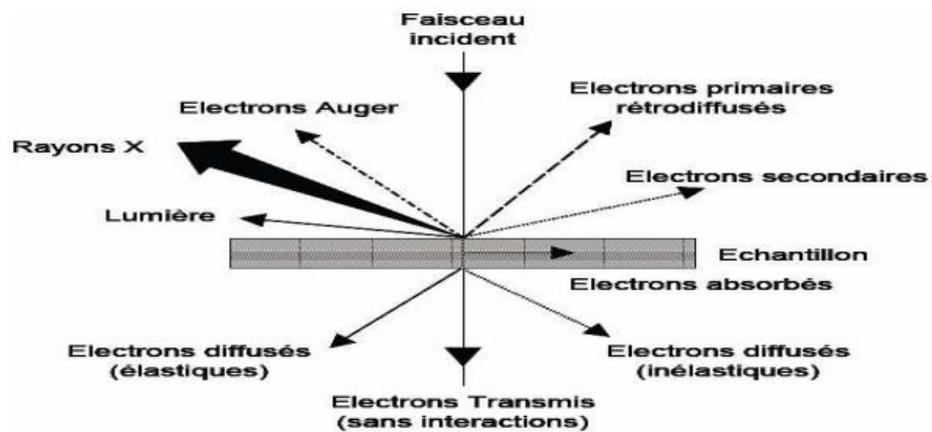


Figure II.6 : Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière [107].

II.3.3.3- Appareillage

Pour l'étude morphologique des échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type QUANTA 650, équipé d'un système d'analyse EDX (Figure II.7).



Figure II.7 : Microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.4- Réflectance diffuse (R%)

II.3.4.1- Description

Les propriétés optiques du semi-conducteur sont importantes en photocatalyse, elles sont déterminées à partir de spectre de la réflectance diffuse. Cette technique est utilisée pour estimer la valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) qui est une grandeur essentiellement liée à la structure de la bande interdite du matériau.

II.3.4.2- Principe

Pour obtenir la valeur de la largeur de la bande interdite E_g , une courbe de $(\alpha h\nu)^2$ est tracée en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) par la relation de Tauc (II.1) en utilisant la relation de Kubelka-Munk (III.3) [108]:

$$(\alpha h\nu)^n = \text{Const} \times (h\nu - E_g) \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- Const : est une constante.
- ν : est la fréquence.
- h : est la constante de Planck.
- α : est le coefficient d'absorption optique.
- n : est la nature de transition (direct $n=2$, indirect $n=1/2$).
- E_g : Energie de gap.

Et par extrapolation linéaire (intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses, l'énergie de gap optique peut être déterminée).

II.3.4.3- Appareillage

Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré la réflectance diffuse de nos poudres, en utilisant le spectrophotomètre : Agilent de type « Cary 5000 UV VIS NIR » dans le mode réflectance montrés dans la (Figure II.8).



Figure II.8 : Spectrophotomètre UV-Vis Agilent de type Cary 5000 UV VIS NIR.

II.3.5- pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charge nulle ou le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants [109].

○ Protocole

Afin de déterminer la valeur PZC du catalyseur $CoAl_2O_4$, 100 mg de catalyseur ont été incubés dans des solutions au pH compris entre 2,00 et 11,00. Le pH a été ajusté avec des solutions diluées de HCl et NaOH (0.01 et/ou 0.1 mol.L^{-1} , 0.1 mol.L^{-1}). Après 24 heures d'incubation, les valeurs de pH d'équilibre ont été mesurées.

II.4- Photoactivité

Une quantité de 60 mg de catalyseur a été suspendu dans 200 ml de solution RC d'une concentration de 10 ppm dans un réacteur à double paroi afin de garder la température ambiante constante pendant toute l'expérience. Après une heure d'adsorption, 4 ml de la solution ont été prélevées. Ensuite, le réacteur a été exposé à une lampe UV-vis de 200W puis l'ensemble a été mis sous agitation magnétique. Après chaque 30 min, on a prélevé de la solution jusqu'à 3 heures. Les tubes prélevés précédemment ont été vigoureusement centrifugés pour décanter la poudre du catalyseur.

La (Figure II.9) montre le mode opératoire en détail suivit pour la photocatalyse :

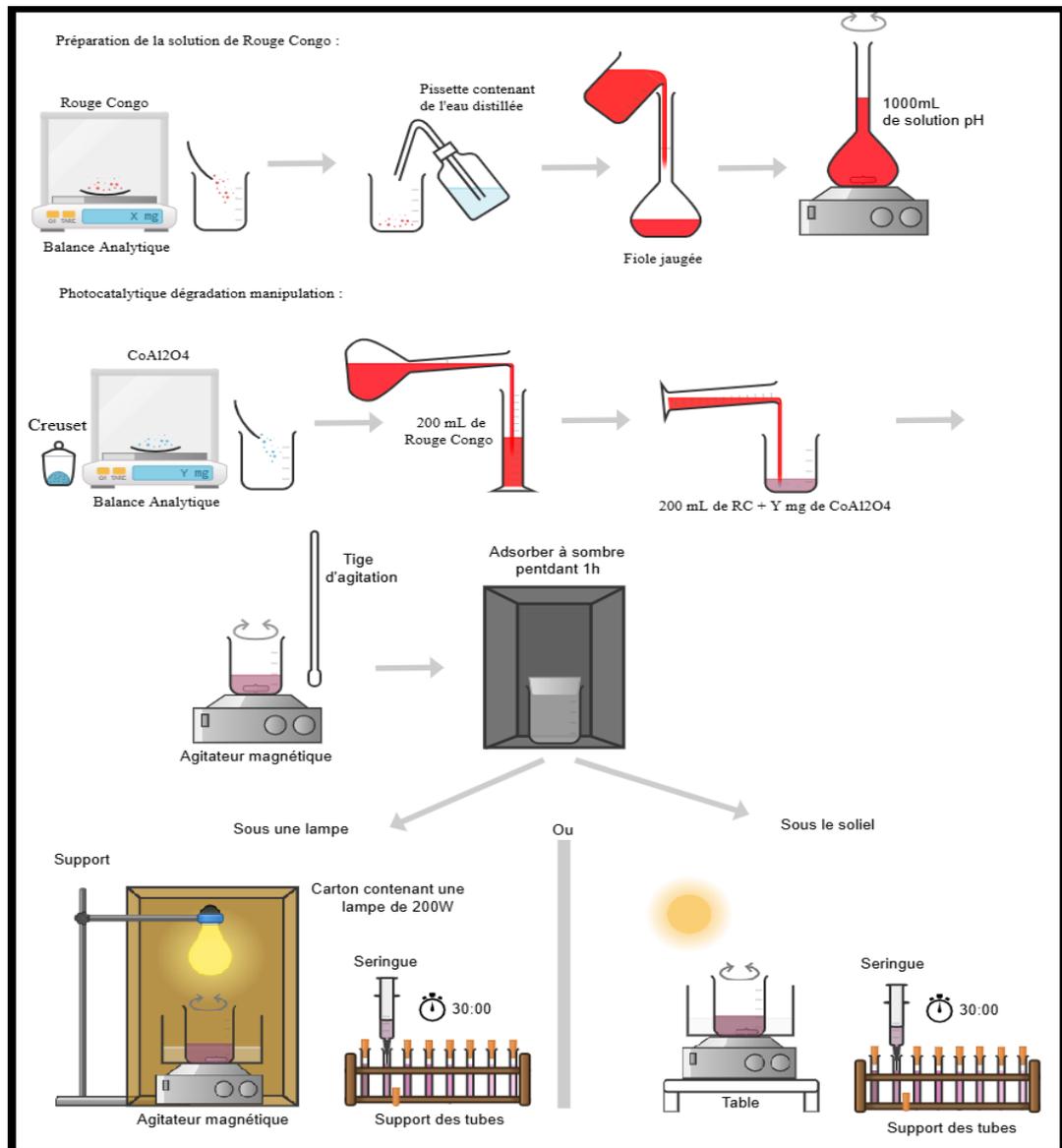


Figure II.9 : Protocole expérimental de la photodégradation.

• Principe :

En présence du catalyseur CoAl_2O_4 et de lumière visible une dégradation du rouge congo est effectuée (Figure II.10).

Lorsque la lumière attaque le catalyseur CoAl_2O_4 en quantité suffisante ($\geq E_g$), les électrons e^- vont se déplacer de la bande de valence BV vers la bande de conduction BC en laissant derrière eux des trous h^+ (houles). Cependant, l'eau contaminée se désintègre en H^+ et OH^- . Ensuite, les h^+ vont s'interagir avec le OH^- , en produisant OH^\bullet qui à son tour

contribue au rupture des liaisons présentes dans le colorant (C-C, C-H,...) et les libèrent toutes sous forme des gaz, dont les plus célèbres sont : CO_2 et H_2O , quant aux e^- présentes dans la BC, ils interagissent avec l'oxygène O_2 pour produire le $\text{O}_2^{\bullet-}$, ce dernier réagit avec H^+ produit de l'eau et donne HOO^\bullet qui interagit à son tour avec un autre HOO^\bullet pour donner O_2 et H_2O_2 , puis en présence de lumière, il produit 2OH^\bullet , qui attaque le colorant en le détruisant en des gaz, produisant à la fin un produit dégradé (Eau propre).

