

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire Physico-chimique des matériaux catalytique

# Mémoire

## EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Sciences et Technologies Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie chimique

Présenté par : Melissa OULHACI et Hamida OUARI

### *Thème*

**Elaboration des catalyseurs spinelle ( $Cu_{1-x}Zn_xMn_2O_4$ ) et leur application pour  
l'élimination du bleu de méthylène.**

Soutenue le 06/07/2024

Devant le jury composé de :

| Nom et Prénom           | Grade |                      |              |
|-------------------------|-------|----------------------|--------------|
| ROUBA Nabila            | MCB   | Université de Bejaia | Président    |
| BOUAKAZ Boubkeur Seddik | MCB   | Université de Bejaia | Examinateur  |
| IKKOUR Kahina           | MCA   | Université de Bejaia | Encadrant    |
| BOUARICHE Zakia         | MAA   | Université de Bejaia | Co-encadrant |

Année Universitaire : 2023/2024

# Remerciement

*Au terme de ce modeste travail, nous tenons à remercier DIEU tout puissant de nous gratifier de sa miséricorde et nous avoir donné courage, volonté et surtout santé pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à témoigner ma gratitude et ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce projet de fin d'étude et plus particulièrement je remercie les personnes suivantes :*

*A **M<sup>me</sup> Kahina IKKOUR** et **M<sup>me</sup> Zakia BOUARICHE** de nous avoir encadré et de nous avoir témoigné leur soutien, leur aide, leurs conseils, leur confiance et leur gentillesse au bon déroulement de ce travail.*

*A **M<sup>me</sup> Dounia AITOUCHE** doctorante au laboratoire des sciences exactes pour sa participation dans la direction de ce mémoire.*

*A l'équipe de laboratoire de physico-chimie des matériaux et catalyse (LPCMC) de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia, ou est réalisé le travail présenté dans ce mémoire.*

*Aux membres de centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimique (CRAPC).*

*A tous les enseignants et professeurs du département génie des procédés de l'Université d'A-Mirra de Bejaia.*

*Aux membres du jury d'avoir accepté de juger notre travail.*

*Finally, la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien moral et l'effectif de nos familles. On remercie donc nos **chers parents** qui nous ont aidés à être ce que nous sommes et qui nous ont entourés avec tant d'amour et d'affection. On remercie leur dévouement, leur consacre de temps et leur présence constante au cours de toutes ces années d'études. On ne saurait jamais les remercier assez pour leur bien. « Merci, ce travail est le vôtre. On vous aime... ».*

# Dédicace

*Avec du courage et de la confiance on arrive toujours à nos fins.*

*Ce modeste projet de fin d'étude est dédié à mes très chers parents qui ont été et le sont toujours à mes côtés que dieu vous gardent pour moi.*

*A tous ceux qui m'ont toujours poussé et motivé durant mes études.*

*A mon cher frère Farés et sa femme Silia.*

*A mes chers sœurs Kahina, Vanissa et son époux Atou.*

*A ma petite nièce adorable que j'apprécie très fort Ania.*

*A mon cher mari Farid et toute sa famille.*

*A ma confidente Mary.*

*A ma famille et tous mes amis sans exception.*

*A mon binôme Mida et toute sa famille.*

*A tous les étudiants en Master II Génie des procédés et en particulier mes amis de la spécialité génie chimique.*

***Mélissa***

# Dédicace

*Avec du courage et de la confiance on arrive toujours à nos fins.*

*Ce modeste projet de fin d'étude est dédié à mes très chers parents qui ont été et le sont toujours à mes côtés que dieu vous gardent pour moi.*

*A tous ceux qui m'ont toujours poussé et motivé durant mes études.*

*A mes chers frères Nabil, Lyer et Tarik .*

*A mes chères sœurs Fahima, Sabrina et Tassadit .*

*A mon cher fiancé Youcef et toute sa famille.*

*A mes confidentes Mary et Sabah.*

*A ma famille et tous mes amis sans exception.*

*A mon binôme Mili et toute sa famille.*

*A tous les étudiants en Master II Génie des procédés et en particulier mes amis de la spécialité génie chimique.*

***Hamida***

---

---

## Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

**Introduction**.....1

### Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les colorants.....3

I.1.1. Généralités sur les colorants.....4

I.1.2. Définition des colorants.....4

I.1.3. Classification des colorants.....5

I.1.3.1. Colorants naturels.....5

I.1.3.2. Colorants synthétiques.....5

I.1.3.2.1. Classification chimique..... 5

I.1.3.2.2. Classification tinctoriale.....6

I.1.4. Utilisation et application des colorants.....7

I.1.5. Toxicité et impacts.....7

I.1.5.1. Toxicité sur l'environnement.....8

I.1.5.2. Toxicité sur la santé humaine.....8

I.1.6. Le colorant a étudié.....9

I.1.6.1. Le bleu de méthylène (BM).....9

I.1.7. Moyens et traitements.....10

I.1.8. Traitements de la pollution organique.....11

I.1.8.1. Nécessité de traiter les polluants organiques.....11

---

|   |    |
|---|----|
| I.1.8.2. Procédés de traitements de la pollution organique..... | 11 |
| I.1.8.2.1. Méthodes biologiques.....                            | 11 |
| I.1.8.2.2. Méthodes physiques.....                              | 11 |
| I.1.8.2.3. Méthode physico-chimique.....                        | 12 |
| I.1.8.2.4. Méthodes chimiques.....                              | 12 |
| I.2. La photocatalyse.....                                      | 12 |
| I.2.1. Photocatalyse en milieu hétérogène.....                  | 13 |
| I.2.1.1. Définition.....  | 13 |
| I.2.1.2. Principe.....  | 13 |
| I.2.2. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène.....      | 15 |
| I.2.2.1. Influence de la température.....                       | 15 |
| I.2.2.2. Influence de pH.....                                   | 16 |
| I.2.2.3. Influence de l'intensité lumineuse.....                | 16 |
| I.2.2.4. Influence de la concentration du la polluant.....      | 17 |
| I.2.2.5. Influence de la masse photocatalyseur.....             | 17 |
| I.2.3. Application de la photocatalyse.....                     | 17 |
| I.2.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....      | 18 |
| I.2.4.1. Avantages de la photocatalyse.....                     | 18 |
| I.2.4.2. Inconvénients de la photocatalyse.....                 | 18 |
| I.2.5. Les matériaux utilisés en photocatalyse.....             | 19 |
| I.2.5.1. Pérovskite.....  | 19 |
| I.2.5.2. Spinelle.....  | 20 |
| I.3. L'oxyde de zinc (ZnO).....                                 | 22 |

---

|   |    |
|---|----|
| I.3.1. Généralités.....                                   | 22 |
| I.3.2. Propriétés de l'oxyde de zinc.....                 | 24 |
| I.3.2.1. Propriétés électronique.....                     | 24 |
| I.3.2.2. Propriétés optiques.....                         | 25 |
| I.3.2.3. Propriétés chimiques.....                        | 25 |
| I.3.2.4. Propriétés catalytiques.....                     | 26 |
| I.4. Description de la structure spinelle $AB_2O_4$ ..... | 26 |
| I.4.1. Historique.....                                    | 26 |
| I.4.2. Les catégories des spinelles.....                  | 27 |
| I.4.3. La structure spinelle.....                         | 28 |
| I.4.4. Les différents types des spinelles.....            | 30 |
| I.4.4.1. Spinelle direct.....                             | 31 |
| I.4.4.2. Spinelle inverse.....                            | 31 |
| I.4.4.3. Spinelles mixtes ou intermédiaires.....          | 31 |
| I.4.5. Propriétés des oxydes spinelles.....               | 33 |
| I.4.5.1. Propriétés électroniques.....                    | 33 |
| I.4.5.2. Propriétés optiques.....                         | 35 |
| I.4.5.3. Propriétés magnétiques.....                      | 36 |

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

|   |    |
|---|----|
| II.1. Produits chimiques utilisés.....  | 37 |
| II.2. Synthèse des photo-catalyseurs.....   | 38 |
| II.2.1. Synthèse d'une spinelle massique $ZnMn_2O_4$ , $CuMn_2O_4$ et $Cu_{1-x}Zn_xMn_2O_4$ ..... | 38 |
| II.2.1.1. Calcul de la masse des sels précurseurs.....  | 38 |

---

|   |    |
|---|----|
| II.2.1.2. Description des étapes de préparation des spinelles $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ )..... | 39 |
| II.3. Description de l'installation.....  | 41 |
| II.3.1. Le dispositif expérimental UV.....  | 41 |
| II.3.2. Le dispositif expérimental visible.....   | 41 |
| II.3.3. Procédures expérimentales.....  | 42 |
| II.4. Méthodes d'analyse.....   | 43 |
| II.4.1. Spectrophotométrie UV visible.....  | 43 |
| II.5. Méthodes de caractérisation expérimentale.....  | 45 |
| II.5.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible.....  | 45 |
| II.5.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....  | 46 |
| II.5.2. UV- Visible solide.....   | 47 |
| II.5.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....   | 48 |
| II.5.4. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF).....  | 50 |
| II.5.5. La fluorescence X (FRX).....  | 52 |

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

|  |    |
|--|----|
| III.1. Résultats de la caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....                       | 53 |
| III.1.1. Analyse chimique du catalyseur par fluorescence X (FX).....                               | 53 |
| III.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....                               | 54 |
| III.1.3. Analyse des catalyseurs par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)..... | 57 |
| III.1.4. Analyse DRS par UV-solide pour la détermination du gap optique.....                       | 57 |
| III.2. Photo-dégradation de bleu de méthylène (BM).....  | 60 |

---

|  |           |
|--|-----------|
| III.2.1. Effet des différents paramètres opératoires.....  | 60        |
| III.2.1.1. Effet du PH de la solution sur la photodégradation l'UV.....                              | 60        |
| III.2.1.2. Effet de la concentration de la solution sur la photodégradation dans l'UV.....           | 62        |
| III.2.1.2.1. Étude de la cinétique de la photodégradation.....                                       | 64        |
| III.2.1.3. Effet de la masse du catalyseur dans l'UV.....  | 66        |
| III.2.1.4. Effet de la substitution de Cu par Zn sur la photodégradation de l'UV-Visible à PH=8..... | 67        |
| III.2.1.4.1. Étude de la cinétique de la photodégradation.....                                       | 70        |
| <b>Conclusion.....</b>   | <b>73</b> |

## **Références bibliographiques**

## **Résumé**

## Liste des figures

### Chapitre I : Etude bibliographique

|  |    |
|--|----|
| Figure I.1 : Interaction entre lumière et semi-conducteur (SC).....  | 13 |
| Figure I.2 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.....  | 15 |
| Figure I.3: (a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO <sub>3</sub> , (b) Structure pérovskite cubique idéale de type ABO <sub>3</sub> en trois dimensions..... | 20 |
| Figure I.4: Structure de spinelle AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....   | 21 |
| Figure I.5 : Les structures cristallines de ZnO.....   | 23 |
| Figure I.6 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a,b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel.....   | 23 |
| Figure I.7 : Structure de bandes d'énergies de ZnO.....  | 25 |
| Figure I.8 : Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.....   | 27 |
| Figure I.9 : Représentation de la structure spinelle MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....  | 29 |
| Figure I.10 : Représentation de deux cubes adjacents d'arête.....  | 30 |
| Figure I.11 : Variation du taux d'inversion $\lambda$ avec la température de trempe pour NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....  | 32 |
| Figure I.12 : Structure électronique d'un solide.....  | 33 |
| Figure I.13 : Les trois types de matériaux selon la largeur du gap.....  | 34 |
| <b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b>   |    |
| Figure II.1 : Protocole opératoire de préparation des spinelles.....   | 40 |
| Figure II.2 : Montage utilisé pour la dégradation du BM.....   | 41 |
| Figure II.3 : Montage utilisé pour la dégradation du la BM dans visible.....   | 42 |
| Figure II.4 : Centrifugeuse.....   | 43 |
| Figure II.5 : Schéma dans le trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.....  | 45 |

|  |    |
|--|----|
| Figure II.6 : Le spectrophotomètre d'absorption liquide utilisé.....   | 45 |
| Figure II.7: Solution mère de BM.....  | 46 |
| Figure II.8: Courbe d'étalonnage de BM.....  | 47 |
| Figure II.9 : Spectromètre UV-VIS solide utilisé.....  | 48 |
| Figure II.10 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....   | 49 |
| Figure II.11 : Appareil DRX utilisé.....   | 50 |
| Figure II.12 : Spectromètre infrarouge utilisé.....  | 51 |
| Figure II.13 : Appareil fluorescence X (FX) utilisé.....   | 52 |
| <br><b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>  |    |
| Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....   | 54 |
| Figure III.2 : Spectres infrarouge des catalyseurs $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....   | 57 |
| Figure III.3 : Spectres de l'absorption optique des photocatalyseurs (UV solide):<br>$\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....                               | 59 |
| Figure III.4 : Effet du Ph de la solution sur la photodégradation du BM du catalyseur $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ dans l'UV : C=5 ppm, m=0.01 g.....                         | 60 |
| Figure III.5 : Image de la solution de BM traité avec $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ pendant 3h dans l'UV.....  | 62 |
| Figure III.6 : Effet de la concentration sur la photodégradation du BM du catalyseur $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ dans l'UV : Ph=8, m=0.01 g.....                             | 63 |
| Figure III.7 : Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM pour différentes concentrations initiales.....   | 65 |
| Figure III.8 : Effet de la masse sur la photodégradation du BM du catalyseur $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ dans l'UV : Ph=8, C=5 ppm.....                                      | 66 |
| Figure III.9 : Effet de la substitution de Cu par Zn sur la photodégradation de l'UV-Visible : pH=8, C=5 ppm, m=0.01 g. (A : irradiation UV, B : irradiation visible)..... | 68 |

---

|  |    |
|--|----|
| Figure III.10 : Cinétique de dégradation de BM par $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ avec $X= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$ , à $\text{pH}=8$ , $C=5$ ppm et $m=0.01$ g. (A : irradiation UV, B : irradiation visible)..... | 71 |
|--|----|

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Etude bibliographique

|   |    |
|---|----|
| Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....         | 4  |
| Tableau I.2 : Classification des colorants.....                               | 7  |
| Tableau I.3 : Caractéristiques du bleu de méthylène.....                      | 10 |
| Tableau I.4 : Les trois catégories spinelles.....                             | 28 |
| Tableau I.5 : Energie de bande interdite des différents semi-conducteurs..... | 35 |

### Chapitre II : Matériels et méthodes

|   |    |
|---|----|
| Tableau II.1 : caractéristique des sels précurseurs métallique utilisés dans la préparation<br>Des spinelles..... | 37 |
| Tableau II.2 : Masse de précurseur nécessaire dans la préparation des spinelles.....                              | 38 |

### Chapitre III : Résultats et discussion

|   |    |
|---|----|
| Tableau III.1 : Les résultats obtenus par fluorescence X (FX).....  | 54 |
| Tableau III.2 : Diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens<br>CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....   | 56 |
| Tableau III.3 : Pourcentage de dégradation de BM sur CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à différentes pH.....   | 61 |
| Tableau III.4: Pourcentage de dégradation de BM sur CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à différentes concentrations.<br>.....   | 64 |
| Tableau III.5 : Constantes de vitesses obtenues à partir du modèle de premier ordre.....  | 66 |
| Tableau III.6: Pourcentage de dégradation de BM sur CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à différentes masses.....  | 67 |
| Tableau III.7 : Le pourcentage de dégradation de BM sur les photocatalyseurs Cu <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>sous irradiation UV-Visible..... | 70 |
| Tableau III.8 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation du BM sur les<br>différents catalyseurs en lumière UV-Vis.....                                    | 72 |

## Liste des abréviations et symboles

- **A** : Absorbance ou densité optique.
- **BM** : Blue de méthylène.
- **BC** : Bande de conduction.
- **BI** : Bande Interdite.
- **BV** : Bande de Valence.
- **BET** : Brunauer-Emett-Teller.
- **C** : Concentration.
- **DRX** : Diffraction des rayons X.
- **Eg** : Energie de gap.
- **FX** : Fluorescence X.
- **h $\nu$**  : Energie de la lumière incidente.
- **IRTF** : Infrarouge a transformé de Fourier.
- **I** : L'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.
- **Kapp** : Constante de vitesse apparente.
- **L** : Épaisseur de la cellule optique.
- **L-H** : L'algorithme de Hunt.
- **m** : Masse.
- **pH** : Potentiel d'hydrogène.
- **POAs** : Procédés d'Oxydation Avancée.
- **PCN** : Point de charge nulle.
- **R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation.
- **SC** : Semi-conducteur.
- **T** : Température (°C).
- **tr** : Tours.
- **UV** : Ultra-violet.
- **UV-Vis** : Ultraviolet-Visible.
- **V** : Volume.
- **$\lambda$**  : Longueur d'onde (nm).
- **$\pi$**  : Liaison  $\pi$ .
- **v** : Vitesse de dégradation photocatalytique.
- **$\theta$**  : Taux de recouvrement.