Les équations suivantes peuvent représenter le mécanisme de photodégradation que nous proposons :

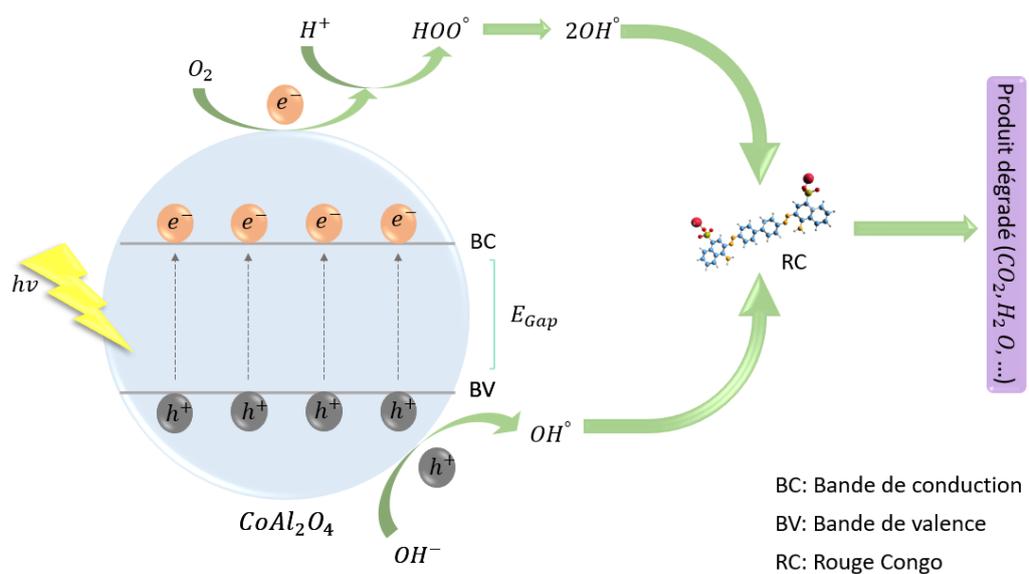
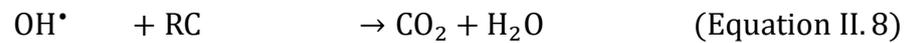
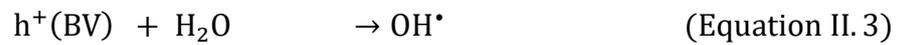
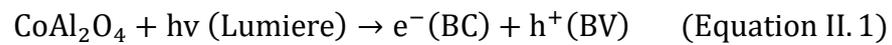


Figure II.10 : Principe de la photodégradation du RC par le catalyseur CoAl_2O_4 .

II.5- Méthodes d'analyse : Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

II.5.1- Description

Pour démontrer le degré de dégradation C/C_0 du polluant, nous utilisons comme méthode d'analyse l'UV-visible.

Le spectrophotomètre ultraviolet-visible est une technique de caractérisation spectrale quantitative, qualitative et non destructive qui repose sur l'interaction de la matière avec le rayonnement électromagnétique, utilisée pour quantifier la lumière absorbée et dispersée par un échantillon [110].

Cette technique fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser : la transmission (T), l'absorption (A) et la réflexion (R) de la lumière. Le spectre d'absorption permet de caractériser une molécule, il est l'un des critères d'identification de la molécule [111].

II.5.2- Principe

Son principe consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité (I_0) en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur (l) contenant une espèce absorbante [112]. La technique consiste à détecter et quantifier l'intensité du rayonnement dont la longueur d'onde varie entre 200 et 1400 nm, l'échantillon peut absorber, transmettre ou réfléchir les photons émis. La (Figure II.11) montre le schéma explicatif du fonctionnement de la spectroscopie UV-Vis.

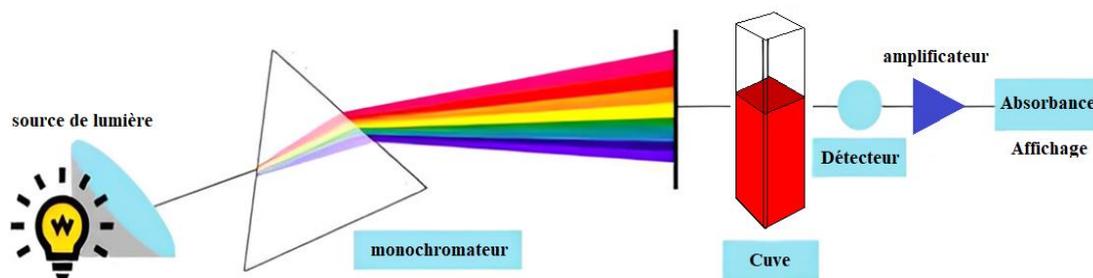


Figure II.11 : schéma du fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible [113].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution en utilisant la loi de Beer-Lambert :

L'absorbance est définie comme suit :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.2})$$

Avec:

T : Transmittance, définie par la relation suivante : $T = (I/I_0)$.

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A est définie selon l'équation suivante :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II.3})$$

A : Absorbance (sans unité).

C : Concentration de la substance absorbante ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

l : Longueur de trajet optique (cm).

ϵ : Coefficient d'absorption molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Le rendement de dégradation est calculé d'après la relation suivante :

$$\text{Rendement de dégradation (\%)} = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (\text{II.4})$$

C_0 : Concentration avant adsorption.

C : Concentration résiduelle à chaque instant « t ».

II.5.3- Appareillage

Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré l'absorbance de nos poudres, en utilisant le spectrophotomètre : Agilent de type « Cary 5000 UV VIS NIR » dans le mode absorbance montrés dans la Figure II.12.



Figure II.12 : Spectrophotomètre UV-Vis Agilent de type Cary 5000 UV VIS NIR.

○ Protocole de la courbe d'étalonnage

Dans l'appareil, il existe deux cuves : une pour le blanc (Eau distillée) et la deuxième pour la solution à analyser. D'abord, nous passons la courbe d'étalonnage contenant la solution mère et les solutions filles. Par la suite, nous commençons à analyser nos solutions dans les différentes conditions en suivant les mêmes étapes précédentes.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1- Caractérisation structurale de l'oxyde CoAl_2O_4

III.1.1- Diffraction des Rayons X

La phase spinelle de l'oxyde CoAl_2O_4 , synthétisé par la méthode co-précipitation, a été identifiée par la diffraction des rayons X réalisé à l'aide du logiciel Highscore plus. Le spectre DRX sur poudre de l'oxyde est représenté sur la (Figure III.1). Les positions et les intensités des raies de diffraction sont comparées à celle données par la fiche [JCPDS NO : 01-082-2251].

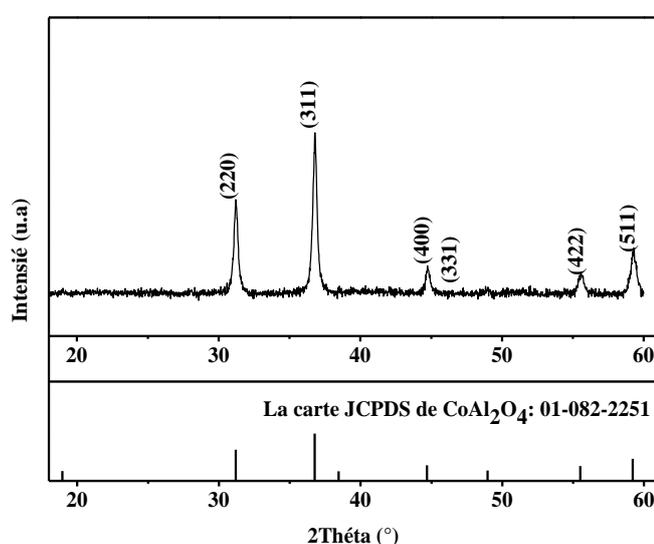


Figure III.1 : Spectre de diffraction X sur poudre de l'oxyde CoAl_2O_4

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules de CoAl_2O_4 synthétisées est illustré dans la Figure III.1. Les pics de diffraction révèle l'existence d'une structure spinelle cubique à faces centrées (cfc) avec le Groupe spatial $Fd-3m$ [114-117]. Aucun pic de diffraction secondaire n'est trouvé dans l'échantillon et aucune autre phase d'impureté n'a été détectée, ce qui indique qu'à partir d'une température de calcination de $900\text{ }^\circ\text{C}$, nous obtenons du CoAl_2O_4 de haute pureté.

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 (III.1) [118]:

$$D = \frac{\lambda \cdot k}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où :

- 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 ($\lambda = 0.154060 \text{ nm}$).

La taille moyenne de la cristallite D évaluée à partir du logiciel X'pert HighScore Plus est de 28,5 nm indiquant que le spinelle CoAl_2O_4 est nanocristallin. La surface spécifique S_{sp} de l'oxyde est déterminée, en supposant que les particules sont sphériques par la relation suivante (2):

$$S_{sp} = \frac{6}{\rho_{exp} D} \quad (\text{III.2})$$

Où :

- S_{sp} : est la surface spécifique de l'oxyde.
- ρ_{exp} : est la masse volumique expérimentale de l'oxyde.
- D : est la taille moyenne de la cristallite.

Les résultats de DRX obtenue par le logiciel de Highscore plus sont englobés dans le Tableau III. 1:

Tableau III.1 : Paramètres structuraux de l'oxyde CoAl_2O_4 .

Oxyde	Symétrie	Paramètre de maille (nm)	ρ_{exp} (g/cm^3)	D (nm)	Ssp (m^2/g)	Volume (Å^3)
CoAl_2O_4	Cubique	a= 0,81066	4,41	28,5	47,62	532,75

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

Le spectre infrarouge à transformation de fourrier (FTIR) du nanomatériau CoAl_2O_4 , enregistré dans le domaine $530\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, est représenté dans la Figure III.2.

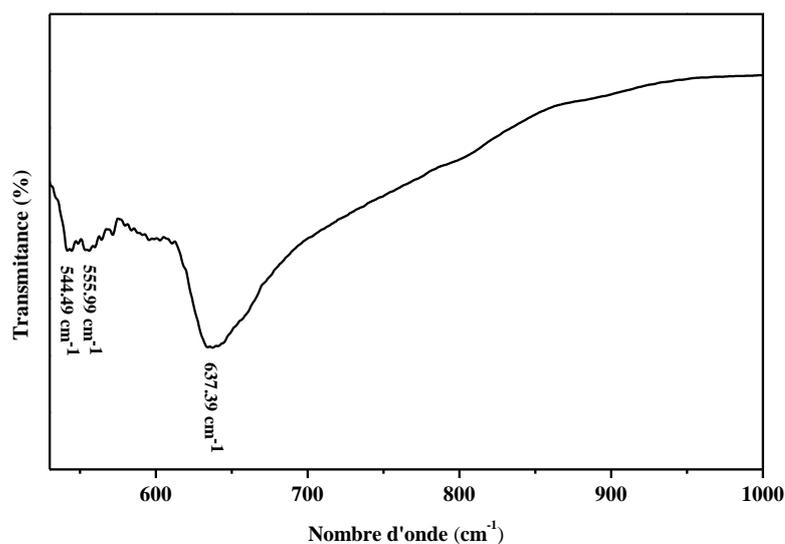


Figure III.2 : Le spectre infrarouge FTIR de l'oxyde spinelle CoAl₂O₄.

Trois pics importants sont observés vers 544,49, 555,99 et 637,39 cm⁻¹, qui sont attribués respectivement à la vibration d'étirement de Co–O, à la vibration d'étirement symétrique de Al–O et d'Al–O–Co [117, 119, 120] ce qui confirme la formation des nanoparticules spinelle CoAl₂O₄. Ces bandes correspondent aux vibrations d'étirement de groupes tétraédriques et octaédriques.

III.1.3- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La micrographie MEB du composé CoAl₂O₄ calcinée à 900 °C pendant 5 heures est présenté sur la Figure III.3.

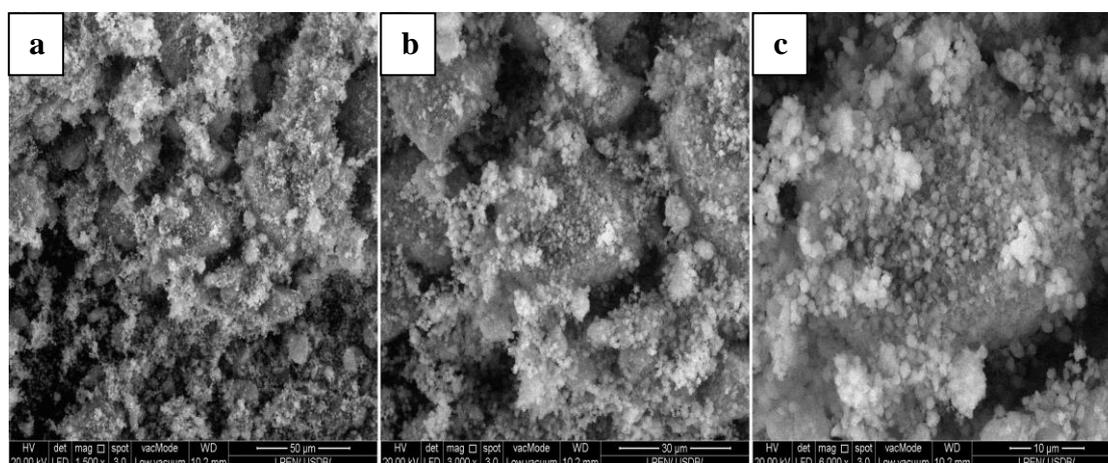


Figure III.3 : Morphologie par MEB d'oxyde CoAl₂O₄.

La Figure III.3 montre des micrographies de CoAl_2O_4 avec un différent grossissement de 1500X, 3000X et 6000X, où des particules aux morphologies sphériques sont observées. L'image (a) à faible grossissement suggère des distributions granulométriques homogènes, sans présence de grandes sphères. De plus, les MEB (b) et (c) montrent des particules dans la gamme 10-30 nm, avec la présence de certains agglomérats, dus à la petite taille des particules.

Selon l'EDX observé dans l'annexe 02 (dernière page de mémoire), la structure de CoAl_2O_4 peut être confirmée, d'où le Tableau III.2 contient le pourcentage atomique (%) de chaque élément de la nanoparticule CoAl_2O_4 :

Tableau III.2 : Pourcentage atomique (%) de chaque élément du composé CoAl_2O_4 .

Elément	Aluminium (Al)	Cobalt (Co)	Oxygène (O)	Totale
Pourcentage atomique (%)	56,17	32,91	10,92	100

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

Les propriétés optiques du CoAl_2O_4 sont importantes en photocatalyse, elles sont déterminées à partir des spectres de réflectance diffuse. L'exposant n est une fonction de la nature de la transition, $n = 2$ et $1/2$ respectivement pour les transitions directes et indirectes. Pour déterminer l'énergie de gap E_g , on trace le spectre de la réflectance diffuse (R%) de semi-conducteur CoAl_2O_4 en fonction de la longueur d'onde (Figure III.4).

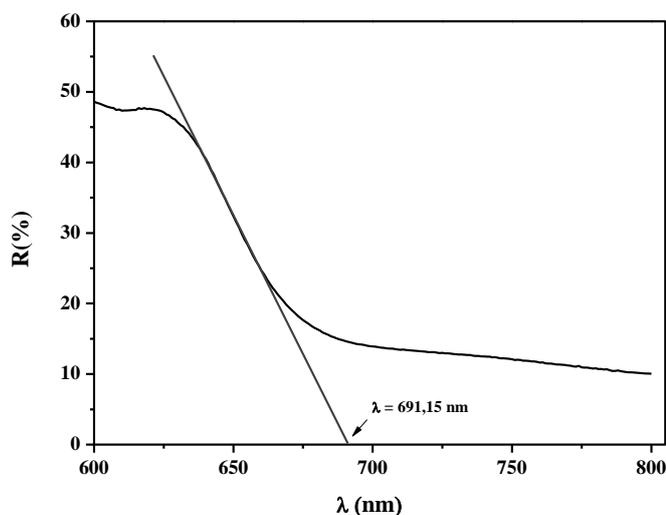


Figure III.4 : Le spectre de la réflectance diffuse (R%) en fonction des longueurs d'onde.

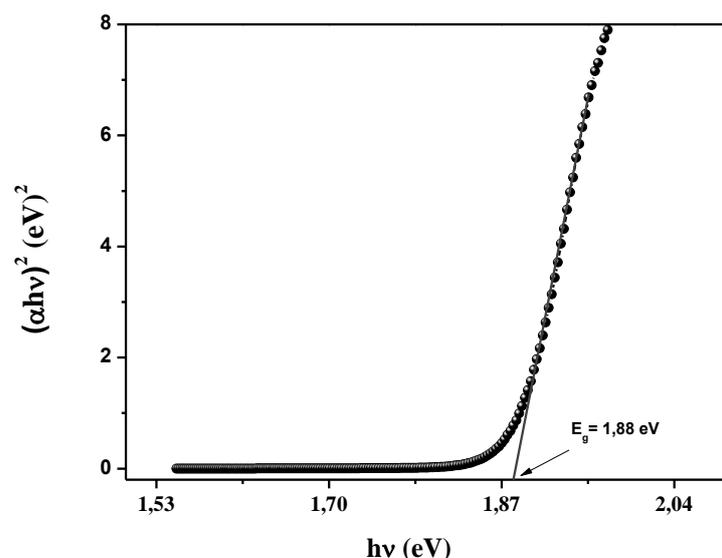


Figure III.5 : Transition optique directe de l'oxyde CoAl_2O_4 .