- $\lambda$  : Degré d'inversion.
- $\epsilon$  : Coefficients d'extinction molaire.
- $\beta$  : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.
- $\theta$  : L'angle de diffraction.

# *Introduction*

## Introduction

Depuis le XVIII<sup>e</sup> siècle, l'industrialisation des villes et la densification des populations ont provoqué une pollution des cours d'eau sans précédent. Les colorants, considérés comme l'un des polluants les plus nocifs, sont utilisés dans de nombreux secteurs, y compris l'alimentation, les cosmétiques et la santé, surtout dans l'industrie textile. Les composés organiques présents dans les eaux usées sont souvent peu biodégradables, et les systèmes d'épuration ne sont pas toujours efficaces pour les éliminer complètement, entraînant ainsi leur accumulation dans le cycle de l'eau.[1]

Pour atténuer les impacts négatifs des polluants, divers procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont appliqués. Récemment, l'accent a été mis sur le développement de nouvelles méthodes, comme les procédés d'oxydation avancés (POAs).[2] Parmi ces innovations, la dégradation photocatalytique se distingue comme une solution prometteuse contre la pollution de l'eau. Grâce à sa capacité à décomposer différents polluants, cette méthode offre des perspectives encourageantes pour améliorer la qualité des eaux usées.[3]

La photocatalyse est un processus qui utilise la lumière pour accélérer les réactions chimiques en présence d'un photocatalyseur, souvent des semi-conducteurs. Ces matériaux ont la capacité d'absorber la lumière et de générer une paire d'électrons et de trous dans un milieu aqueux. Cette séparation des charges entraîne la minéralisation des polluants organiques, les transformant en particules plus petites telles que le dioxyde de carbone et l'eau.[4]

L'objectif de ce travail est de synthétiser des catalyseurs basés sur une structure spinelle ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) préparés par la méthode d'auto-combustion et leur application pour l'élimination des polluants organiques, notamment le bleu de méthylène (BM). Ce travail examine l'effet de certains paramètres, tels que le pH de la solution, la concentration initiale de bleu de méthylène et la masse du catalyseur.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Chapitre 1 : présente une étude bibliographique sur les colorants, en particulier le bleu de méthylène, le principe de la photocatalyse et les propriétés des catalyseurs de type spinelle ainsi que leur application dans la dégradation du bleu de méthylène.
- Chapitre 2 : est consacré à la présentation des étapes de synthèse des catalyseurs et du principe des différentes analyses physico-chimiques réalisées (DRX, IR, UV, FX).

➤ Chapitre 3 : est dédié à la présentation et discussion des résultats expérimentaux.

Enfin, les principaux résultats obtenus seront récapitulés dans une conclusion générale.

***Chapitre I :***  
***Etude bibliographique***

# Chapitre I

## Etude bibliographique

Ce chapitre présente une étude bibliographique sur les colorants et la photocatalyse. Les principaux points abordés sont la classification et les propriétés des colorants, le fonctionnement de la photocatalyse et ses facteurs d'influence, ainsi que les propriétés de l'oxyde de zinc et des spinelles utilisés comme photocatalyseurs.

### **I.1. Les colorants**

L'utilisation des couleurs par l'homme remonte à ses débuts, comme le montrent les peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, les céramiques mésopotamiennes, les vêtements des tombes égyptiennes, les décors corporels des populations primitives, etc. Au départ, les pigments provenaient principalement des « terres colorées », puis ont été complétés par ceux des fibres végétales et animales. Cette utilisation précoce de la couleur témoigne de l'importance culturelle et esthétique qu'elle revêtait pour les premières sociétés humaines.

Les premiers colorants utilisés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale telle que les terres colorées. Avec le développement de techniques comme le tissage, l'homme s'est ensuite tourné vers l'utilisation de teintures d'origine végétale ou animales. Cette évolution dans l'utilisation des colorants reflète l'ingéniosité humaine dans l'exploration et l'exploitation des ressources naturelles pour embellir et enrichir son environnement quotidien.

L'industrie des colorants est aujourd'hui un domaine capital de la chimie, avec une large gamme d'application. Les colorants sont utilisés pour teindre les fibres textiles, le papier, le cuir, les fourrures, le bois et les matières polymères. De plus, ils sont employés dans la fabrication de peintures, d'encres d'imprimerie, de vernis, ainsi que comme additifs pour colorer les produits alimentaires et pharmaceutiques. Les colorants sont également utilisés dans l'industrie cosmétique, la coloration des métaux, la photographie, la biologie et comme indicateurs colorés. Cette diversité d'application témoigne de l'importance des colorants dans de nombreux secteurs de l'industrie et de la vie.

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches

ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. [5]

### I.1.1. Généralité sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. [6] Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. [7]

**Tableau I.1 :** Principaux groupements chromophores et auxochromes. [6]

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

### I.1.2. Définition des colorants

Les colorants sont des substances capables d'apporter une coloration à un support en s'y fixant. Cette propriété est fondamentalement liée à la structure et à la composition chimique de la substance. En effet, un colorant est un corps «chromogène» qui absorbe la lumière dans le visible et qui réfléchit les couleurs complémentaires de celles absorbées. Ce phénomène résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés «chromophores». [8] La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et / ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est

généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux. [9]

### **I.1.3. Classification des colorants**

Les colorants présentent une diversité de structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité. [10]

#### **I.1.3.1. Colorants naturels**

Les colorants naturels sont des substances d'origine végétale, animale, ou minérale qui peuvent être utilisées pour colorer divers produits, tels que les aliments, les textiles et les cosmétiques. Les exemples de colorants naturels comprennent le curcuma (pour le jaune), la betterave (pour le rouge) et le charbon végétal (pour le noir).

#### **I.1.3.2. Colorants synthétiques**

Ils sont classés en deux classifications (**tableau I.2**) :

- classification chimique.

- classification tinctoriale.

##### **I.1.3.2.1. Classification chimique**

Un critère majeur pour classifier les colorants est leur structure chimique, et plus particulièrement la nature du chromophore qui leur confère leurs propriétés colorées.

Ainsi, en fonction du groupe fonctionnel qui absorbe la lumière visible, on distinguera les principales familles suivantes :

- Les dérivés azoïques, caractérisés par le groupe azo (-N=N-), composé le plus courant.
- Les phtalocyanines, contenant l'unité phtalocyanine comme chromophore responsable de l'absorption.
- Les anthraquinoniques à base d'un noyau anthraquinone.
- Les triphénylméthanes substitués de façon variable.

- Les xantènes issus du squelette xanthène.

Ce classement selon la nature chimique du chromophore porteur de la couleur est déterminant. Il permet en effet de prédire les longueurs d'onde d'absorption et donc la teinte obtenue. De plus, il renseigne sur le comportement probable du colorant vis-à-vis des fibres à teindre, en fonction de sa structure électronique. [11]

#### **I.1.3.2.2. Classification tinctoriale**

La classification tinctoriale repose sur le mode d'utilisation et d'application des colorants, qui dépend en grande partie de la nature du groupe auxochrome présent dans leur structure moléculaire.

On distinguera ainsi :

- Les colorants acides, contenant des groupes auxochromes électroattracteurs et convenant au traitement des fibres acides comme la laine.
- Les colorants basiques, porteurs de groupes électrodonneurs et compatibles avec les fibres basiques telles que le coton.
- Les colorants dispersés, insolubles dans l'eau mais solubles dans certaines huiles et convenant aux fibres synthétiques comme le polyester.
- Les colorants réactifs, possédant des groupes réactifs capables de se fixer de façon covalente sur la fibre lors du processus de teinture.

Cette classification tinctoriale est importante car elle détermine les affinités des colorants pour les différents substrats à teindre, en lien avec la nature de leur auxochrome. Elle guide le choix du colorant en fonction du type de fibre à colorer. [11].

Le tableau I.2 présente la classification des colorants :

**Tableau I.2** : Classification des colorants [11].

| Classification chimique          | Classification tinctoriale            |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| Les colorants anthraquinoniques  | Les colorants acides ou anioniques    |
| Les colorants indigoïdes         | Les colorants basiques ou cationiques |
| Les colorants xanthènes          | Les colorants de cuve                 |
| Les colorants phtalocyanines     | Les colorants directs                 |
| Les colorants nitrés et nitrosés | Les colorants à mordants              |
| Les colorants thiazines          | Les colorants réactifs                |
| Les colorants polyméthiniques    | Les colorants dispersés               |
| Les colorants azoïques           |                                       |

#### I.1.4. Utilisation et application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines tels que : [12,13]

- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale,...).
- L'industrie de matières plastiques (pigments,...).
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires,...).
- L'industrie pharmaceutique (colorants, conservateurs,...).
- L'industrie des cosmétiques (colorants capillaires,...).
- L'industrie du bâtiment (peintures, matériaux de construction, céramique,...).
- L'imprimerie (encre, papier,...).
- L'industrie automobile (carburants, huiles...).

#### I.1.5. Toxicité et impacts

Les colorants sont des composés de faible biodégradabilité, ils sont toxiques et leur utilisation peut représenter un danger pour l'environnement et la santé humaine.

### **I.1.5.1. Toxicité sur l'environnement**

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent des sous-produits nocifs lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. [14]

Effectivement, ces derniers peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (l'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques,...) et la faune (destruction de certaines espèces de poissons, de microorganismes,...). [15]

### **I.1.5.2. Toxicité sur la santé humaine**

Certains colorants alimentaires synthétiques sont suspectés d'avoir des effets néfastes sur l'organisme humain. Selon plusieurs études scientifiques, ils pourraient notamment : [16]

- Être mutagènes, c'est-à-dire entraîner des mutations au niveau de l'ADN, augmentant les risques de cancer.
- Avoir des propriétés génotoxiques, en endommageant l'information génétique portée par les gènes.
- Favoriser l'apparition de cancers de la thyroïde, une glande située dans le cou, en perturbant sa fonction hormonale.
- Provoquer le développement de tumeurs surrénales, des glandes situées au-dessus des reins, par des mécanismes encore mal compris.
- Contenir certaines amines aromatiques et hydrocarbures aromatiques polycycliques reconnus comme cancérigènes avérés.
- Agir sur le système nerveux central en franchissant la barrière hémato-encéphalique, avec des risques de troubles du comportement.
- Inhiber ou diminuer l'activité d'enzymes essentiels au métabolisme, perturbant l'équilibre cellulaire.
- Rendre l'intestin plus perméable, laissant passer des substances potentiellement toxiques dans le sang.

## I.1.6. Le colorant étudié

### I.1.6.1. Le bleu de méthylène (BM)

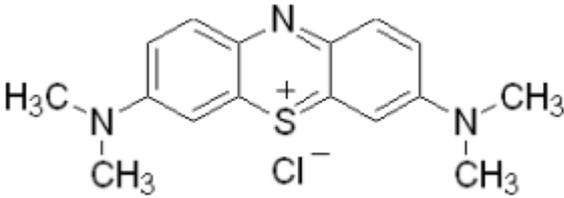
Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique de la classe des phénothiazines, disponible sous forme de poudre vert foncé à divers états d'hydratation, notamment monohydraté, di hydraté, tri hydraté et penta hydraté, avec le tri hydraté étant le plus courant. [17] Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. [18] Le **Tableau I.3** résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans deux domaines ; en chimie, il est employé comme indicateur redox, c'est-à-dire qu'il permet de suivre les réactions d'oxydoréduction, et en biologie, le bleu de méthylène est utilisé comme colorant. Le bleu de méthylène a tendance à se dégrader facilement, en particulier lorsqu'il est combiné à des ferrites ou d'autres photocatalyseurs. L'efficacité de cette dégradation dépend de plusieurs facteurs :

- Les proportions relatives des différents photocatalyseurs utilisés.
- Les traitements thermiques appliqués, avant l'utilisation du bleu de méthylène.
- Les conditions de préparation des photocatalyseurs.

Ainsi, la dégradation du bleu de méthylène peut être optimisée en ajustant ces différents paramètres. [19] Le bleu de méthylène, bien que pas hautement dangereux, a des effets nocifs sur les organismes vivants et les écosystèmes. [20] Il peut causer des brûlures oculaires entraînant des dommages permanents aux yeux des humains et des animaux. Son inhalation peut entraîner des problèmes respiratoires, tandis que son ingestion provoque une sensation de brûlure, des nausées, des vomissements, de la transpiration et des sueurs froides abondantes. [21]

**Tableau I.3** : Caractéristiques du bleu de méthylène. [22]

| Formule brut          | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl                                 |
|-----------------------|--|
| Structure chimique    |  |
| Nom commercial        | Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.                              |
| Nom selon l'IUPAC     | Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium.                              |
| Masse molaire (g/mol) | 319.85   |
| λ max (nm)            | 664.5  |
| famille               | Colorant thiazine  |
| Solubilité            | 40g/l  |
| Pointe de fusion (°C) | 180  |

### I.1.7. Moyens et traitements

Les industries textiles rejettent des quantités importantes de colorants dans l'environnement. Les colorants azoïques représentent la plus grande classe de colorants utilisés, soit 60 à 70% de la production mondiale. Cette catégorie comprend principalement des colorants acides, réactifs et directs, qui sont considérés parmi les plus polluants en raison de leur fort rejet dans les eaux usées textiles. [23]

Afin de remédier à cette pollution, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques, notamment les colorants, sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle. Ces traitements incluent des méthodes physiques, chimiques et biologiques (traitements aérobies et anaérobies).

### **I.1.8. Traitements de la pollution organique**

#### **I.1.8.1. Nécessité de traiter les polluants organiques**

Le déversement direct des effluents chargés en colorants dans les cours d'eau usées et/ou dans l'environnement entraîne une série de problèmes environnementaux et sanitaires, tels que des mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles, des colorations anormales et la formation de sous-produits de décomposition cancérigènes. [24] Ces produits peuvent se retrouver dans l'environnement par plusieurs voies, notamment :

- Les rejets lors des procédés industriels de fabrication des substances, qui sont une source mineure de contamination.
- Les rejets directs des médicaments non utilisés via les déchets ménagers ou via les réseaux d'assainissements, qui sont une source non négligeable de contamination.
- Les rejets par excrétion suite à l'utilisation par le patient, qui est la source principale de contamination.

#### **I.1.8.2. Procédés de traitements de la pollution organique**

##### **I.1.8.2.1. Méthodes biologiques**

Le traitement des polluants organiques dans l'eau grâce à l'action des microorganismes. Il existe deux principales méthodes de traitement aérobie, cette méthode nécessite la présence d'oxygène pour permettre aux microorganismes de décomposer les polluants organiques.