L'intersection du tracé linéaire $(\alpha hv)^2$ avec l'axe hv (Figure III.5) donne une transition (directe) à 1,88 eV qui confond avec la littérature 1,83eV [32] conforme à la couleur bleu et compatible avec les valeurs précédentes. Par conséquent, le spinelle CoAl_2O_4 est prometteur en tant que photocatalyseur dans le domaine de la lumière visible.

La valeur du gap optique obtenue est illustrée dans le Tableau III.3 :

Tableau III.3 : Valeur de l'énergie du gap optique direct du composé CoAl_2O_4 .

Spinelle	Gap expérimental (eV)
CoAl_2O_4	1,88

III.1.5- pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

La valeur du pH_{pzc} obtenue est de 6.97 indiquant une surface de catalyseur nulle (Figure III.9). Pour des valeurs différentes à ce pH, la surface de catalyseur est chargée positivement ou négativement.

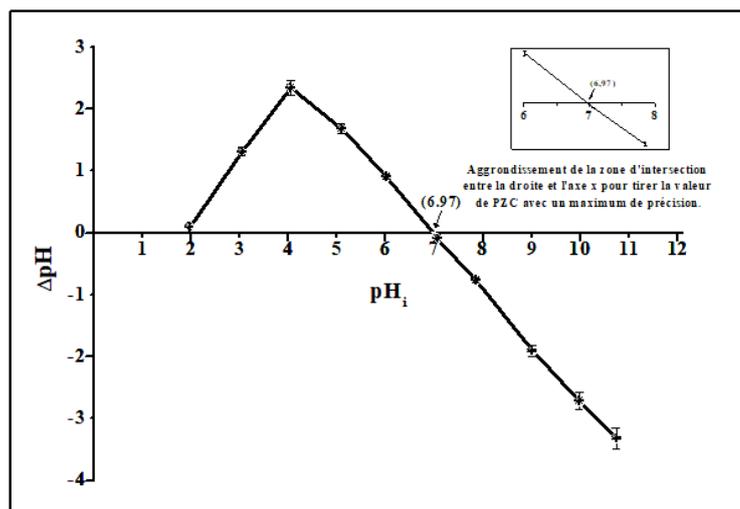


Figure III.6 : La variation de ΔpH en fonction de pH_i

La Figure III.6 représente la variation de ΔpH en fonction de pH_i dont laquelle nous avons déterminé la valeur de pH_{PZC} qui est égale à 6,97. La surface de CoAl_2O_4 est chargée positivement en milieu acide, ce qui favorise l'adsorption des anions de RC par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement et donc l'adsorption des anions de RC sera défavorisée.

III.2- Etude de l'activité photocatalytique de CoAl_2O_4

Dans le but d'évaluer les capacités photocatalytiques de notre semi-conducteur nous avons choisi comme aspect environnemental : la photodégradation de colorant de 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 CoAl_2O_4

Tout d'abord, nous avons tracé le spectre d'adsorption UV-Visible du RC dans la région d'absorption entre 200 nm et 800 nm afin de trouver la longueur d'onde maximale et idéale pour le processus de photodégradation du RC. Selon la Figure III.7, la longueur d'onde d'adsorption choisie est de 497 nm.

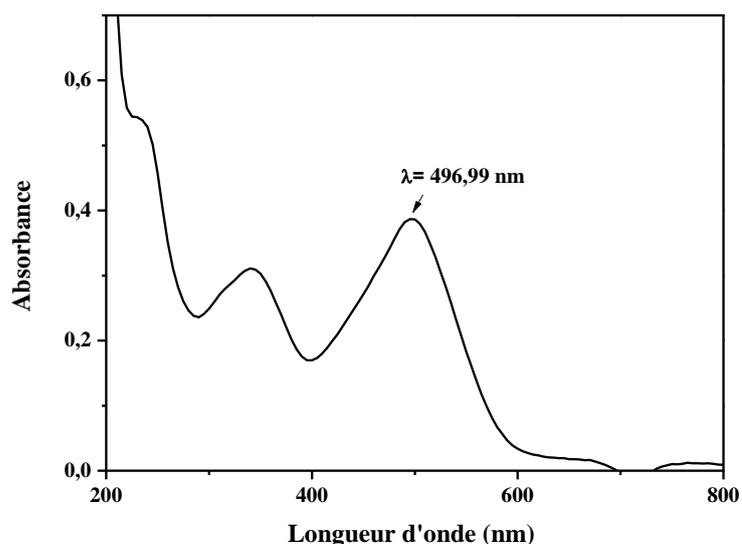


Figure III.7 : Spectre d'absorption UV-Visible du RC en fonction de la longueur d'onde.

Dans une longueur d'onde de 497 nm, une courbe d'étalonnage de RC a été tracée à partir d'une série des solutions filles de différentes concentrations : 2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm et 15 ppm ainsi qu'une concertation de 20 ppm pour la solution mère.

La Figure III.8 représente la variation de l'absorbance en fonction des différents concentrations 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 .

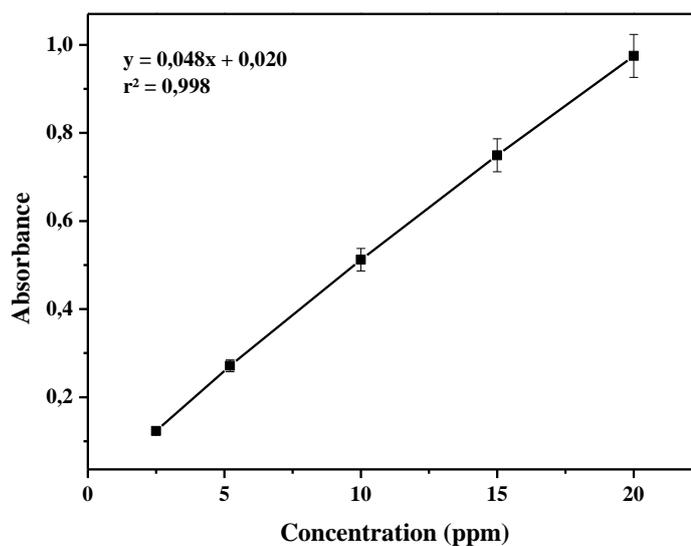


Figure III.8 : Courbe d'étalonnage du RC.

III.2.2- Optimisation de différentes conditions de la photodégradation

III.2.2.1- Effet du pH sur la photodégradation de RC

Selon un article précédent, la photolyse de RC est négligeable [108]. Le pH est un paramètre opérationnel très important en photocatalyse car il régit la charge de surface du photocatalyseur et les interactions avec les polluants, affectant ainsi directement l'efficacité du processus de dégradation. Pour cela, nous avons étudiés la photodégradation de RC en différents milieux de pH (acide, neutre et basique).

La Figure III.9 montre l'évolution de la dégradation photocatalytique du RC en fonction du pH.

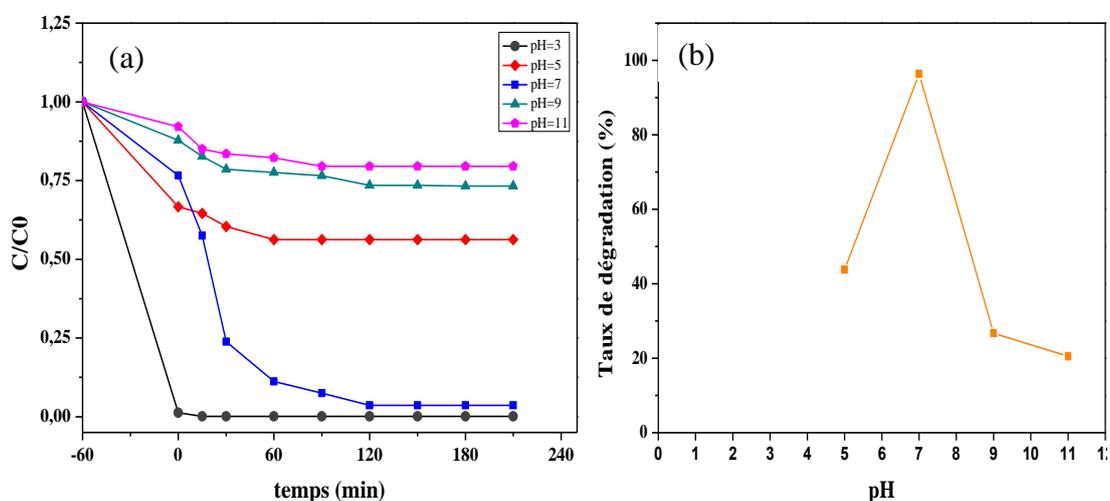


Figure III.9 : (a) Effet du pH sur la photodégradation du RC par le catalyseur CoAl_2O_4 ($[\text{RC}]=10$ ppm, Masse de $\text{CoAl}_2\text{O}_4= 60$ mg, $T= 25^\circ\text{C}$), (b) Taux de dégradation en fonction du pH.