##### **I.1.8.2.2. Méthodes physiques**

Diverses techniques ont été développées pour éliminer les polluants présents dans les effluents industriels. L'adsorption est l'une des méthodes les plus couramment utilisées à cette fin. Le charbon actif est l'adsorbant le plus répandu, mais son utilisation reste coûteuse et nécessite une régénération régulière. [25]

### **I.1.8.2.3. Méthode physico-chimique**

- **Coagulation / floculation**

Une méthode courante consiste à introduire un agent coagulant tel que des chlorures d'aluminium ou des chlorures ferriques, qui agglomère les polluants organiques en floes. Ces floes sont ensuite séparés par décantation et filtration pour éliminer les impuretés. [16]

### **I.1.8.2.4. Méthodes chimiques**

L'oxydation chimique est souvent utilisée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques à forte concentration. Parmi les différentes techniques de traitement des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancés (AOPs) se révèlent particulièrement efficaces car ils permettent une dégradation totale des polluants. [26] Le traitement par photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé (POA) très performant pour l'élimination des composés organiques solubles. Ce procédé peut conduire à la minéralisation complète de ces composés, les transformant en dioxyde de carbone, eau et acides minéraux, et ce dans des conditions de pression et de température douces. [16] Dans le cadre de ce travail, le procédé POA a été adopté pour le traitement du bleu de méthylène, un composé organique souvent présent dans les eaux usées.

## **I.2. La photocatalyse**

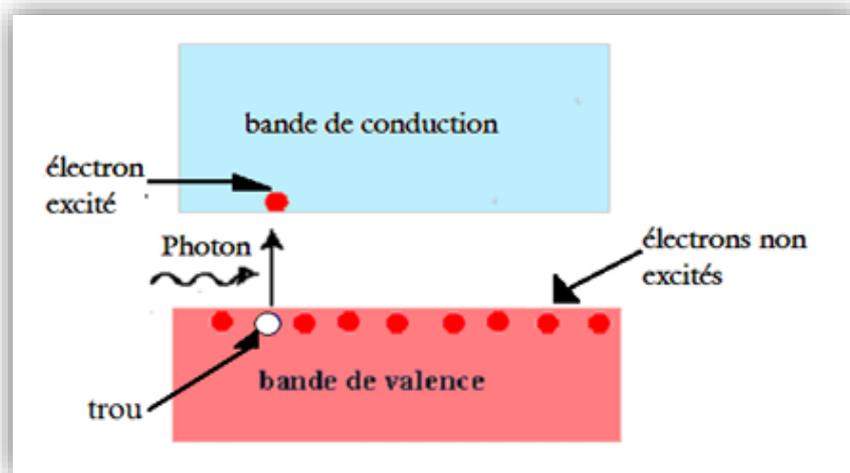
Le terme photocatalyse a été introduit dans les années 1930, [27] et dérive de trois mots grecs : photo (lumière), kata (vers le bas ou vers l'arrière) et lyse (dissolution ou décomposition). La photocatalyse consiste à utiliser des matériaux semi-conducteurs pour catalyser des réactions chimiques lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Lorsque ces matériaux absorbent la lumière, ils libèrent des électrons et des « trous » (absence d'électrons) qui peuvent interagir avec les molécules situées à leur surface. [28] Ces réactions peuvent décomposer les polluants ou produire des produits chimiques bénéfiques, offrant ainsi un moyen respectueux de l'environnement de purifier l'eau ou de générer de l'énergie. La photocatalyse est généralement utilisée pour la purification de l'air et le traitement de l'eau, décolorer les effluents aqueux colorés (industries textiles), désodoriser et autonettoyer les revêtements de surface (verre, métal, béton), et aussi dans le domaine médical pour combattre les cellules infectées.

## I.2.1. Photocatalyse en milieu hétérogène

### I.2.1.1. Définition

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur (SC) intrinsèque ou extrinsèque par exemple ZnO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, également connus sous le nom de catalyseur, conduisant ainsi à l'accélération de la photoréaction entre les paires électron/trou et les produits organique adsorbés à la surface du semi-conducteur. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut être divisé en cinq étapes distinctes : [29] (**Figure I.1**).

- 1-Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface de catalyseur.
- 2-Adsorption d'au moins d'un réactif.
- 3-Réactions en phase adsorbée.
- 4-Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- 5-Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.



**Figure I.1** : Interaction entre lumière et semi-conducteur (SC). [29]

### I.2.1.2. Principe

La photocatalyse est un processus avancé étudié en profondeur. Il s'agit d'un mécanisme où un matériau semi-conducteur (SC), appelé photocatalyseur, absorbe l'énergie de photons provenant d'un rayonnement pour déclencher ou accélérer des réactions chimiques

spécifiques. [30] Lorsque ces photons sont absorbés, un électron est excité de la bande de valence (noté  $h^+$  BV) à la bande de conduction (noté  $e^-$  BC) du photocatalyseur, séparées par une zone énergétique appelée énergie de gap (E-). Cela entraîne la création d'une paire électron/trou à la surface du matériau. [31]

Cette paire électron/trou génère des radicaux libres, des espèces chimiques très réactives, qui peuvent interagir avec d'autres composants du milieu environnant selon divers mécanismes. [32,33]

Ces paires (électron/trou) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes [29,34] en libérant de la chaleur (réaction I-1).



Ou réagir séparément avec des espaces adsorbés à la surface du semi-conducteur. En présence d'eau, les trous ( $h^+$ ) peuvent réagir avec des donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  (potentiel d'oxydation 2,8V) et  $R^\bullet$  selon les réactions suivantes [35,36]: (Figure I.2)



Les ( $e^-$ ) réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le  $O_2$  pour former des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  et par la suite  $H_2O_2$ .



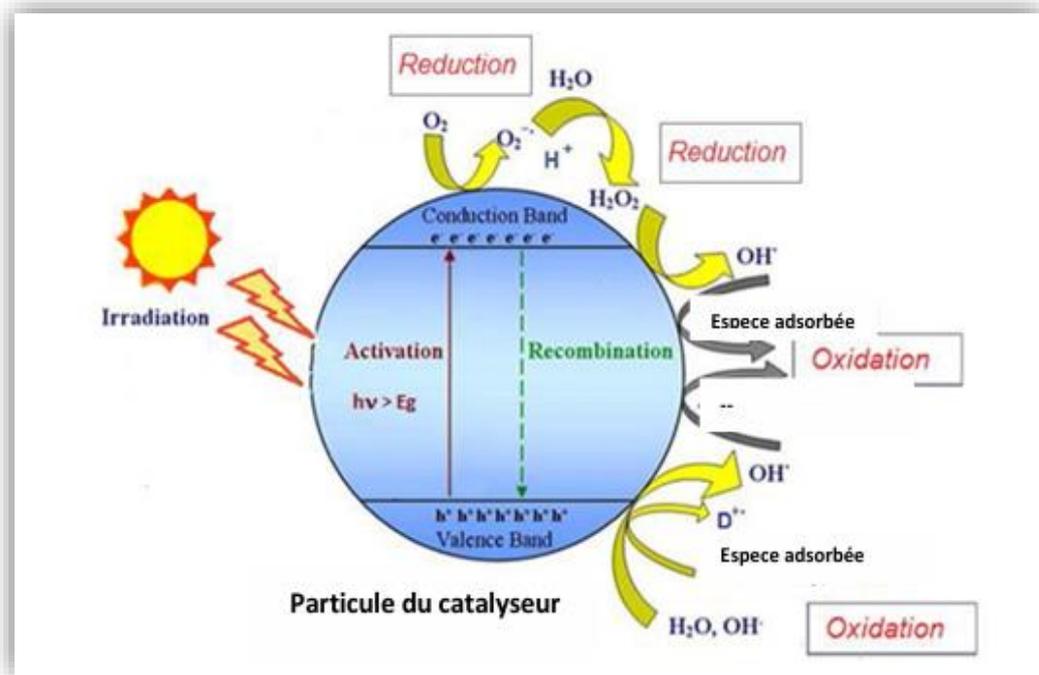


Figure I.2 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.

### I.2.2. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité de la dégradation photocatalytique est influencée par plusieurs paramètres opérationnels. Ces facteurs comprennent le type et la concentration du photocatalyseur en suspension, l'intensité de la lumière, la concentration d'oxygène dissous, la température, le pH et la quantité de polluants présents. [37] De plus, le taux d'adsorption de molécules à la surface du semi-conducteur peut jouer un rôle crucial. [38] Toutefois, il est important de noter que certains composés solubles dans l'eau, tels que les herbicides phénylurée et certains colorants comme Black 5, Red 239 et Yellow 17, ont montré une activité photo catalytique sans nécessiter d'adsorption.

#### I.2.2.1. Influence de la température

Le système phot catalytique fonctionne grâce à l'activation par la lumière, éliminant ainsi le besoin de chaleur. La plupart des réactions photochimiques ne sont pas sensibles aux légères fluctuations de température. Une baisse de la température favorise l'adsorption, un processus naturellement exothermique. Cependant, une augmentation de la température au-delà de  $80^\circ$  réduit l'efficacité de l'adsorption exothermique des polluants. [39] Par conséquent, la plage de température optimale se situe généralement entre  $20$  et  $80^\circ C$ . [40]

### **I.2.2.2. Influence de pH**

Le pH de la solution aqueuse a un impact significatif sur la charge du photocatalyseur et la taille des agrégats. [41] Il a déterminé le point de charge de zéro charge (PZC) ou le point de charge nulle (PCN), qui représente le pH pour lequel la surface du catalyseur ne porte aucune charge nette. En outre, le pH affecte non seulement la charge superficielle des particules du catalyseur, [42] mais il influe également sur la position des bandes de conduction et de valence dans un semi-conducteur. [43]

De plus, les eaux usées industrielles peuvent être évacuées à différents niveaux de pH, ce qui complexifie le processus photocatalytique. En général, un composé organique est neutre lorsque le pH de la solution est inférieur à son  $pK_a$ . Au-delà de cette valeur, le composé se dissocie et acquiert une charge négative. En outre, le pH de la solution effectue l'interaction électrostatique, entre la surface du catalyseur, les molécules du solvant, le substrat et les radicaux chargés formés lors du processus de photodégradation.

Par conséquent, la surface du semi-conducteur est chargée positivement en dessous de sa valeur PZC et chargée négativement lorsqu'elle a dépassé son PZC. Les trous photo-générés ( $h^+$ ) sont les espèces oxydantes prédominantes à faible pH, tandis qu'à neutre ou alcalin pH, les radicaux hydroxyles jouent un rôle majeur dans l'oxydation des contaminants organiques. [44,45] Cependant, il faut également noter que les radicaux hydroxyles sont rapidement balayés à pH élevé en raison de l'abondance d'ions hydroxyles qui inhibe sa réaction avec le substrat polluant. [44]

### **I.2.2.3. Influence de l'intensité lumineuse**

La vitesse des réactions photocatalytiques est directement liée à l'intensité de la source lumineuse. Des recherches menées par Malato et al ont démontré une relation proportionnelle entre la vitesse de la réaction et le flux lumineux. [46] A faible intensité lumineuse, la vitesse initiale augmente de manière linéaire avec le flux photonique traversant le photoréacteur, suivant une réaction du premier ordre. Au-delà d'une certaine valeur, la vitesse évolue en fonction du carré de l'intensité du flux lumineux. Une augmentation de l'intensité du flux photonique favorise la recombinaison des paires électron-trou, [47] sans impact sur la vitesse de la réaction. Cette conclusion a été corroborée par plusieurs études. [48] En ce qui concerne l'énergie solaire, environ 5 % de cette énergie peut exciter le catalyseur pour des réactions de

photocatalyse, [52] tandis que le reste de l'énergie solaire ne fait qu'augmenter la température de la solution.

#### **I.2.2.4. Influence de la concentration du la polluant**

En réactions photocatalytiques, on observe généralement une diminution du rendement de dégradation à mesure que la concentration initiale du polluant augmente. Cette baisse est attribuée à une concentration plus élevée de polluant adsorbé à la surface, ce qui limite la pénétration des photons et, par conséquent, réduit l'efficacité de la dégradation. [50] La dégradation cinétique d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, ce qui confirme la nature hétérogène du système photocatalytique, comme mentionné dans la référence. [29] Ce modèle permet d'évaluer la vitesse à laquelle un polluant organique se dégrade à différentes concentrations. La vitesse de dégradation photocatalytique ( $v$ ) est directement liée au taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface du catalyseur par le polluant, c'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, comme illustré dans la **Figure I.3.** [51]

#### **I.2.2.5. Influence de la masse photocatalyseur**

La vitesse de la réaction photocatalytique dépend fortement de la masse de catalyseur. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur, la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur. Une valeur limite correspondant à l'adsorption complète des photons. [52,53] La masse optimale du catalyseur est en fonction de la géométrie du photoréacteur utilisé et les conditions expérimentales. Par suite, la surface et la taille de catalyseur joueront un rôle très important dans le système photocatalytique. En plus et à une certaine masse du photocatalyseur utilisé, toute la surface est illuminée par un rayonnement UV, au-delà de cette quantité, un effet d'écran généré par les particules voisines peut masquer et empêcher une partie de la surface photosensible. [54]

### **I.2.3. Application de la photocatalyse**

La photocatalyse est utilisée dans divers secteurs, notamment : [55]

- Création de revêtements autonettoyants pour différents matériaux comme le verre, les métaux, le béton et les ciments.
- Traitement et purification de l'eau pour éliminer les contaminants.

- Transformation de l'eau non potable en eau potable.
- Assainissement de l'air en éliminant les polluants et les substances nocives.
- Neutralisation des mauvaises odeurs grâce à l'oxydation des composés responsables.
- Traitement des eaux usées provenant de l'agriculture ou de l'industrie pour éliminer les toxines.
- Elimination des colorants des effluents aqueux, notamment dans l'industrie textile.

## **I.2.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse**

### **I.2.4.1. Avantages de la photocatalyse**

La photocatalyse présente de nombreux avantages parmi lesquelles on peut citer : [56]

- Installation simple.
- Dégradation efficace des organiques.
- Elle fonctionne à température et pression ambiantes.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Destruction par minéralisation complète des polluants organiques : formation de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et autres espèces.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Pas d'additifs chimiques.
- Pas de résidus polluants.

### **I.2.4.2. Inconvénients de la photocatalyse**

Comme toute technique, la photocatalyse présente aussi des inconvénients parmi les : [57]

- La photocatalyse est principalement activée par irradiation ultraviolet UV, ce qui restreint son efficacité dans le spectre visible et pour les applications intérieures ou la lumière UV est limitée.
- La recombinaison de charges photogénérées peut réduire l'efficacité du processus de photocatalyse en diminuant le nombre de paires électron-trou disponibles pour réagir avec les espèces réactives.

### **I.2.5. Les matériaux utilisés en photocatalyse**

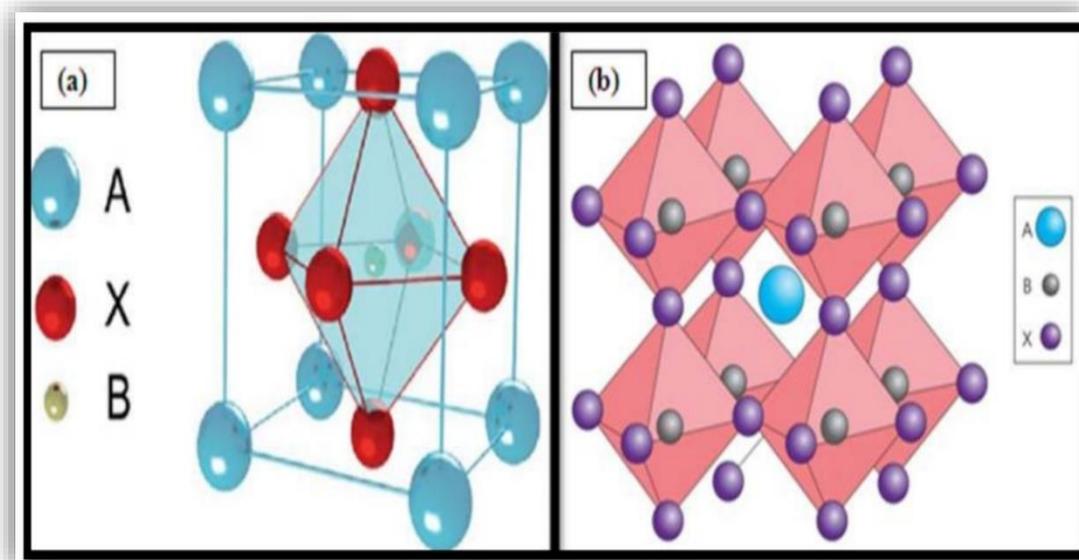
Les semi-conducteurs ont été découverts au XIX<sup>ème</sup> siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie. [58]

Les semi-conducteurs sont des matériaux cristallins, [59] ayant une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants. Leur conductivité peut varier sur une très large plage, de plusieurs ordres de grandeur, en fonction de la température, de l'éclairement et de la présence d'impuretés (dopage, défauts cristallins). [60] Contrairement aux métaux dont la résistivité augmente avec la température, celle de semi-conducteurs diminue fortement quand la température s'élève. Cela s'explique par leur faible largeur de bande interdite (gap) qui permet aux électrons de la bande de valence d'acquérir suffisamment d'énergie thermique pour passer dans la bande de conduction. [61]

#### **1.2.5.1. Pérovskite**

La pérovskite a été initialement découverte vers 1830 par le géologue Gustave Rose et tire son nom du minéralogiste russe Lev Aleksevich von Pérovski. À l'origine, le terme «pérovskite» était associé au titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , caractérisé par une structure cubique simple. Actuellement, le terme "pérovskite" désigne un groupe de composés partageant une disposition atomique commune  $\text{ABX}_3$ , où **A** représente le cation le plus important, **B** le plus petit, et **X** l'anion (oxyde, fluorure, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure). [62]

La famille des pérovskites est composée d'oxydes mixtes ayant la formule générale  $ABO_3$ . Dans cette structure, le cation **A**, entouré de 12 autres ions, est positionné au centre de sites dodécaédriques, tandis que le cation **B**, entouré de 6 ions, occupe les sites octaédriques. La **Figure I.3** illustre la structure cubique idéale de la pérovskite, où le cation **A** est situé au centre d'un cube formé par les cations **B**. Chaque cation **B** est donc positionné au centre d'un octaèdre. [63]



**Figure I.3:** (a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique  $ABO_3$ , (b) Structure pérovskite cubique idéale de type  $ABO_3$  en trois dimensions. [63]

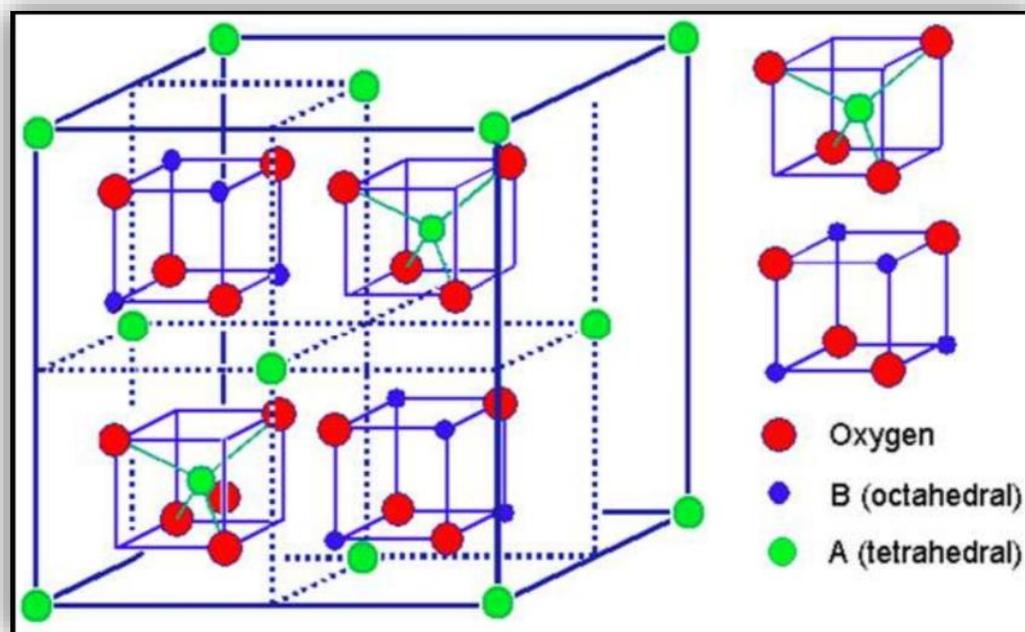
Les processus photocatalytiques sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des polluants. Parmi les nombreux matériaux photocatalytiques, les oxydes pérovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficaces sous irradiation par lumière visible, en raison de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. Les pérovskites ( $ABO_3$ ) fournissent un bon cadre dans lequel il faut ajuster les valeurs de la bande interdite pour permettre l'absorption de la lumière visible et les potentielles au bord de la bande de valence pour répondre aux besoins des réactions photocatalytiques spécifiques.

### 1.2.5.2. Spinelle

La découverte de la structure spinelle remonte à 1915, [64] attribuée à Bragg et Nishikawa. Les spinelles sont des composés de formule générale  $AB_2O_4$ , où **A** et **B** sont typiquement des métaux de transition. Certaines spinelles contiennent des cations  $A^{2+}$  et  $B^{3+}$ ,

comme le ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), tandis que d'autres présentent des cations  $\text{A}^{+4}$  et  $\text{B}^{+2}$ , à l'exemple du ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ). Les anions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques (A) et octaédriques (B).

Les spinelles se distinguent en deux types en fonction de la distribution des atomes **A** et **B** dans leurs sites cristallins : les spinelles normaux, où les ions **A** occupent les sites tétraédriques et les atomes **B** se trouvent dans les sites octaédriques ( $\text{A}^{\text{T}}[\text{B}]^{\text{O}}_2\text{O}_4$ ), et les spinelles inverses, où la moitié des atomes **B** occupent les sites tétraédriques et l'autre moitié est occupée par **A** ( $\text{B}^{\text{T}}[\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}]^{\text{O}}\text{O}_4$ ).



**Figure I.4:** Structure de spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . [65]

Les spinelles de type  $\text{AB}_2\text{O}_4$  sont connus pour leur efficacité en photocatalyse. Ces solides non toxiques présentent une grande stabilité, une résistance élevée aux acides et aux bases, ainsi que des points de fusion élevés. Ils peuvent agir comme catalyseurs efficaces dans divers processus chimiques, tels que l'élimination de composés organiques volatils, [66] et la décomposition des gaz polluants. Par exemple, les spinelles  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  et  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  se révèlent très actives pour l'oxydation du CO et des hydrocarbures. [67] De plus, la production d'hydrogène par photocatalyse, basée sur la décomposition photoélectrochimique de l'eau en utilisant l'énergie solaire, est une méthode prometteuse et respectueuse de l'environnement. [68]

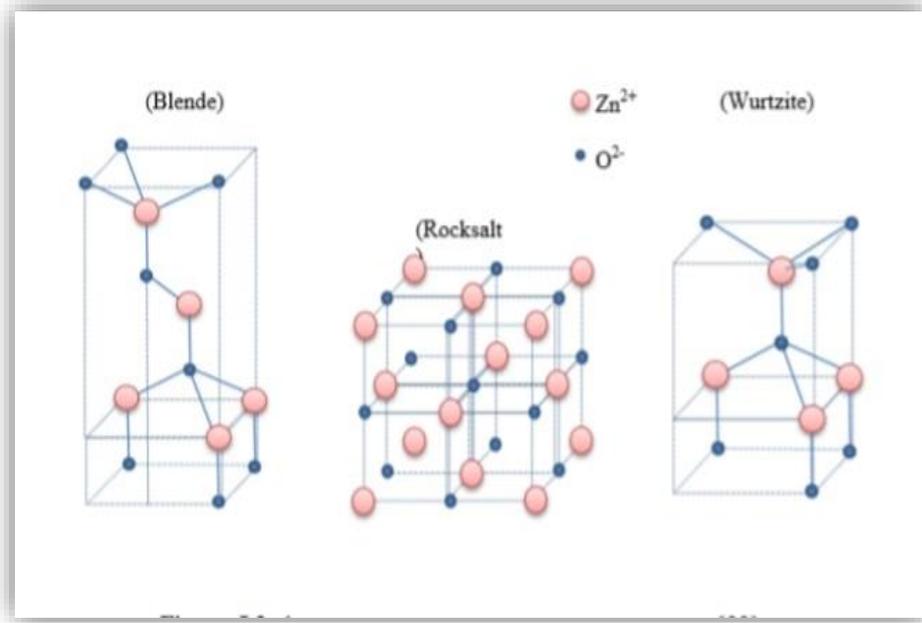
### I.3. L'oxyde de zinc (ZnO)

#### I.3.1. Généralités

L'oxyde de zinc est un composé inorganique courant avec la formule chimique ZnO. Il se présente sous forme de poudre blanche insoluble dans l'eau. Voici quelques généralités sur l'oxyde de zinc :

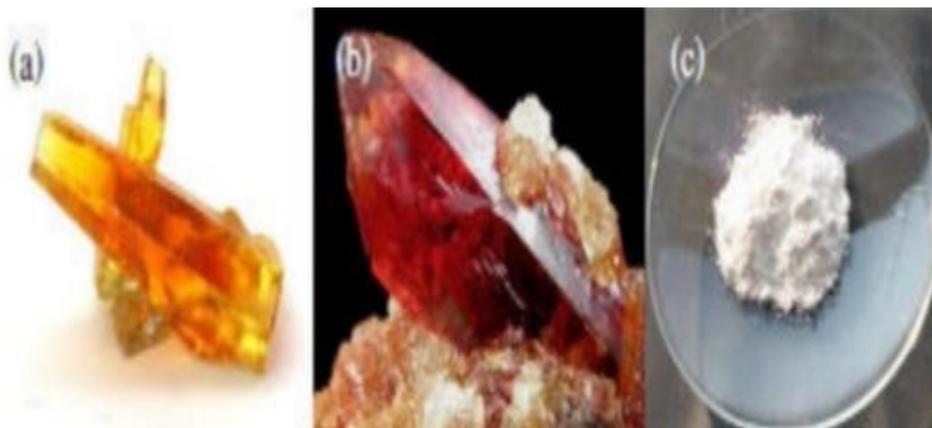
- L'oxyde de zinc (ZnO) a une longue histoire, connu depuis l'antiquité et utilisé sous forme de poudre. Son utilisation médicale comme anti-inflammatoire a été rapportée pour la première fois par Guyton de Morveau en 1782, soulignant sa non-toxicité par rapport au blanc de plomb. [69]
- La zinc minérale a été découverte en 1810 par Bruce à Franklin (New Jersey, USA). [70]
- ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI. Il possède une large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante. [71,72]
- Le ZnO est un semi-conducteur intrinsèque de type n, principalement en raison d'un excès de zinc. C'est un matériau qui présente des propriétés intermédiaires entre un conducteur électrique et un isolant, ses caractéristiques sont sensibles à des traitements thermiques en présence d'hydrogènes ou à un dopage spécifique, notamment par substitution cationique. Dans ce dernier cas, les atomes de zinc peuvent être remplacés par des atomes trivalents pour augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents pour la réduire, ce qui influe également sur les propriétés électriques et optiques du matériau. [73]

L'oxyde de zinc peut être produit au laboratoire par calcination du carbonate de zinc ou de nitrate de zinc. A l'échelle industrielle, le chauffage du zinc métallique à haute température dans un creuset ouvert génère par réaction exothermique des flocons d'oxyde de zinc. Ce composé peut cristalliser sous différentes formes telles que la wertzite, la blende de zinc ou la rocksalt. (Figure I.5) (Figure I.6 (c)) [74]



**Figure I.5 :** Les structures cristallines de ZnO. [75]

- Bien que l'oxyde de zinc (ZnO) partage certaines propriétés avec  $\text{TiO}_2$ , il présente un potentiel intéressant dans le domaine du visible. ZnO est un matériau non toxique et abondant dans la nature (**Figure I.8 (a) et (b)**). Les réserves mondiales actuelles de matières premières (minerais de zinc) pour la production d'oxyde de zinc sont estimées à environ 50 millions de tonnes, avec une production annuelle mondiale d'environ 14 millions de tonnes. [74]

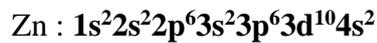


**Figure I.6 :** Oxyde de zinc (ZnO) : (a,b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel. [74]

## I.3.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

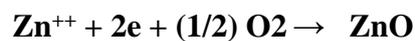
### I.3.2.1. Propriétés électronique

Dans l'oxyde de zinc, les configurations électroniques des atomes de zinc et d'oxygène sont les suivantes :

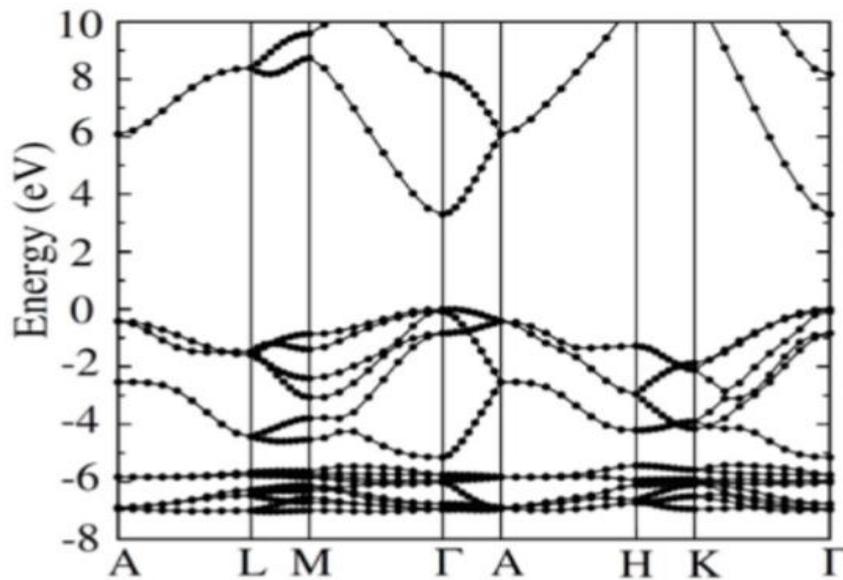


L'oxygène, avec ses états 2p, forme la bande de valance, tandis que le zinc, avec ses états 4s, constitue la bande de conduction dans la structure de bandes du ZnO. (**Figure I.7**) Cette structure indique que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct, avec une largeur de bande interdite d'environ 3.3 eV à température ambiante. [76] De plus, le ZnO présente la plus grande énergie de liaison des excitations libres dans la famille des semi-conducteurs II-VI, atteignant 60 MeV. La forte concentration en électrons est attribuée à des écarts par rapport à la stœchiométrie ou à des défauts structurels, tels que des lacunes d'anions ou un excès de cations en position interstitielle. [77]

La nature précise des imperfections structurelles reste souvent indéterminée. L'équation de réaction pour la formation stœchiométrique de ZnO est la suivante :



Habituellement, le ZnO est un semi-conducteur de type n, cependant, récemment, T.Aoki et ses collègues ont réussi à obtenir une conductivité de type p. [78]



**Figure I.7 :** Structure de bandes d'énergies de ZnO. [79]

### I.3.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été examinées à travers diverses méthodes, englobant l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence et le gap optique. Chacune de ces approches offre une perspective distincte sur le comportement optique de ce matériau, enrichissant ainsi notre compréhension de ses caractéristiques optiques.

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proches infrarouges du spectre solaire découle de son large gap ( $E_g = 3.3$  eV) et de son indice de réfraction égal à 2 sous forme massive. Le seuil fondamental d'absorption du ZnO se situe dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque est observable uniquement sur les couches minces en raison de leur fort coefficient d'absorption. Une augmentation abrupte du coefficient d'absorption est observée aux alentours de  $\lambda = 385$  nm ( $E_g = 3.3$  eV). [80]

### I.3.2.3. Propriétés chimiques

La capacité d'une substance à agir en tant que catalyseur dans un système spécifique est déterminée par sa composition chimique et ses caractéristiques de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de la méthode de sa préparation, principalement liée au niveau de

perfection de sa structure cristalline et à ses propriétés semi-conductrices, telles que les lacunes et les atomes en position interstitielle.