Selon la Figure III.9.b, nous observons que :

- Le taux de dégradation est plus élevé dans la condition de $\text{pH}=7$ dont est égale à 96,38%, ce qui peut être expliquée par la présence de point de charge nul autour de cette valeur d'où les conditions d'adsorption sont optimales.
- A $\text{pH}=3$, nous avons obtenus une adsorption totale du fait que le rouge congo présente un indicateur coloré dans ce pH (de couleur bleu), pour cela nous avons éliminé ce cas qui ne correspond pas a la photodégradation.
- A pH basique, nous avons obtenues des faibles taux de dégradation du fait que nous avons une seul libération de radical libre OH^\bullet , produite par une réaction

entre les h^+ du catalyseur avec les OH^- de l'eau. Par contre à pH acide, nous remarquons selon le processus de la photodégradation (Figure II.10) que les e^- du catalyseur vont réagir avec les H^+ de l'eau, en libérant 2OH^\bullet se qui a conduit à l'augmentation du taux de dégradation par rapport a celle du milieu basique.

III.2.2.2- Effet de la concentration de colorant RC sur la photodégradation

La concentration du polluant est un paramètre clé qui influence directement sur l'efficacité du processus de photocatalyse. Pour cela, nous avons étudiées les tests photocatalytiques avec différentes concentrations de RC en maintenant un pH neutre et une masse du catalyseur égale à 300 mg /L (Figure III.10).

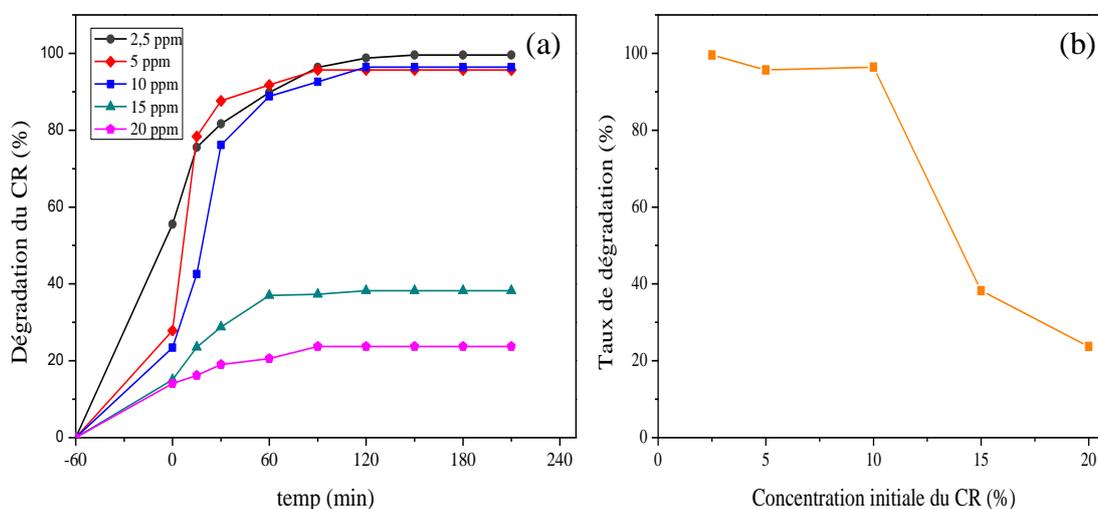


Figure III.10 : (a) Dégradation du rouge congo à différentes concentrations en fonction du temps (catalyseur 300 mg/L, pH=7, T=25°C). (b) taux de dégradation à différentes concentrations du RC.

Selon la Figure III.10, l'augmentation de la concentration initiale en RC diminue l'efficacité photocatalytique du RC, et le meilleur rendement d'environ 96,38% est obtenu pour une concentration de 10 ppm. Effectivement, l'augmentation de la concentration de la solution polluante diminue le nombre de photons qui atteignent la surface du catalyseur, ce qui entraîne une diminution de la production de paires (e^-/h^+) et donc une diminution des espèces réactives (OH^\bullet). Pour le cas de 2.5 ppm, nous avons obtenues environ 78% d'adsorption, pour cela ce cas n'a pas été pris en considération.

III.2.2.3. Effet de la masse du catalyseur sur la photodégradation du RC

La masse du catalyseur est aussi un paramètre important qui peut influencer l'efficacité du processus de photocatalyse. La Figure III.11 présente le taux de dégradation du RC à différentes masses du catalyseur CoAl_2O_4 .

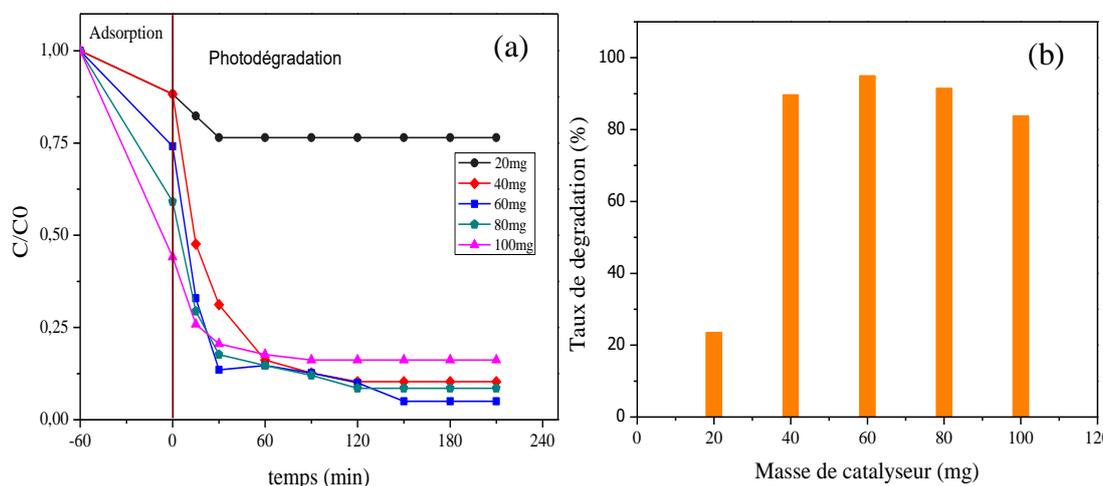


Figure III. 11 : (a) Dégradation du rouge congo à différentes masses de catalyseur en fonction du temps ($[\text{RC}] = 10 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$). (b) taux de dégradation à différentes masses du CoAl_2O_4 .

À première vue, nous observons une augmentation rapide du taux de photodégradation du RC, puis, après environ 2 heures, le processus se décélère considérablement pour atteindre une saturation. La recombinaison des paires électron-trou peut expliquer cela d'une part, et d'autre part l'occupation des sites actifs du catalyseur CoAl_2O_4 par le colorant RC. Selon la Figure III.11, nous observons également une augmentation du rendement de dégradation lorsque la masse du catalyseur atteint 40 mg, en notant qu'à la masse de 60 mg du catalyseur nous avons obtenues un taux de photodégradation maximum d'environ 96%. Ensuite, la photoactivité est considérablement réduite et devienne stable, ce qui peut être lié à la saturation totale de la surface spécifique du catalyseur. Au delà de cette masse, la photoactivité diminue sensiblement, ce qui peut être associée à la turbidité de la solution et à la diffusion de la lumière [121]. Donc, Il est recommandé de travailler avec une concentration massique du catalyseur de 60 mg.

III.2.2.4. Effet de flux lumineux sur la photodégradation du RC

De manière économique, nous avons considéré de modifier la source de lumière précédente (Lampe UV) par le soleil, une énergie naturelle aussi puissante qu'une lampe, ce qui a un impact essentiel sur le taux de photodégradation. La Figure III.12 présente le taux de dégradation du RC en variant la source de lumière.

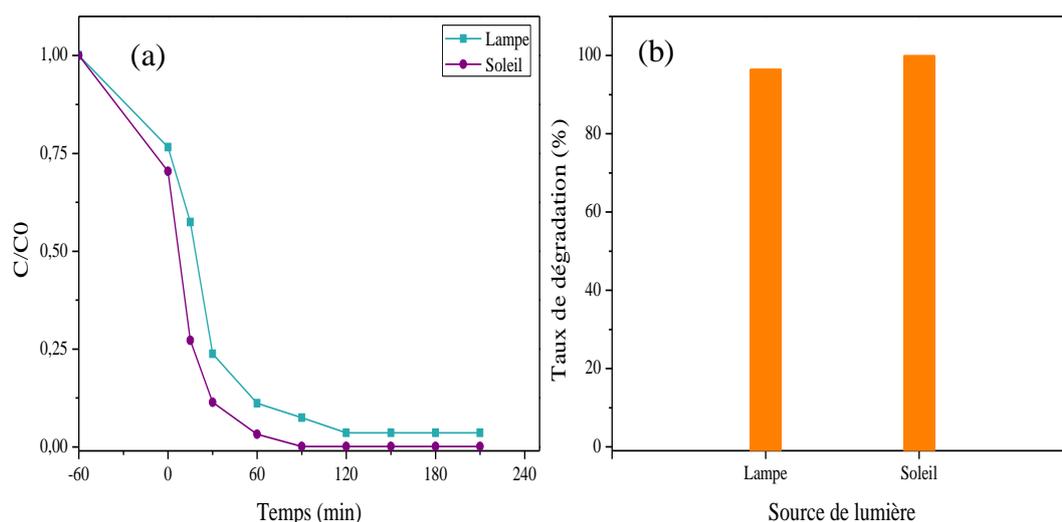


Figure III.12 : (a) Dégradation du rouge congo par différents source de lumière (flux lumineux) en fonction du temps ([RC]= 10 ppm, pH=7, masse de CoAl_2O_4 = 60 mg, $T=25^\circ\text{C}$), (b) taux de dégradation à différentes sources de lumière.