L'oxyde de zinc est utilisé comme piège et capteur de gaz chimiques tels que le H<sub>2</sub>S, le CO<sub>2</sub>, le H<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>. En suspension dans l'eau, il peut également agir en tant que catalyseur photochimique pour diverses réactions, notamment l'oxydation de l'oxygène en ozone, la conversion de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène et l'oxydation des phénols. De plus, les couches minces de ZnO ont été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. [81]

#### **I.3.2.4. Propriétés catalytiques**

L'oxyde de zinc présente des propriétés catalytiques, notamment dans les réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau agissent en tant que catalyseur pour diverses réactions telles que l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, [82] ainsi que l'oxydation des phénols. [83] Ces caractéristiques catalytiques sont principalement influencées par la qualité de son réseau cristallin, qui impacte son énergie de surface, ainsi que par le dopage du semi-conducteur. [84]

### **I.4. Description de la structure spinelle AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

#### **I.4.1. Historique**

Le nom du spinelle dérive du latin « SPINA », qui signifie « épine », en référence à ses cristaux acérés aux arêtes extrêmement nettes. A l'origine, la majorité des spinelles provenaient principalement de Sri Lanka. Certains spinelles rares de cette région peuvent présenter un phénomène de changement de couleur, passant du bleu violacé au pourpre. La **Figure I.8** illustre des cristaux spinelle encore inclus dans leur gangue de calcite blanche, autrement dit dans leur état naturel avant toute transformation.



**Figure I.8 :** Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche. [85]

#### **I.4.2. Les catégories des spinelles**

Les spinelles, définis par la formule générale  $AB_2X_4$ , où A est un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral spinelle ( $MgAl_2O_4$ ). Actuellement, il existe environ une centaine de composés synthétiques possédant une structure spinelle, la majorité étant des oxydes où X représente l'oxygène ( $X=O$ ), mais il existe également d'autres familles de spinelles, telles que les sulfures ou les séléniures (ou  $X=S, Se$ ).

Les cations divalents  $A^{2+}$  peuvent être: Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn.

Tandis que les cations trivalents  $B^{3+}$  peuvent être: Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Les spinelles sont classés en trois catégories en fonction de la nature du cation trivalent ( $B^{3+}$ ), à savoir les spinelles alumineux ( $Al^{3+}$ ), les spinelles ferrifères ( $Fe^{3+}$ ) et les spinelles chromites ( $Cr^{3+}$ ). Ces catégories sont indiquées dans le **Tableau I.4**.

**Tableau I.4** : Les trois catégories spinelles. [86]

| Spinelle alumineux        | Spinelle ferrites               | Spinelle chroïtes               |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Spinelle ( $MgAl_2O_4$ )  | Magnetite ( $FeFe_2O_4$ )       | Chromite ( $FeCr_2O_4$ )        |
| Hercynite ( $FeAl_2O_4$ ) | Magnésioferrite ( $MgFe_2O_4$ ) | Magnésiochromit ( $MgCr_2O_4$ ) |
| Gahnite ( $ZnAl_2O_4$ )   | Jacobsite ( $MnFe_2O_4$ )       | Manganchromite ( $MnCr_2O_4$ )  |
| Galaxite ( $MnAl_2O_4$ )  | Franklinite ( $ZnFe_2O_4$ )     | Zincochromite ( $ZnCr_2O_4$ )   |

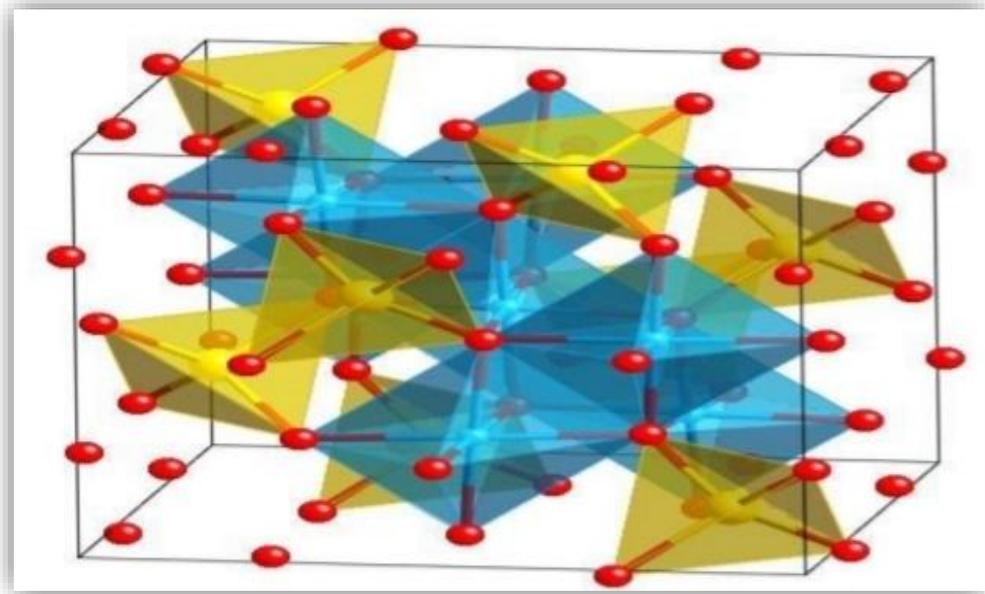
### I.4.3. La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915). Cette structure cristalline, initialement décrite pour le minéral spinelle de formule  $MgAl_2O_4$ , ensuite été étendue par analogie aux composés de formule générale  $AB_2O_4$ . Une description détaillée de la structure spinelle a été donnée par divers auteurs par la suite. [87]

Dans les spinelles, les gros anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à face centrées. Ce réseau définit deux types de sites interstitiels : les sites tétraédriques (A) et les octaédrique (B). Dans le site (A), le cation est entouré par quatre ions oxygène. Dans le site (B), il est entouré par six ions oxygène. [85]

La maille primitive du spinelle contient huit cubes et possède donc :

- 32 sites octaédriques, dont 16 sont occupés.
- 64 sites tétraédriques, dont seulement 8 sont occupés.



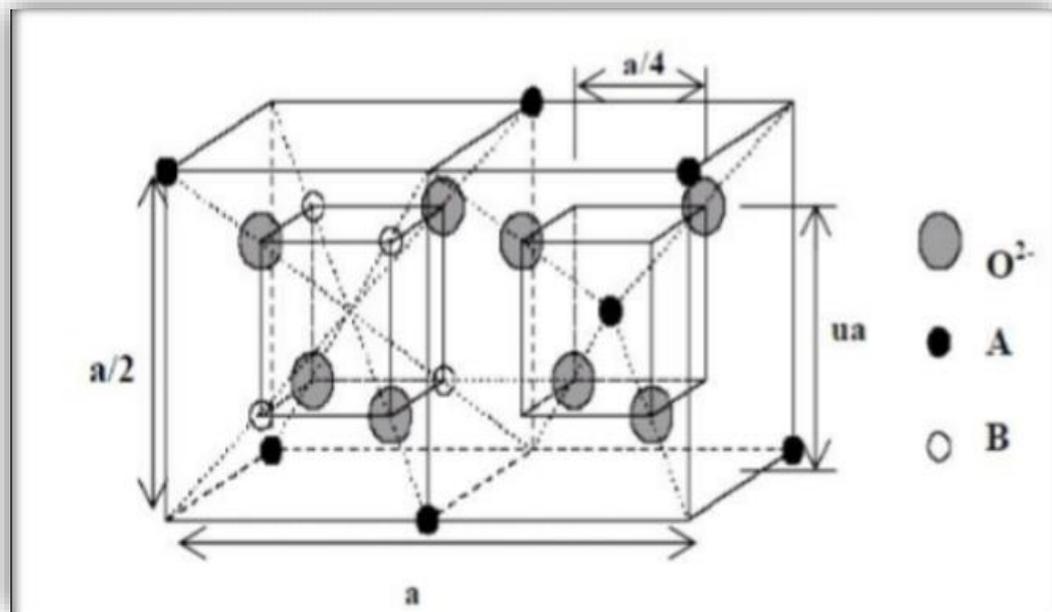
**Figure I.9 :** Représentation de la structure spinelle  $MgAl_2O_4$ . [88]

Pour mieux illustrer la structure, la maille de paramètre  $a$  est divisée en 8 cubes d'arêtes, appelés octants (**Figure I.10**). La **figure I.10** représente les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents.

Les anions oxygène sont positionnés de manière identique dans tous les octants, formant les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête.

Les sites (A) occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Ainsi, les sites tétraédriques forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à face centrée d'arête  $a$  translattés l'un par rapport à l'autre le long de la direction.[113]

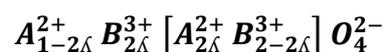
Les sites (B) occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octane, partant du quart des huit sommets de l'octant, formant un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête. [85]



**Figure I.10** : Représentation de deux cubes adjacents d'arête. [85]

#### I.4.4. Les différents types des spinelles

La distribution cationique, c'est-à-dire la répartition des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques, est une caractéristique fondamentale des spinelles. Cette répartition peut être décrite par un paramètre appelé degré d'inversion, noté  $\lambda$ . Pour un spinelle, le degré d'inversion correspond au pourcentage d'ions divalents occupant les sites octaédriques. La formule générale d'un spinelle s'écrit alors :



Ou :

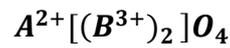
- A et B représentent les cations divalents et trivalents respectivement.
- $\lambda$  est le degré d'inversion, compris entre 0 (spinnelle normal) et 1 (spinnelle inverse).

La plupart des propriétés des spinelles (électriques, magnétiques, réactivité, ...) dépendent fortement de cette distribution cationique entre les sites tétraédriques et octaédriques. Ainsi, la connaissance du degré d'inversion est essentielle pour comprendre et prédire le comportement de ces matériaux. [89]

Les spinelles peuvent être regroupés en trois grandes catégories principales en fonction de leur degré d'inversion cristallographique :

#### I.4.4.1. Spinelles direct

Les spinelles normaux ou directs sont caractérisés par un paramètre d'inversion nul ( $\lambda=0$ ) ou très proche de zéro. Dans cette configuration, tous les cations A occupent les sites tétraédriques tandis que les sites octaédriques sont exclusivement occupés par les cations B. La formule générale de ces spinelles peut alors s'écrire sous la forme :

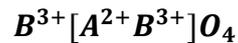


Où A représente un cation divalent et B un cation trivalent.

Parmi les exemples de spinelles normaux, on peut citer:  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$  ou  $MgAl_2O_4$ .

#### I.4.4.2. Spinelles inverse

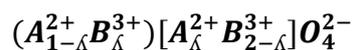
Dans ces spinelles, le paramètre d'inversion approche souvent 0.5, ce qui signifie que la moitié des cations trivalents se placent dans les sites tétraédrique, tandis que les cations divalents occupent les sites octaédrique. La formule générale de ces spinelles est :



Quelques exemples de ces composés incluent  $MgGa_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$  et  $CuFe_2O_4$ .

#### I.4.4.3. Spinelles mixtes ou intermédiaires

La répartition des cations sur les deux sites peut être plus complexe dans de nombreux cas, ce qui conduit à la formation de spinelles mixtes. Dans ces spinelles, les cations di et trivalents se distribuent à la fois dans les sites octaédriques et tétraédriques, comme observé dans des composés tels que  $CoMn_2O_4$  ou  $CuAu_2O_4$ . Lorsque le taux d'inversion  $\lambda$  atteint  $\frac{2}{3}$ , les cations se répartissent de manière statistiquement aléatoire sur les deux sites cristallographiques. La formule générale de cas spinelles mixtes peut être écrite comme suit :  
[90]

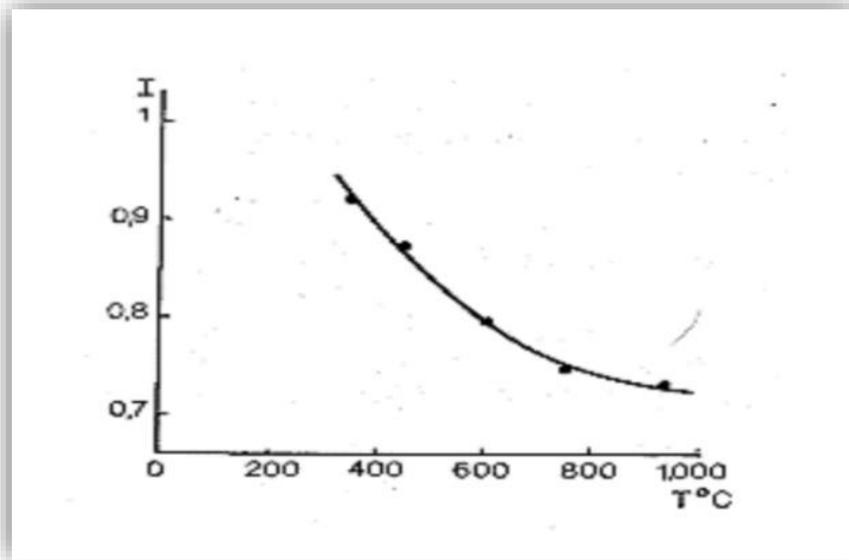


Pour une distribution normale, la variable aléatoire prend la valeur 0. Tandis que pour une distribution inverse, cette variable est définie comme étant égale à 1.

En règle générale, le degré d'inversion est étroitement lié à la méthode de préparation utilisée. Il est important de noter que la constante  $\lambda$  peut être considérée comme une caractéristique

intrinsèque du spinelle, bien qu'elle puisse être significativement modifiée par un traitement thermique approprié. Un exemple illustratif est celui du  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , où la valeur de  $\lambda$  atteint 0.93 suite à un refroidissement lent, mais descend en dessous de 0.75 après un recuit rapide à  $950^\circ\text{C}$ , effectué en dessous de la température ambiante. [91]

La **figure I.11** montre la variation du degré d'inversion  $\lambda$  dans  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  en fonction de la température de trempe.



**Figure I.11** : Variation du taux d'inversion  $\lambda$  avec la température de trempe pour  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . [91]

La répartition des cations au sein des spinelles oxydes de métaux de transition est un enjeu clé pour comprendre et relier leurs propriétés physiques (électroniques, magnétiques, etc.) à leur structure. Cette distribution dépend de l'affinité des cations pour les sites octaédriques ou tétraédriques, influencée par divers facteurs :

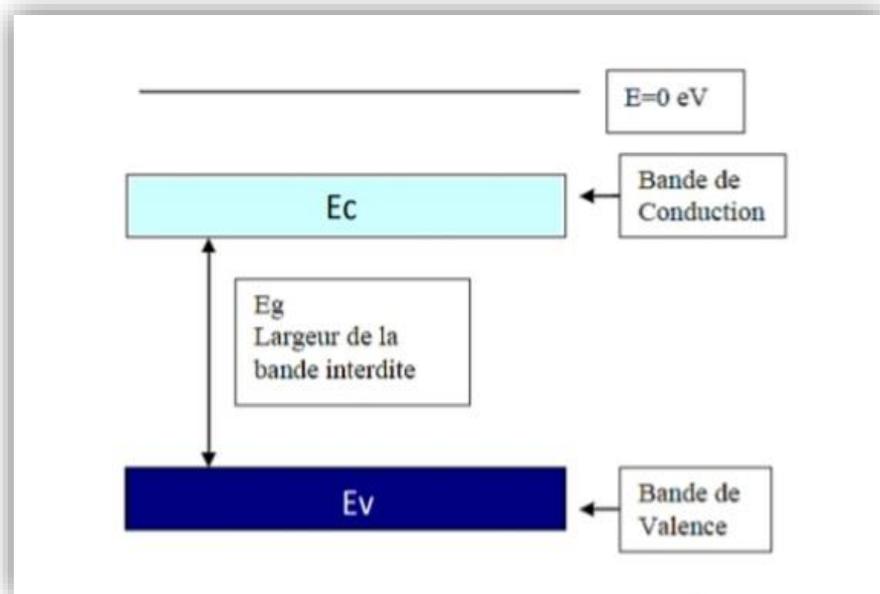
- Le rayon ionique des cations.
- L'énergie de stabilisation dans le champ cristallin.
- La configuration électronique des cations.
- La méthode de synthèse (voie solide, sol-gel, hydrothermale, etc.)
- Les conditions de traitement thermique qui peuvent figer des distributions hors équilibre à température ambiante.