Dans la Figure III.12, nous observons que les deux différentes sources de lumière : lampe UV et soleil donnent des taux de dégradation élevée respectivement à 96,38% et 99,90%, nous expliquant cette différence par l'intensité de flux lumineux du soleil qui est trois fois plus puissante que celle de lampe UV (200W) ce qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction. Nous remarquons aussi que la saturation totale des sites actifs est étant environ 2 heures. Pour des raisons économiques, nous pensons toujours au soleil mais au cas de son absence nous pouvons le remplacer par trois lampes UV de 200W.

CONCLUSION

CONCLUSION

Notre étude portant sur la photodégradation de colorant rouge congo par le matériau CoAl_2O_4 synthétisé par la méthode de co-précipitation. Afin d'étudier les propriétés structurales, optiques et morphologiques de ce semi-conducteur, des techniques d'analyse ont été effectués : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage, la réflectance diffuse ainsi que le point de charge nul. Ces analyses nous ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- Les pics intenses des spectres de diffraction des rayons X ont confirmé la grande pureté et la bonne cristallinité de notre échantillon, ainsi que l'absence de phases secondaires dans les raies spectrales. La structure cristalline étant cubique avec un paramètre de maille a de 8,1066 Å. La taille moyenne des cristallites a été déterminée et trouvée de l'ordre de 28,5 nm.
- La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis de confirmer la structure spinelle et d'identifier les différentes bandes de vibrations caractérisant les liaisons Co–O, Al–O et Al–O–Co de catalyseur CoAl_2O_4 , ces derniers étant centrés à 544,49, 555,99 et 637,39 cm^{-1} .
- La morphologie du composé synthétisé est visualisée par la microscopie électronique à balayage (MEB). La micrographie de l'oxyde CoAl_2O_4 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 1,88 eV, donc le composé élaboré de l'oxyde CoAl_2O_4 est un semi-conducteur.

Par la suite, ce catalyseur a été utilisé dans la photodégradation du colorant textile rouge congo en variant les différents facteurs d'optimisation, afin de trouver les meilleures conditions et atteindre un taux de dégradation maximal.

Nous avons conclues comme résultats que le soleil présente une meilleure source pour la photodégradation de 10 ppm de RC par 300 mg/L de catalyseur CoAl_2O_4 , d'où nous avons obtenus un taux de dégradation approximativement total (99,90%). En cas d'absence du soleil, nous pouvons le remplacer par trois lampes UV de 200 W et avoir un même taux de dégradation.

Dans un avenir proche, cet oxyde pourrait être utilisé le traitement des eaux polluées par les rejets industrielles tel que les produits pharmaceutiques, les métaux lourds, les nitrates.... ainsi que la production d'hydrogène (énergie verte).

L'utilisation d'un lit fixe, basé sur un système thermodynamique ouvert, serait plus adaptée aux conditions réelles que l'utilisation d'un réacteur fermé.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. Gita, S., A. Hussan, and T. Choudhury, Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment. *Environ. Ecol*, 2017. **35**(3C): p. 2349-2353.
2. Lin, J., et al., Sustainable management of textile wastewater: a hybrid tight ultrafiltration/bipolar-membrane electrodialysis process for resource recovery and zero liquid discharge. *Industrial & engineering chemistry research*, 2019. **58**(25): p. 11003-11012.
3. Rendón-Castrillón, L., et al., Treatment of water from the textile industry contaminated with indigo dye: A hybrid approach combining bioremediation and nanofiltration for sustainable reuse. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2023. **8**: p. 100498.
4. Hessel, C., et al., Guidelines and legislation for dye house effluents. *Journal of environmental management*, 2007. **83**(2): p. 171-180.
5. Rajamanickam, D., P. Dhatshanamurthi, and M. Shanthi, Preparation and characterization of SeO₂/TiO₂ composite photocatalyst with excellent performance for sunset yellow azo dye degradation under natural sunlight illumination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. **138**: p. 489-498.
6. Zuo, S., et al., A facile and novel construction of attapulgite/Cu₂O/Cu/g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation. *Ceramics International*, 2017. **43**(3): p. 3324-3329.
7. Jezzini, A., ZnFe₂O₄ pour des applications en photocatalyse hétérogène dans le visible, 2020, Sorbonne Université; Université Libanaise.
8. Jadhav, S.A., et al., Magneto-structural and photocatalytic behavior of mixed Ni–Zn nano-spinel ferrites: visible light-enabled active photodegradation of rhodamine B. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020. **31**: p. 11352-11365.
9. Wang, F., H. Yang, and Y. Zhang, Enhanced photocatalytic performance of CuBi₂O₄ particles decorated with Ag nanowires. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018. **73**: p. 58-66.
10. Christie, R., *Colour chemistry 2014*: Royal society of chemistry.
11. Seyewetz, A. and P. Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles 1896*: Masson.
12. Welham, A., *The theory of dyeing (and the secret of life)*. 2000.

13. Zhenwang, L., C. ZhenLu, and L. Jianyan. The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. in 15th World Conference on Non-Destructive Testing. 2000.
14. Mansour, H.B., et al., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 2011. **24**(3): p. 209-238.
15. Naidja, L. and A. Malouki, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. 2010.
16. Bentahar, Y., Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, 2016, Université Côte d'Azur (ComUE).
17. Combes, R. and R. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 1982. **98**(2): p. 101-243.
18. Chen, B.-Y., Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and dose–response analysis. *Process Biochemistry*, 2006. **41**(7): p. 1529-1538.
19. Percy, A.J., N. Moore, and J.K. Chipman, Formation of nuclear anomalies in rat intestine by benzidine and its biliary metabolites. *Toxicology*, 1989. **57**(2): p. 217-223.
20. Tsuda, S., et al., The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2000. **465**(1-2): p. 11-26.
21. Heiss, G.S., B. Gowan, and E.R. Dabbs, Cloning of DNA from a *Rhodococcus* strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS microbiology letters*, 1992. **99**(2-3): p. 221-226.
22. Pagga, U. and D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 1986. **15**(4): p. 479-491.
23. Brown, M.A. and S.C. De Vito, Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 1993. **23**(3): p. 249-324.
24. Chung, K.-T., G. Fulk, and A. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Applied and Environmental Microbiology*, 1981. **42**(4): p. 641-648.

25. Rafii, F., J. Hall, and C. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by Clostridium species from the human intestinal tract. *Food and chemical Toxicology*, 1997. **35**(9): p. 897-901.
26. Purkait, M.K., et al., Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of hazardous materials*, 2007. **145**(1-2): p. 287-295.
27. Pavan, F.A., et al., Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes and Pigments*, 2008. **76**(1): p. 64-69.
28. AIMENE, S. and A. KACHI, Recyclage des matériaux biosorbants utilisé pour l'élimination de rouge Congo, Université KASDI-MERBAH Ouargla.
29. Guiza, S. and M. Bagane, Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau*, 2013. **26**(1): p. 39-50.
30. 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.
31. Meroufel, B., Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, 2015, Université de Lorraine.
32. Boudiaf, S., et al., Kinetic studies of Congo Red Photodegradation on the hetero-system CoAl₂O₄/ZnO with a stirred reactor under solar light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. **9**(4): p. 105572.
33. KHALLADI, A., F. DAMANE, and O. KHELIFT, Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption, 2020, universite Ahmed Draia-ADRAR.
34. Mall, I.D., et al., Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, 2005. **61**(4): p. 492-501.
35. KHOUDA, R., UTILISATION DES EPLUCHURES DE POMME DE TERRE COMME ADSORBANT POUR L'ELIMINATION DE ROUGE CONGO EN PHASE AQUEUSE, Kasdi Merbah University-Ouargla.
36. Goudjil, M.B., Valorisation des déchets agro-alimentaire cas des pétioles de palmier (Kornaf), UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA.
37. MESSAOUD, N., Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque Rouge Congo par coagulation-floculation. Mémoire de master. UIK, Département Informatique, Spécialité Génie Logiciel, 2016.