En maîtrisant ces paramètres, il est possible de contrôler finement la distribution cationique dans les spinelles et d'optimiser leurs propriétés fonctionnelles pour des applications variées (catalyse, stockage magnétique, électrodes de batteries, etc.). [93]

#### I.4.5. Propriétés des oxydes spinelles

##### I.4.5.1. Propriétés électroniques

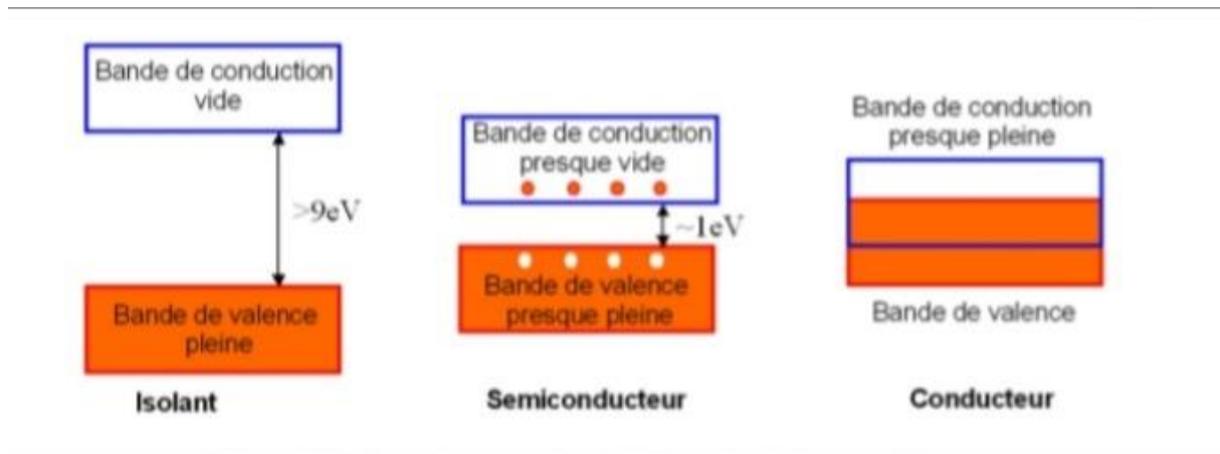
Les oxydes des métaux de transition présentent des structures de bandes qui définissent leurs propriétés électroniques, telles que leur caractère isolant, semi-conducteur, etc. Ces structures sont définies par la position relative de la bande de valence (BV), formée par les orbitales pleines (typiquement les orbitales  $2p^6$  de l'oxygène), et la bande de conduction (BC), constituée des orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique). [94] La séparation entre ces deux bandes est définie par un intervalle énergétique appelé gap énergétique ( $E_g$ ) ou bande interdite, dont la largeur influence les propriétés de conduction de l'oxyde. La structure électronique d'un solide est généralement illustrée de manière schématique dans la **figure I.12**. [95]



**Figure I.12** : Structure électronique d'un solide.

En règle générale, le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction se produit principalement en raison de la présence d'électrons dans la bande de valence et de l'existence de trous créés par le départ de ces électrons dans ladite bande. La conductivité

résultante est étroitement liée à la largeur de la bande interdite, qui est le seul paramètre permettant de distinguer un semi-conducteur d'un isolant (**figure I.13**).



**Figure I.13** : Les trois types de matériaux selon la largeur du gap.

- **Pour les isolants**, la bande de valence (ou se trouvent les électrons) et la bande de conduction (ou les électrons peuvent circuler librement) sont séparées par un espace appelé bande interdite. Cette bande interdite est très large, d'environ 6 électrons-volts (eV). C'est trop pour que les électrons puissent franchir cet espace et passer dans la bande de conduction. Ils restent donc bloqués dans la bande de valence, ce qui empêche le passage du courant électrique. Les isolants sont de mauvais conducteurs d'électricité.
- **Pour les semi-conducteurs**, la structure des bandes et surtout la largeur de la bande interdite dépendent à la fois de la structure cristalline du matériau et de la nature des atomes qui le composent. Ils sont caractérisés par une bande interdite comprise entre 0.5 et 4 eV, le plus souvent autour de 1 eV. Cette valeur intermédiaire permet aux électrons de franchir plus facilement la bande interdite que dans les isolants, mais pas aussi facilement que dans les conducteurs. Les semi-conducteurs ont donc des propriétés électriques entre celles des isolants et des conducteurs.
- **Pour les conducteurs**, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de l'une à l'autre sans avoir à franchir de bande interdite. Ils peuvent ainsi circuler librement dans tout le matériau, ce qui explique la bonne conductivité électrique des conducteurs. Les métaux comme le cuivre ou l'aluminium sont de bons conducteurs. [96]

Les oxydes des métaux de transition ont généralement des propriétés de semi-conducteurs, avec des gaps énergétiques compris entre 0.5 et 4 eV. Lorsque le gap est faible, l'énergie thermique (chaleur) peut favoriser la conduction dans ces semi-conducteurs intrinsèques. A l'inverse, l'ajout de très petites quantités d'impuretés permet d'augmenter la conduction dans les semi-conducteurs extrinsèques.

La conductivité des semi-conducteurs peut aussi s'accroître sous l'effet d'une exposition à la lumière. Ils sont isolants dans l'obscurité mais deviennent conducteurs lorsqu'ils sont éclairés par de la lumière visible. On qualifie ces semi-conducteurs de photosensibles ou photoconducteurs. [95]

Quelques exemples de matériaux semi-conducteurs avec leur énergie de bande interdite sont présentés dans le **tableau I.5**.

**Tableau I.5** : Energie de bande interdite des différents semi-conducteurs. [97]

| Semi-conducteur                    | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Energie de la bande interdite (eV) | 3.8                              | 3.4                              | 7.8                              | 4.9                              | 1.9                              |

#### I.4.5.2. Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption de lumière des oxydes de type spinelle sont principalement influencées par des transferts de charges de diverses natures au sein du matériau. Ces transferts incluent :

- **Transfert de charges interatomiques** : Ces transferts peuvent se produire entre anions et cations (transition p-d) ou entre cations (transition d-d), généralement des bandes d'absorption étendues. Des exemples de telles transitions sont observés dans les oxydes de structure spinelle, comme les couches d'oxydes de CoFe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (M=Mn, Al, Sc.), ou des transitions entre Co<sup>2+</sup> (t<sub>2g</sub>) et Fe<sup>3+</sup> (t<sub>2g</sub>) via l'oxygène sont notées.

- **Transfert de charges intra-atomiques :** Ces transitions d-d sur un même cation ne sont significatives que dans certains cas, notamment sous l'effet des champs des ligands.
- **Impact des défauts ponctuels :** Les lacunes, interstitiels et leurs combinaisons peuvent induire la formation de centres colorés en altérant les niveaux d'énergie des ions ou des atomes du cristal, modifiant ainsi les longueurs d'onde absorbées et la couleur du matériau.

Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à la lumière, les électrons et les photons subissent des transitions vers des niveaux énergétiques supérieures. Si l'énergie de la lumière incidente ( $h\nu$ ) dépasse le gap optique du matériau ( $h\nu > E_g$ ), les électrons de la bande de valence sont excités vers la bande de conduction. Cette absorption optique résultante, issue de transitions bande à bande, est connue sous le nom d'absorption fondamentale, dont la limite est définie par le gap optique du semi-conducteur.

Le taux d'absorption de la lumière incidente par un semi-conducteur spécifique dépend de la probabilité de transition des électrons entre les bandes de valence et de conduction, une probabilité étroitement liée à la structure de bandes du semi-conducteur. [98]

#### **I.4.5.3. Propriétés magnétiques**

Dans les spinelles, le phénomène de ferrimagnétisme se manifeste en dessous d'une température critique lorsque les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques dotés d'un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux varient en fonction du type et de la répartition des cations sur ces sites. Les travaux de Néel ont largement exploré le ferrimagnétisme des ferrites. [99]

D'après la théorie de L. Néel, le ferrimagnétisme des spinelles est principalement attribuable aux interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites Oh et Td (interaction AB). Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport à celles de type AB. Ainsi, à une température de 0 K, les moments magnétiques des cations sur les sites A et B s'orientent de manière antiparallèle. [100]

***Chapitre II :***  
***Méthodes et méthodes***

## Chapitre II

### Matériels et méthodes

Ce chapitre aborde la synthèse des catalyseurs à structure spinelle à base de zinc et de cuivre  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  préparés par la méthode d'auto-combustion. Il présente également le matériel nécessaire et la méthodologie des expériences et des analyses réalisées, incluant la diffraction des rayons-X (DRX), la fluorescence X (FX) et l'infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).

#### II.1. Produits chimique utilisés

Dans cette étude, l'accent a été mis sur la préparation de matériaux d'oxyde mixte à structure définie de type spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , où A est représenté par Cu ou Zn et B par Mn, en utilisant la méthode d'auto-combustion. Les systèmes  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (avec  $x=0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$ ) ont été préparés selon la méthode d'auto-combustion. L'eau distillée a été utilisé comme solvant, la glycine est utilisée comme combustible et les sels précurseurs métalliques sous forme de nitrates ont été employés pour la synthèse de ces différents spinelles. Les caractéristiques physiques de ces sels sont résumées dans le **tableau II.1**.

**Tableau II.1** : caractéristique des sels précurseurs métallique utilisés dans la préparation des spinelles.

| Sel précurseur               | Formule chimique                                     | Masse molaire (g/mole) | Pureté % | Firme         |
|------------------------------|--|------------------------|----------|---------------|
| Nitrate de Manganèse hydraté | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 251,01                 | 96       | Alfa Aesar    |
| Nitrate de cuivre hydraté    | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 241,6                  | 100,5    | Sigma-Aldrich |
| Nitrate de zinc hydraté      | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 297,48                 | 98       | Biochema      |
| Glycine                      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$                    | 75,01                  | 100,35   | Sigma-Aldrich |

## II.2. Synthèse des photo-catalyseurs

### II.2.1. Synthèse d'une spinelle massique $ZnMn_2O_4$ , $CuMn_2O_4$ et $Cu_{1-x}Zn_xMn_2O_4$

#### II.2.1.1. Calcul de la masse des sels précurseurs

Les masses de différents sels sont présentées dans le **tableau II.2** :

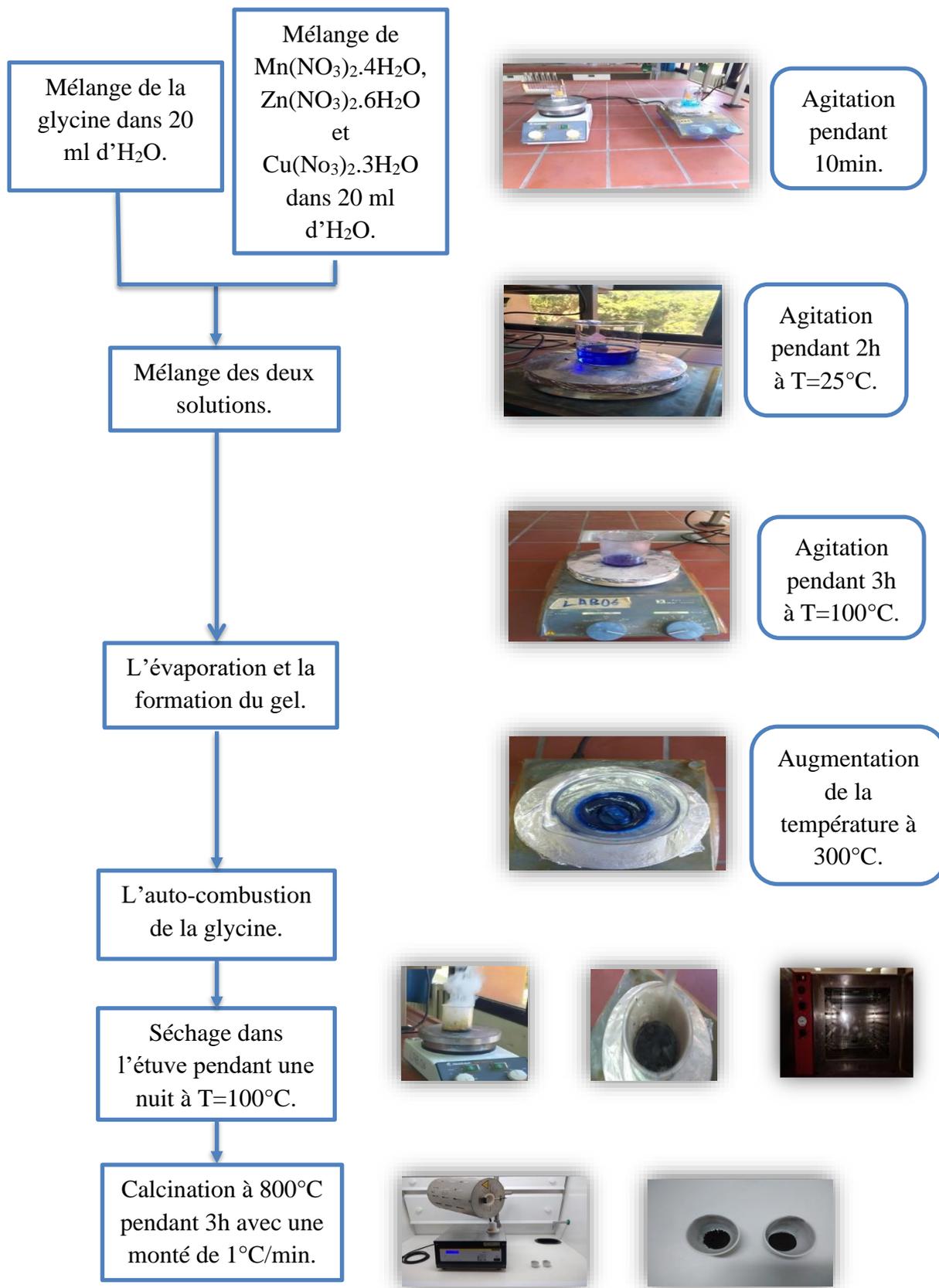
**Tableau II.2** : Masse de précurseur nécessaire dans la préparation des spinelles.

| Spinelles  | X   | Sel précurseur                                       | Masse nécessaire (g) |
|--|-----|--|----------------------|
| <b>ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>                               | 1   | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O | 4,3714               |
|  |     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 2,5375               |
|  |     | Glycine  | 3,8787               |
|  |     |  |                      |
| <b>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | 0,2 | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O | 4,3781               |
|  |     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 2,0331               |
|  |     | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O | 0,4051               |
|  |     | Glycine  | 3,8800               |
| <b>Cu<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | 0,4 | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O | 4,3849               |
|  |     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 1,5272               |
|  |     | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O | 0,8063               |
|  |     | Glycine  | 3,8779               |
| <b>Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | 0,6 | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O | 4,3916               |
|  |     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 1,0197               |
|  |     | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O | 1,2113               |
|  |     | Glycine  | 3,8775               |
| <b>Cu<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | 0,8 | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O | 4,3984               |
|  |     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 0,5106               |
|  |     | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O | 1,6176               |
|  |     | Glycine  | 3,8771               |
| <b>CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>                               | 0   | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O | 4,4052               |
|  |     | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O | 2,0251               |
|  |     | Glycine  | 3,8767               |

### II.2.1.2. Description des étapes de préparation des spinelles $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$ )

Une masse de nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , une masse de nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et une masse de manganèse  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont été dissoutes parallèlement à la température ambiante dans un volume de 20 ml d'eau distillé sous agitation pendant 10 minutes. D'un autre coté une masse de Glycine ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) a été dissoute à la température ambiante dans un volume de 20 ml d'eau distillé sous agitation pendant 10 minutes. Les solutions obtenues ont été ensuite mélangées l'une avec l'autre et la solution résultante a été laissée sous agitation à une température de  $25^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, puis à une température de  $100^\circ\text{C}$  pendant 3h jusqu'à l'évaporation totale du solvant qui conduit à la formation d'un gel. Après, la température a été augmentée à  $300^\circ\text{C}$  pour atteindre l'auto-combustion de la glycine et la formation d'une poudre qui a été séchée dans une étuve à une température de  $100^\circ\text{C}$  pendant une nuit, ensuite broyer pour obtenir une poudre qui va finalement être calciner avec une montée de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  sous température précise à  $800^\circ\text{C}$  pendant 3h.