38. Dalhatou, S., Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries, 2014, Université de Grenoble; Université de Yaoundé I.
39. Zaviska, F., et al., Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 2009. **22**(4): p. 535-564.
40. Millet, M., L'oxygène et les radicaux libres. I. *Bios* (Paris), 1992. **23**(1-2): p. 67-70.
41. Millet, M., L'oxygène et les radicaux libres. I. *Bios*, 1992. **23**: p. 45-50.
42. Maestre, P., Métaux redox (cuivre, fer) et production de radicaux hydroxyles. Application à la cytotoxicité des quinones, 1991, Toulouse 3.
43. Pulgarin, C., et al., Electrochemical detoxification of a 1, 4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Research*, 1994. **28**(4): p. 887-893.
44. Doré, M., Chimie des oxydants et traitement des eaux 1989: Lavoisier Paris.
45. Schaller, V., Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur, 1996, EPFL.
46. Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, 2004, Université de Marne-la-Vallée (1991-2019).
47. Oturan, M.A., N. Oturan, and J.-J. Aaron, Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique*, 2004: p. 57-64.
48. Morin-Crini, N., G. Crini, and L. Roy, Eaux industrielles contaminées 2017: Presses universitaires de Franche-Comté.
49. Kommineni, S., et al., 3.0 Advanced oxidation processes. center for groundwater restoration and protection national water research institute, 2000.
50. Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 2008. **9**(1): p. 1-12.
51. Cazoir, D.-A., Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales, 2011, Université Claude Bernard-Lyon I.

52. Bora, L.V. and R.K. Mewada, Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. **76**: p. 1393-1421.
53. 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.
54. Simon, J., B. Dauby, and S. Nonet, Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue scientifique des ISILF*, 2008. **22**: p. 18-20.
55. Reyes, C., et al., Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006. **184**(1-2): p. 141-146.
56. Fox, M.A. and M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 1993. **93**(1): p. 341-357.
57. Helali, S., Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), 2012, Université Claude Bernard-Lyon I.
58. Hoang, L.V., Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, 2009, Poitiers.
59. Toor, A.P., et al., Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, 2006. **68**(1): p. 53-60.
60. Sagawe, G., et al., Analysis of photocatalytic reactors employing the photonic efficiency and the removal efficiency parameters: degradation of radiation absorbing and nonabsorbing pollutants. *Industrial & engineering chemistry research*, 2010. **49**(15): p. 6898-6908.
61. Ohsaka, T., et al., IR absorption spectroscopic identification of electroactive and electroinactive polyaniline films prepared by the electrochemical polymerization of aniline. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1984. **161**(2): p. 399-405.

62. 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.
63. Ollis, D.F., E. Pelizzetti, and N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental science & technology*, 1991. **25**(9): p. 1522-1529.
64. WISSEM, M.G.M., MASTER EN CHIMIE.
65. Dina, M., Etude des méthodes de synthèse et les caractéristiques des matériaux utilisés en photocatalyse, 2020, université de jijel.
66. SELKA, K. and B. NASRI, APPLICATION DE LA PHOTOCATALYSE POUR LA DEGRADATION DE LA POLLUTION AZOTES, 2020, universite Ahmed Draia-ADRAR.
67. Bekkouche, A., M. Hezili, and S.E. Kouras, Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques de quelques Oxydes Mixtes de type Pérovskite, 2022, Université de jijel.
68. Calvet, R., M. Tercé, and J. Arvieu. Mise au point bibliographique-Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. in *Annales Agronomiques*. 1980.
69. Ferro-Garcia, M., et al., Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir*, 1998. **14**(7): p. 1880-1886.
70. Zhao, H., et al., Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems. *Catalysis today*, 2004. **93**: p. 857-861.
71. Ollis, D., E. Pelizzetti, and N. Serpone, Photocatalysis: fundamentals and applications. Serpone and E. Pellizzetti (eds.) John Wiley and Sons, New York, 1989. **603**.
72. Pramauro, E., et al., Photocatalytic degradation of monuron in aqueous titanium dioxide dispersions. *Environmental science & technology*, 1993. **27**(9): p. 1790-1795.
73. Chitour, C.E., Physico-chimie des surfaces: Les interfaces gaz-solide et liquide-solide 1992: Office des publications universitaires.
74. Bergerot, L., Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, 2015, Université Grenoble Alpes (ComUE).
75. Ezbakhe, H., Caractéristiques thermiques et mécaniques de matériaux poreux utilisés comme isolants simples ou porteurs, 1986, Lyon 1.

76. Etienne, S. and L. David, Introduction à la physique des polymères-2e éd2012: Dunod.
77. YAHY, H., Physique des Semi-conducteurs. 2021.
78. Boyer, L., Analyse des propriétés de l'oxyde de grille des composants semi-conducteurs de puissance soumis à des contraintes électro-thermiques cycliques: vers la définition de marqueurs de vieillissement, 2010, Montpellier 2.
79. Moussaoui, N., Effet de la lumière sur les caractéristiques électrique des dispositifs à semi conducteurs.
80. Chovet, A. and P. Masson, Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique–université de Marseille, 2004.
81. Lévy, F., Physique et technologie des semiconducteurs. Vol. 18. 1995: PPUR presses polytechniques.
82. Bousbia, W. and Z. Boutaghane, Synthèse et caractérisation de particules semi-conductrices et leur application dans le traitement photocatalytique des polluants en phase liquide, 2019, Université de jijel.
83. Ajjoun, M., Étude par spectrométrie Raman de l'alliage Zn (1-x) Be (x) Se, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique, 2003, Université Paul Verlaine-Metz.
84. Kudo, A. and Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(1): p. 253-278.
85. Kezzim, A., Etude d'un nouveau semi-conducteur CuFeO₄ utilisé pour la photoréduction des métaux en solution, 2010, Alger.
86. RAACHE, M.N., Utilisation des photo-catalyseurs pour la production de l'hydrogène.
87. Abdelali, A., Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude nanoagrégats semi-conducteur de ZnS. mémoire de magister, université de Mentouri Constantine.
88. LOUNIS, B., Étude des propriétés structurales, optiques et électroniques du semiconducteur ScP, 2021, Faculté des Sciences et Technologies.
89. Boukedjouta, I., M. Aliouane, and A.E. Saoudel, Elaboration et caractérisation d'une cathode de type spinelle dope par Zn, 2023, Université de Jijel.
90. Vedrtnam, A., et al., A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. AIMS Materials Science, 2020. **7**(6): p. 800-835.
91. Saliha, T., Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte ZnSb₂O₄.

92. Zhao, Q., et al., Spinels: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. *Chemical reviews*, 2017. **117**(15): p. 10121-10211.
93. Fennour, F., F. Fridja, and Y.E. Boudjadja, Synthèse et caractérisation d'une céramique technique, 2021, Université de Jijel.
94. Niesz, K., P. Yang, and G.A. Somorjai, Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *Chemical communications*, 2005(15): p. 1986-1987.
95. Riman, R.E., W.L. Suchanek, and M.M. Lencka. Hydrothermal crystallization of ceramics. in *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 2002. Elsevier.
96. TABIT, K., Elaboration des matériaux aluminosilicates à base d'anorthite, de cordiérite et de zéolite Na-P1 à partir des cendres volantes et des scories Optimisation, caractérisation et propriétés, 2019, PhD thesis, Université Cadi Ayyad.
97. Aelion, R., A. Loebel, and F. Eirich, Hydrolysis of ethyl silicate. *Journal of the American chemical society*, 1950. **72**(12): p. 5705-5712.
98. Bouznit, Y., Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane. Diss. université de jijel, 2007.
99. Sabira, B. and C. Samira, Etude generale e methodes d'elaboration et de caracterisation des oxydes mixtes, 2020, université de jijel.
100. GHALMI, L., Etude des différentes techniques de caractérisation: par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO. Master, UNIVERSITE de TLEMCEM, 2018.
101. CHAIMA, A., Synthèse de spinelle Zn (1-x) CuxCo2O4 par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible Jury. 2021.
102. Bendaikha, M., Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition: les analogues de bleu de prusse, 2013, Université Mohamed Khider Biskra.
103. Keirsse, J., Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique, 2003, Université Rennes 1.
104. Hassanine Ghada, H.A., Synthèse, caractérisation et propriétés Photo-catalytique d'un composite à base de Fer et Bismuth BiFeO3-Bi2O3.
105. TCHENAR, Y.N., Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al2O3 (M= Cr, Cu, V) et de 5% RuO2/V2O5-Al2O3. Application à l, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.

106. Mekkaoui, A., ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES NANOSTRUCTUREES A BASE D'OXYDES, 2018, Université Mohamed Khider-Biskra.
107. Benhizia, K. and F. Bouhaiza, Etude de l'effet des substitutions dans les supraconducteurs à base de Bismuth. 2013.
108. Doufar, N., et al., Structural and photochemical properties of Fe-doped ZrO₂ and their application as photocatalysts with TiO₂ for chromate reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020. **386**: p. 112105.
109. ZENNAKI, A., Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, 2016, 04/01/2017.
110. Brouri, T., Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO, 2011, Université Paris-Est.
111. KHEMISSAT, G. and M. ALLOUNE, Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules à l'aide de d'extrait de menthe, Université KASDI-MERBAH Ouargla.
112. Camut, A., Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz: aspects analytiques et organisationnels, 2009, UHP-Université Henri Poincaré.
113. BELLATRACHE, K., Préparation d'un nouveau composé (PVC 4000 M-1, 12-Diaminododécane) et (PVC 4000 M-1, 2-Diaminopropane) pour l'extraction des Métaux Lourds des eaux polluées, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
114. Wang, S.-F., et al., A comparative study of ZnAl₂O₄ nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials. *Scientific reports*, 2015. **5**(1): p. 12849.
115. Yadav, A. and D. Varshney, Structural and temperature dependent dielectric behavior of Cr and Zn doped MnFe₂O₄ nano ferrites. *Superlattices and Microstructures*, 2018. **113**: p. 153-159.
116. Wang, C.-F., et al., Electrochemical biosensors based on antibody, nucleic acid and enzyme functionalized graphene for the detection of disease-related biomolecules. *Analyst*, 2020. **145**(5): p. 1550-1562.
117. Gao, H., et al., A new route for the preparation of CoAl₂O₄ nanoblue pigments with high uniformity and its optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018. **86**: p. 206-216.