La figure suivante représente le protocole opératoire de préparation des spinelles. (**figure II.1**)



**Figure II.1** : Protocole opératoire de préparation des spinelles.

### II.3. Description de l'installation

#### II.3.1. Le dispositif expérimental UV

La dégradation photocatalytique de polluants organiques a été effectuée dans un photo-réacteur. L'ensemble du dispositif, comprenant le réacteur, l'agitateur et une lampe UV de 15 watts (modèle GERMICIDAL G15T8/7H 15 W), a été placé dans une boîte en carton (figure II.2).

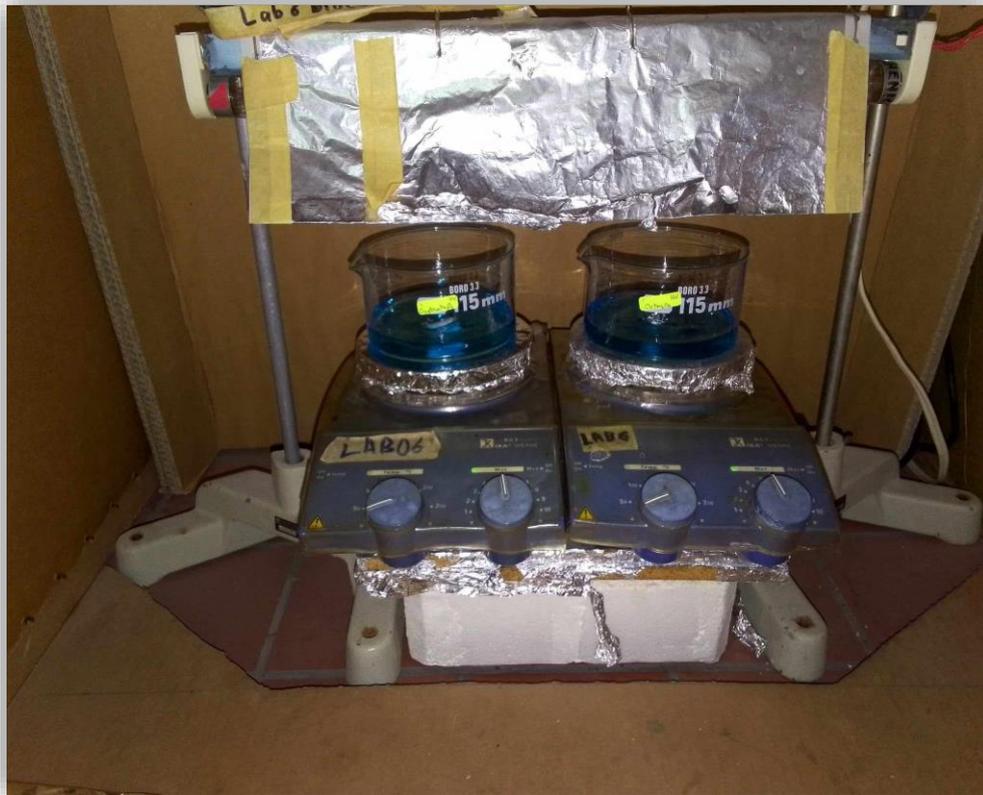


Figure II.2 : Montage utilisé pour la dégradation du BM.

#### II.3.2. Le dispositif expérimental visible

Le dispositif expérimental comprend les éléments suivants :

- Agitation magnétique.
- Thermorégulateur avec affichage.
- Support (tige et porte-douilles) pour 2 dials.
- Lampe UV de 15W et lampe lumière visible de 200W (incandescente).
- Alimentation électrique des lampes partiellement fixée sur du bois et posée sur une paillasse.

- Enceinte de rétroéclairage cylindrique en grillage acier et feuilles aluminium, posée sans fixation avec un panneau avant amovible.
- Sortie latérale pour prélèvement (aiguille de seringue fixée sur la gauche et reliée à un tube plastique fin plongeant dans le milieu réactionnel).
- Interrupteur électrique pour l'allumage des lampes fixé au bloc d'alimentation.
- Statifs (deux) supportant les fixations nécessaires (support des lampes, thermorégulateur, etc.).
- Protection contre les irradiations UV (toile plastique noire au-dessus de l'enceinte).

Ce dispositif est illustré dans la **figure II.3**.



**Figure II.3** : Montage utilisé pour la dégradation de la BM dans le visible.

### II.3.3. Procédures expérimentales

Une solution de 100 ml de polluant organique BM de concentrations variant de 5 à 40 mg/l est introduite dans un cristalliseur de 115 mm en présence de 0,005 à 0,02 g de catalyseurs synthétisés.

La solution est agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption du polluant sur le catalyseur.

Pour se faire protéger du rayonnement UV émis, le réacteur doit être recouvert par un film d'aluminium.

Une fois la lampe UV ou visible allumée, le chronomètre est déclenché et des échantillons sont prélevés à intervalles de temps  $t = 30$  min donnés pour évaluer la cinétique de dégradation.

Ces échantillons sont ensuite filtrés par centrifugation dans des tubes en plastique pendant 5 minutes à une vitesse de 6000 tr/min pour séparer la solution hétérogène du bleu de méthylène/catalyseur. Enfin, les solutions obtenues sont analysées en spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde de 664,5 nm afin de déterminer leur concentration en BM.



**Figure II.4 :** Centrifugeuse.

## II.4. Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude comprennent : la spectrophotométrie UV-Visible, l'UV-Visible solide, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) et la fluorescence X (FRX).

### II.4.1. Spectromètre UV visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible est une méthode d'analyse à la fois quantitative et qualitative. Elle se fonde sur l'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Bien que différents types de rayonnements électromagnétiques puissent être utilisés, ce travail se concentre sur celles impliquées dans le phénomène d'absorption.

Lorsqu'une molécule absorbe une partie de l'énergie d'une radiation électromagnétique, cette absorption s'accompagne automatiquement d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique, qui se produisent à l'échelle moléculaire, sont décrits par une relation spécifique :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \dots \dots \dots (II.1)$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu, comme une solution, une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu, tandis que l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de **Beer-Lambert**, [97] qui est exprimée par l'équation suivante :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot L \cdot C \dots \dots \dots (II.2)$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité),

$I_0$  : l'intensité du faisceau de référence,

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon,

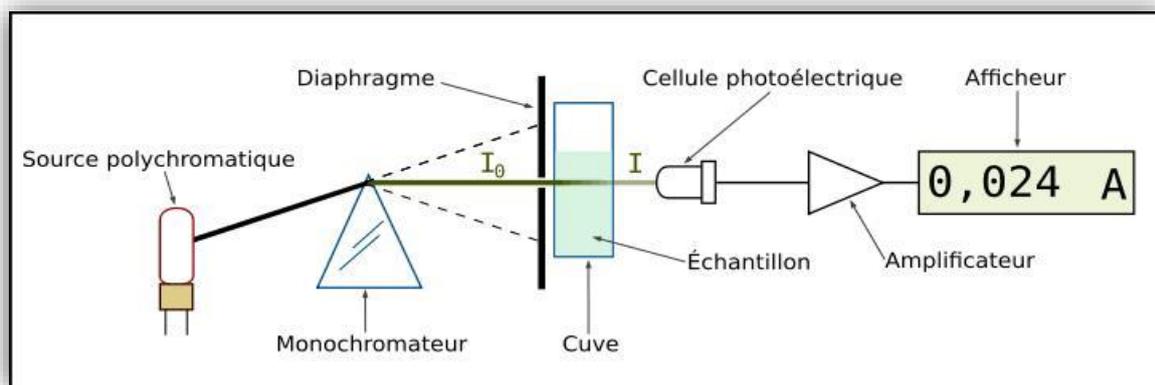
$\epsilon$  : Coefficients d'extinction molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>),

L : Epaisseur de la cellule optique (cm),

C : La concentration du soluté (mol. L<sup>-1</sup>).

Cette loi est fondamentale en spectrophotométrie pour déterminer la concentration d'une solution inconnue en mesurant son absorbance à une longueur d'onde spécifique.

Un spectrophotomètre est composé de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est placé sur le trajet optique, soit avant, soit après le système dispersif. Le schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible est représenté sur la **figure II.5. [102]**



**Figure II.5 :** Schéma dans le trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.

Les mesures spectrophotométriques UV-visible ont été effectuées à 664,5 nm avec un spectrophotomètre SpectroScan 50 UV-Vis. Des cuves en plastique de 1 cm de trajet optique ont été utilisées pour contenir les solutions analysées.



**Figure II.6 :** Le spectrophotomètre d'absorption liquide utilisé.

## II.5. Méthodes de caractérisation expérimentale

### II.5.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Avant d'entamer les recherches sur la dégradation de Bleu méthylène, la première étape cruciale consiste à analyser ses caractéristiques spectrophotométriques dans la plage UV-Visible. Cela implique l'identification de la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) où

l'absorbance est maximale, ainsi que la validation de la loi de Beer-Lambert pour différentes concentrations.

- **Détermination de  $\lambda_{\max}$  :**

Les longueurs d'ondes maximales pour chaque colorant ont été déterminées par balayage automatique dans la plage de 400 à 800 nm. Dans notre cas, où le colorant étudié est le BM, le balayage automatique a été effectué dans la plage de 200 à 800 nm. Les mesures de  $\lambda_{\max}$  ont été effectuées avec des solutions de colorants préparées par dilution à partir des solutions mères précédemment obtenues. La valeur de  $\lambda_{\max}$  obtenue est de 664,5 nm.

### II.5.1.1. Établissement de la courbe d'étalonnage

- **Préparation de la solution mère**

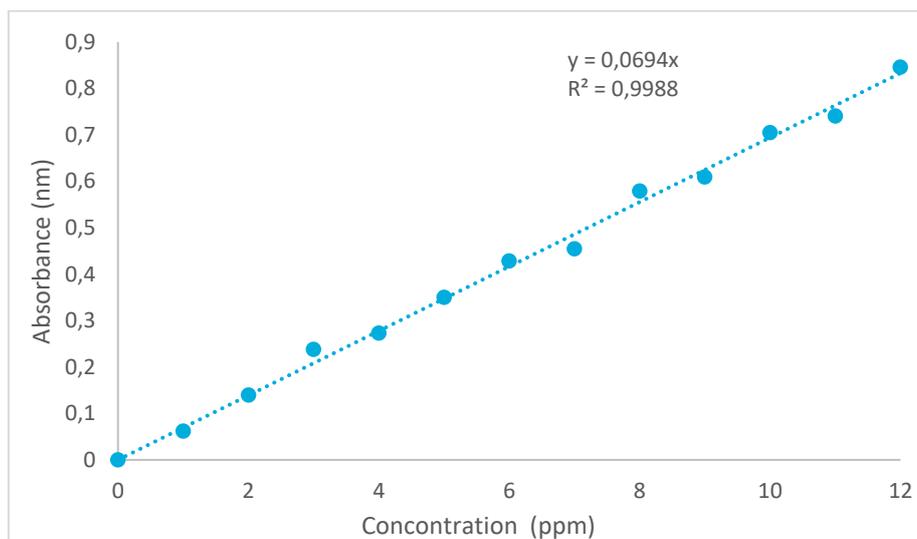
Pour préparer une solution mère de BM, on commence par peser avec précision une quantité de  $m=0.1$  g de BM solide à l'aide d'une balance précise. Ensuite on transfère cette quantité dans une fiole jaugée propre et sèche de  $V=100$  ml. Après, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à atteindre la marque de jauge correspondant au volume total, en agitant doucement pour assurer une dissolution complète du BM. On étiquette clairement la fiole avec concentration de la solution mère et la date de préparation, puis on la stocke correctement jusqu'à utilisation. Ce processus garantit que la solution mère est prête pour des dilutions précises ultérieures ou des applications expérimentales spécifiques.



**Figure II.7:** Solution mère de BM.

- **Réalisation de la courbe d'étalonnage**

L'étalonnage du colorant bleu de méthylène a été réalisé avec des solutions de concentrations en soluté variant de 1 à 12 mg/l, à une longueur d'onde maximale de 664,5nm. Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, la courbe  $A = f(C)$  a été tracée, comme représenté sur la **Figure II.8**. Les données expérimentales montrent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration, avec un coefficient de détermination de 0,9957. Cette droite servira à déterminer les différentes concentrations du polluant.



**Figure II.8:** Courbe d'étalonnage de BM.

### II.5.2. UV- Visible solide

La spectroscopie UV-VIS peut être utilisée pour analyser des échantillons solides, bien que ce soit moins courant que pour les échantillons en solution. Pour cela, les échantillons solides sont généralement préparés en forme de poudre ou de pellicules minces, puis placés dans une cellule d'absorption spécialement conçue pour les solides. Les cellules d'absorption pour solides sont souvent plus complexes que celles utilisées pour les échantillons en solution, car elles doivent prendre en compte les propriétés optiques spécifiques des matériaux solides, comme la réflexion et la diffusion de la lumière.