118. Bardaoui, A., et al., Exploring the impact of annealing temperature on morphological, structural, vibrational and electron paramagnetic resonance properties of starch-mediated spinel CoAl_2O_4 : Experimental and DFT study. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024. **335**: p. 124732.
119. Pathak, B., et al., Enhanced stability and tunable bandgap of Zn-and Cu-doped cobalt aluminate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021. **32**: p. 182-190.
120. Salavati-Niasari, M., M. Farhadi-Khouzani, and F. Davar, Bright blue pigment CoAl_2O_4 nanocrystals prepared by modified sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009. **52**: p. 321-327.
121. Gherbi, R., M. Benamira, and Y. Bessekhoud, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of Mg-doped ZnMn_2O_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. **851**: p. 156797.

ANNEXES UTILISÉS

ANNEXE 01 : SPECTRE DRX

Name and formula

Reference code: 01-082-2251

Mineral name: Spinel
Compound name: Cobalt Aluminum Oxide
ICSD name: Cobalt Aluminum Oxide

Empirical formula: Al_2CoO_4
Chemical formula: CoAl_2O_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd-3m
Space group number: 227

a (Å): 8,1066
b (Å): 8,1066
c (Å): 8,1066
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 4,41
Volume of cell (10⁶ pm³): 532,75
Z: 8,00

RIR: 2,92

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Corrosion
Inorganic
Mineral
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 078414
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 078414
Calculated Pattern Original Remarks: REM RVP
Calculated Pattern Original Remarks: REM ODS
Calculated Pattern Original Remarks: REM K Sample annealed at 1150 C for 20 m
Temperature Factor: ITF
Calculated Pattern Original Remarks: REM TEM Mentioned.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*

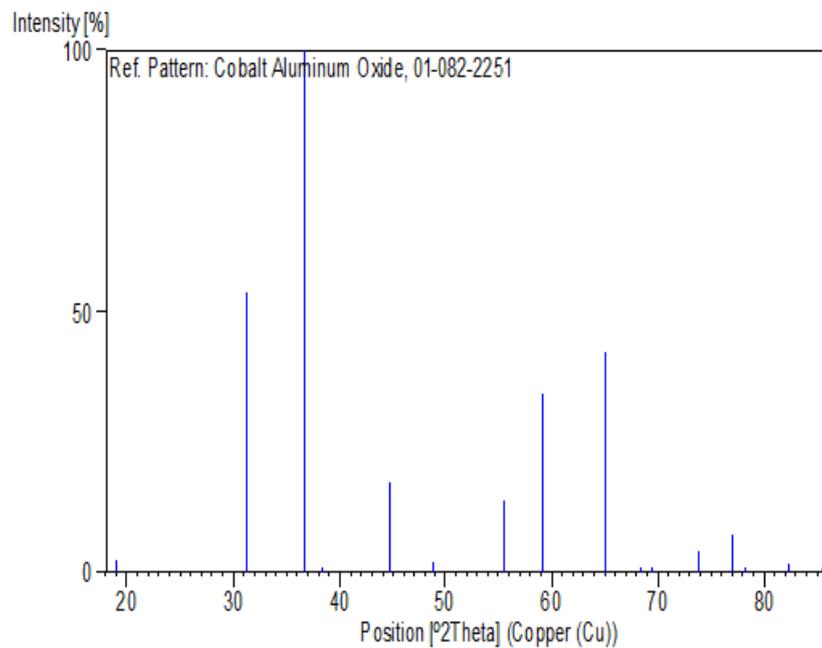
Structure:

O'Neill, H.St.C., *Eur. J. Mineral.*, **6**, 603, (1994)

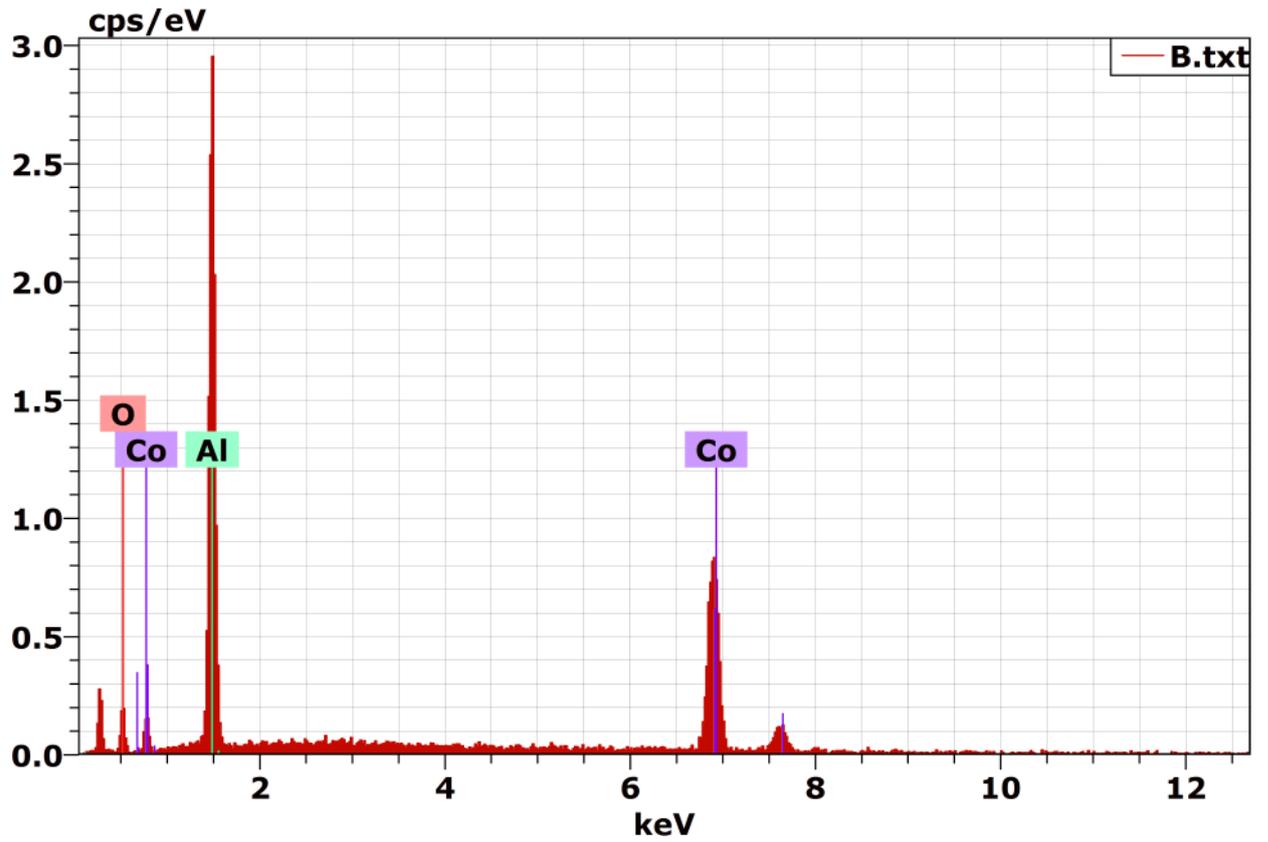
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,68037	18,946	2,3
2	2	2	0	2,86613	31,181	53,8
3	3	1	1	2,44424	36,740	100,0
4	2	2	2	2,34019	38,436	0,1
5	4	0	0	2,02666	44,678	17,3
6	3	3	1	1,85979	48,936	2,0
7	4	2	2	1,65476	55,486	13,6
8	5	1	1	1,56012	59,174	34,1
9	4	4	0	1,43307	65,030	41,9
10	5	3	1	1,37027	68,410	0,2
11	4	4	2	1,35111	69,518	0,1
12	6	2	0	1,28177	73,878	4,0
13	5	3	3	1,23625	77,085	7,3
14	6	2	2	1,22212	78,144	0,9
15	4	4	4	1,17009	82,345	1,6
16	5	5	1	1,13516	85,466	0,6

Stick Pattern



ANNEXE 02 : SPECTRE EDX



Spectrum: CoAl₂O₄

Element	Series	Net	unn.C [wt.%]	norm.C [wt.%]	Atom.C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
aluminium	K-series	4723	26.78	41.76	56.17	4.29
cobalt	K-series	2826	34.27	53.43	32.91	3.56
oxygène	K-series	185	3.09	4.81	10.92	3.72

Total:64.14100.00100.00