Pour notre étude, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie UV-VIS solide à l'aide d'un spectrophotomètre « EVOLUTION 220 ». (**Figure II.9**)



**Figure II.9 :** Spectromètre UV-VIS solide utilisé.

### II.5.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est un outil essentiel en caractérisation des matériaux.

La diffraction des rayons X est une méthode largement utilisée pour analyser les matériaux, offrant la possibilité de déterminer les distances entre les atomes (paramètres de maille) ainsi que l'organisation atomique au sein des réseaux cristallins. Cette technique est spécifique aux matériaux cristallisés, qu'ils soient monocristallins ou polycristallins. En raison de la manière dont les rayons X sont diffractés par les éléments du réseau en fonction de sa structure, l'irradiation des matériaux avec des rayons X permet d'identifier leur nature cristallographique. De plus, elle fournit des informations précieuses sur les propriétés physiques des cristaux, telles que leur taille et leur orientation. La diffraction des rayons X repose sur divers principes et techniques, offrant ainsi une approche polyvalente et puissante pour l'analyse des matériaux cristallins. [103]

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques avec des longueurs d'onde entre 0.01 et 10 Å, mais pour l'analyse des matériaux, on se concentre sur la plage [0.1 – 10] Å. [104]

L'échantillon est exposé à un faisceau de rayons X sous un angle de  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Un détecteur de rayon X capte une partie du faisceau diffracté, mesurant son intensité pour être analysée par un ordinateur, produisant ainsi un diffractogramme montrant des pics correspondant aux plans cristallins diffractant. [105] Chaque pic, déterminé

par l'angle de diffraction  $\theta$ , est influencé par l'orientation et la distance entre les plans cristallins. [106]

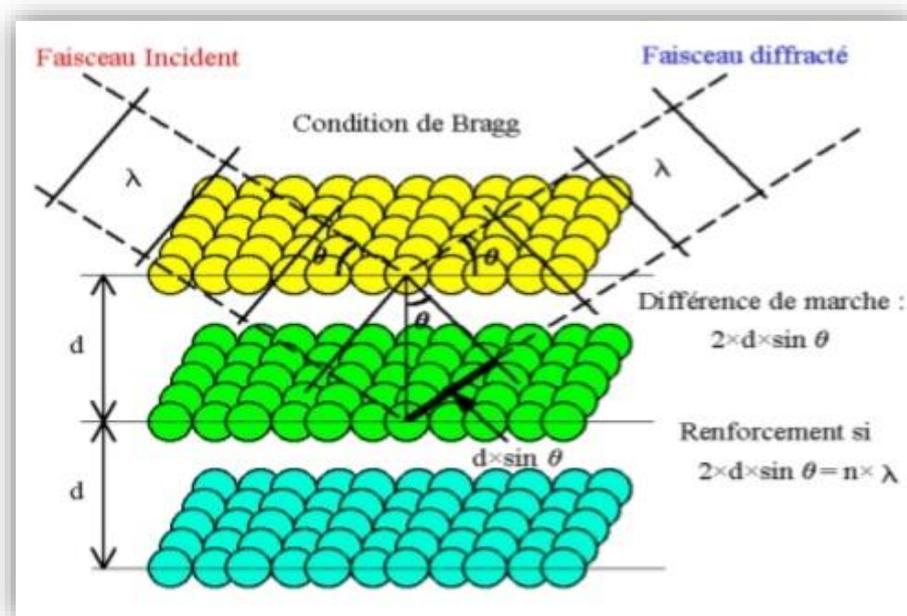
La relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (II.3)$$

lie la distance inter-réticulaire du réseau cristallin  $d_{hkl}$ , la longueur d'onde du faisceau incident  $\lambda$ , l'entier qui représente l'ordre de réflexion  $n$ , l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon  $\theta$ . Cette loi dépend de la distance entre les plans cristallins, ou chaque famille de plans  $d_{hkl}$  génère un faisceau diffracté à un angle d'incidence  $\theta$ . [104]

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques interagit avec un matériau métallique, une partie est diffusée par les atomes du cristal, émettant un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour observer cette émission, les rayonnements diffusés par les atomes doivent être en phase, formant un faisceau diffracté. [107]

Cette condition de diffraction illustrée dans la **figure II.10**.



**Figure II.10** : Famille de plans cristallins en condition de Bragg. [108]

Dans le cadre de notre étude, nous avons réalisé une analyse par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante qui nous a permis de recueillir les diagrammes de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre «PANalytical EMPYREAN». (**Figure II.11**)



**Figure II.11** : Appareil DRX utilisé.

#### **II.5.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)**

L'analyse des phénomènes d'absorption infrarouge dans les solides inorganiques permet d'identifier des groupements spécifiques et de tirer des informations structurales à partir de leurs propriétés vibratoires. En effet, le rayonnement infrarouge stimule des modes de vibration (déformation, étirement) distinctifs et caractéristiques des liaisons chimiques. En comparant le rayonnement incident avec celui transmis à travers l'échantillon, il est possible de déterminer les espèces chimiques présentes.

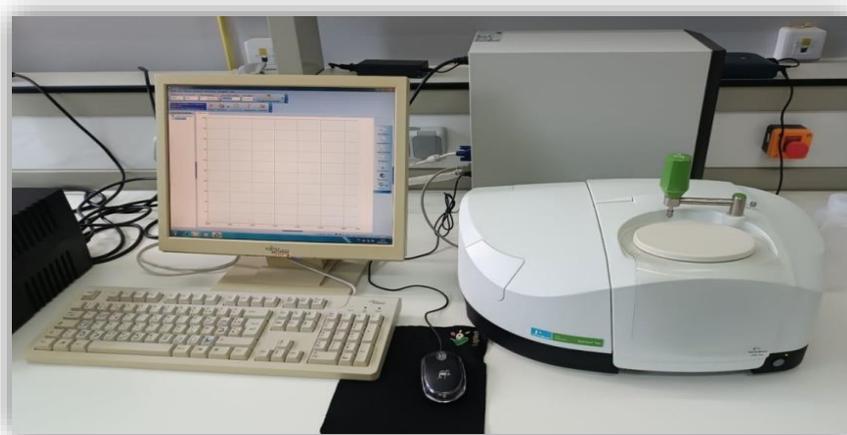
Le domaine infrarouge, compris entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , est associé aux vibrations moléculaires. [109] Pour établir le spectre infrarouge d'un échantillon, on fait passer un faisceau de lumière infrarouge à travers celui-ci. Lorsque la longueur d'onde du faisceau est proche de l'énergie de vibration d'une molécule, celle-ci absorbe le rayonnement, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. L'énergie du rayonnement IR

est donc réduite après interaction, provoquant l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cependant, cette absorption n'est pas systématique et dépend de la géométrie et de la symétrie de la molécule.

La position des bandes d'absorption dépend principalement de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Ainsi, à une composition chimique et une structure donnée d'un matériau correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques. Cela permet d'identifier les différentes liaisons métal-oxygène dans les matériaux comme les oxydes. [110] En analysant les vibrations cation-oxygène, cette méthode permet d'obtenir des informations précieuses sur les caractéristiques structurales. La fréquence de ces vibrations est influencée par divers facteurs tels que la masse du cation, la nature de la liaison cation-oxygène et le paramètre de maille cristalline. Les données extraites des spectres se divisent en deux catégories distinctes :

- **Qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe révèlent des informations spécifiques sur les groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- **Quantitative** : L'intensité de l'absorption à une longueur d'onde caractéristique est directement liée à la concentration du groupement chimique responsable de cette absorption. [111]

Dans notre étude, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un spectromètre « FT-IR. Spectrum Two. PerkinElmer UATR Two ». (**Figure II.12**)



**Figure II.12** : Spectromètre infrarouge utilisé.

### II.5.5. La fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) est une technique d'analyse chimique qui utilise la propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsqu'un échantillon est bombardé par des rayons X, il réémet de l'énergie sous forme de rayons X, ce qui permet d'analyser la composition élémentaire de l'échantillon en examinant le spectre des rayons X émis. Cette méthode est couramment utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'échantillons sous forme liquide, massif ou poudre.

Pour notre étude, nous avons utilisé l'appareil illustré dans la **figure II.13**



**Figure II.13** : Appareil fluorescence X (FX) utilisé.

***Chapitre III :***  
***Résultats et***  
***discussion***

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussion**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation des photocatalyseurs à base de spinelle  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , ainsi que l'étude de leur activité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène.

La première partie est dédiée à la caractérisation physico-chimique des catalyseurs. Leurs compositions élémentaires ont été déterminées par fluorescence X, tandis que les structures cristallines ont été analysées par diffraction des rayons X. La taille moyenne des cristallites a également été calculée. Des analyses par spectroscopie infra-rouge et par absorption UV-Vis ont permis de déterminer la nature des liaisons chimiques et le gap optique des matériaux.

La seconde partie présente les résultats de la photo-dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse, prise comme polluant modèle. L'influence de divers paramètres opératoires tels que le pH, la concentration initiale en colorant, la masse de photocatalyseur et la composition du spinelle a été évaluée.

L'objectif est de déterminer les conditions optimales permettant une dégradation efficace du polluant, mais également de mieux comprendre l'activité photocatalytique des matériaux élaborés, en lien avec leurs propriétés structurales et optiques.

#### **III.1. Résultats de la caractérisation physico-chimique des catalyseurs**

##### **III.1.1. Analyse chimique du catalyseur par fluorescence X (FX)**

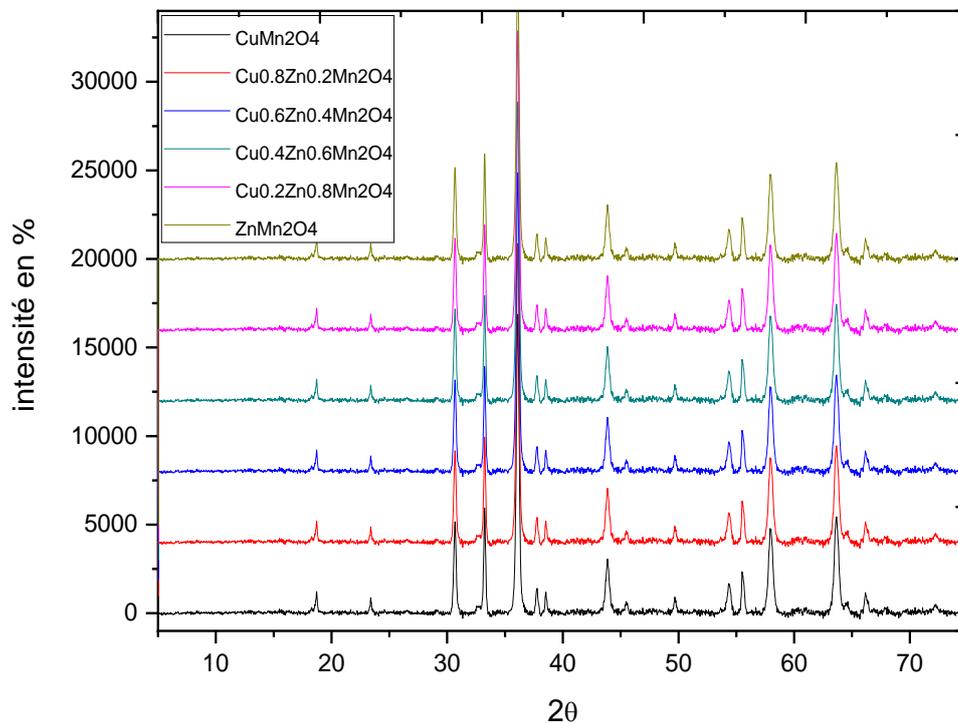
La spectrométrie de fluorescence X (FX) est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. Le **tableau III.1** regroupe l'ensemble des résultats obtenus par fluorescence X et présente les pourcentages massiques réels des différents composants de nos échantillons.

**Tableau III.1** : Les résultats obtenus par fluorescence X (FX).

| Formule théorique                                     | % Cu  | % Zn  | % Mn  | Formule Réelle   |
|---|-------|-------|-------|--|
| $\text{CuMn}_2\text{O}_4$                             | 36    | -     | 64    | $\text{Cu}_{1,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$                 |
| $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 29.24 | 7.09  | 63.67 | $\text{Cu}_{0,87}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ |
| $\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 22.17 | 13.17 | 64.66 | $\text{Cu}_{0,66}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{1,94}\text{O}_4$  |
| $\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 15.08 | 20.42 | 64.5  | $\text{Cu}_{0,45}\text{Zn}_{0,62}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_4$ |
| $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 7.21  | 26.64 | 66.15 | $\text{Cu}_{0,21}\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$  |
| $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$                             | -     | 34.28 | 65.72 | $\text{Zn}_{1,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$                 |

Les résultats de fluorescence X montre que la composition élémentaire réelle des échantillons synthétisés diffère légèrement de la composition théorique. Cette légère différence est due aux pertes de masse au cours de la synthèse.

### III.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

**Figure III.1** : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$



Où :

$\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement incident (  $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$  ),

$\beta$  : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,

$\theta$ : L'angle de diffraction.

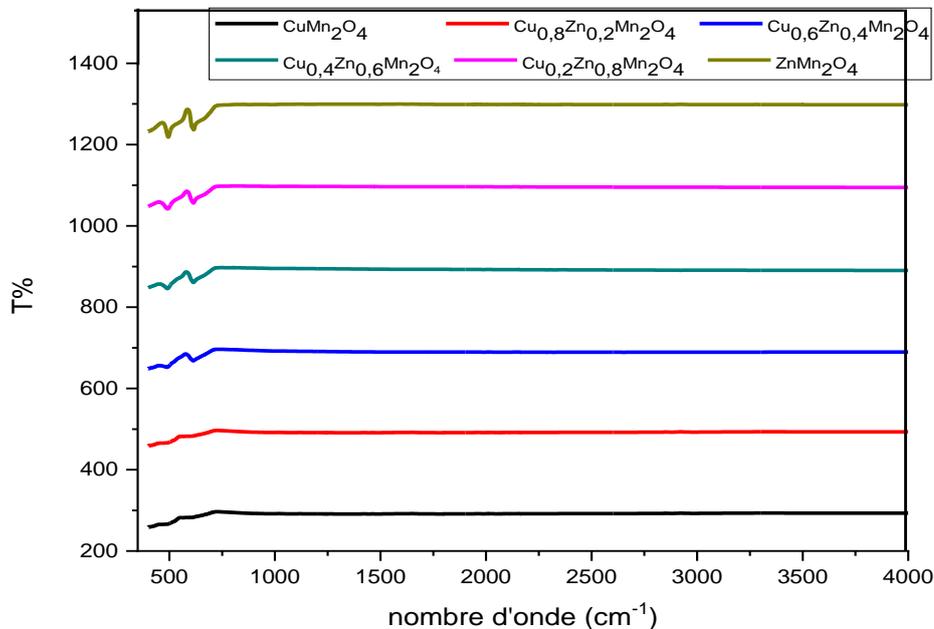
**Tableau III.2** : Diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ .

| Echantillons   | 2Theta<br>(deg) | FWHM<br>(deg) | D<br>(nm) | $\beta$ (rd) | $\tau$ (nm) |
|--|-----------------|---------------|-----------|--------------|-------------|
| <b>CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>                               | 36.10           | 0.2047        | 2.488     | 0.00357      | 48.40       |
| <b>Cu<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | 36.14           | 0.614         | 2.454     | 0.01071      | 15.44       |
| <b>Cu<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | 36.25           | 0.614         | 2.485     | 0.01071      | 15.42       |
| <b>Cu<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | 36.34           | 0.818         | 2.477     | 0.01427      | 11.54       |
| <b>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> | 36.60           | 0.818         | 2.472     | 0.01427      | 11.54       |
| <b>ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>                               | 36.65           | 1.105         | 2.451     | 0.0192       | 11.12       |

Le **tableau III.2** montre l'évolution de la taille des particules en fonction du taux de substitution de Cu par Zn. Le calcul de la taille des particules montre la formation de nanoparticules pour l'ensemble des catalyseurs synthétisés. La taille des cristallites diminue considérablement après substitution de Cu par Zn pour passer de 48.40 nm pour le  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à 11.12 nm pour le catalyseur  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ . Cette diminution de la taille des particules peut probablement contribuer à la bonne dispersion des particules et par conséquent une bonne activité photocatalytique.

### III.1.3. Analyse des catalyseurs par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

Les spectres IR des spinelles sont illustrés dans la figure suivante :



**Figure III.2 :** Spectres infrarouge des catalyseurs CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La spectroscopie IR a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels des échantillons préparés. La spectroscopie infrarouge (IR) pourrait fournir de nombreuses informations sur la structure moléculaire et la liaison chimique, ce qui permet la caractérisation et l'identification des espèces chimiques. La spectroscopie IR a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels des échantillons préparés.

Le spectre infrarouge montre la formation de deux pics situés environs à 493 cm<sup>-1</sup> et 624 cm<sup>-1</sup> sont attribués par la vibration de symétrie de l'oxyde métallique Modes de vibration (M – O) (Mn – O, Cu – O et ZnO). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par analyse DRX et conforme la formation du spinelle. [115-117]

### III.1.4. Analyse DRS par UV-solide pour la détermination du gap optique

Le gap optique (E<sub>g</sub>) des échantillons peut être obtenu à partir du spectre de transmission en utilisant la relation de Tauc. Cette méthode est basée sur la relation

existante entre le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  et l'énergie du photon  $h\nu$  pour les transitions directes et indirectes dans les solides. En effet, la transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction correspond à l'écart énergétique de la bande interdite du semi-conducteur. Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ), s'exprime par la relation suivante : [118, 119]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots \dots \dots (III.2)$$

Tel que :  $E_g$  est l'énergie du gap,  $A$  une constante,  $n$  dépend du type de transition :

$n = 1/2$  pour une transition indirecte

$n = 2$  pour une transition directe

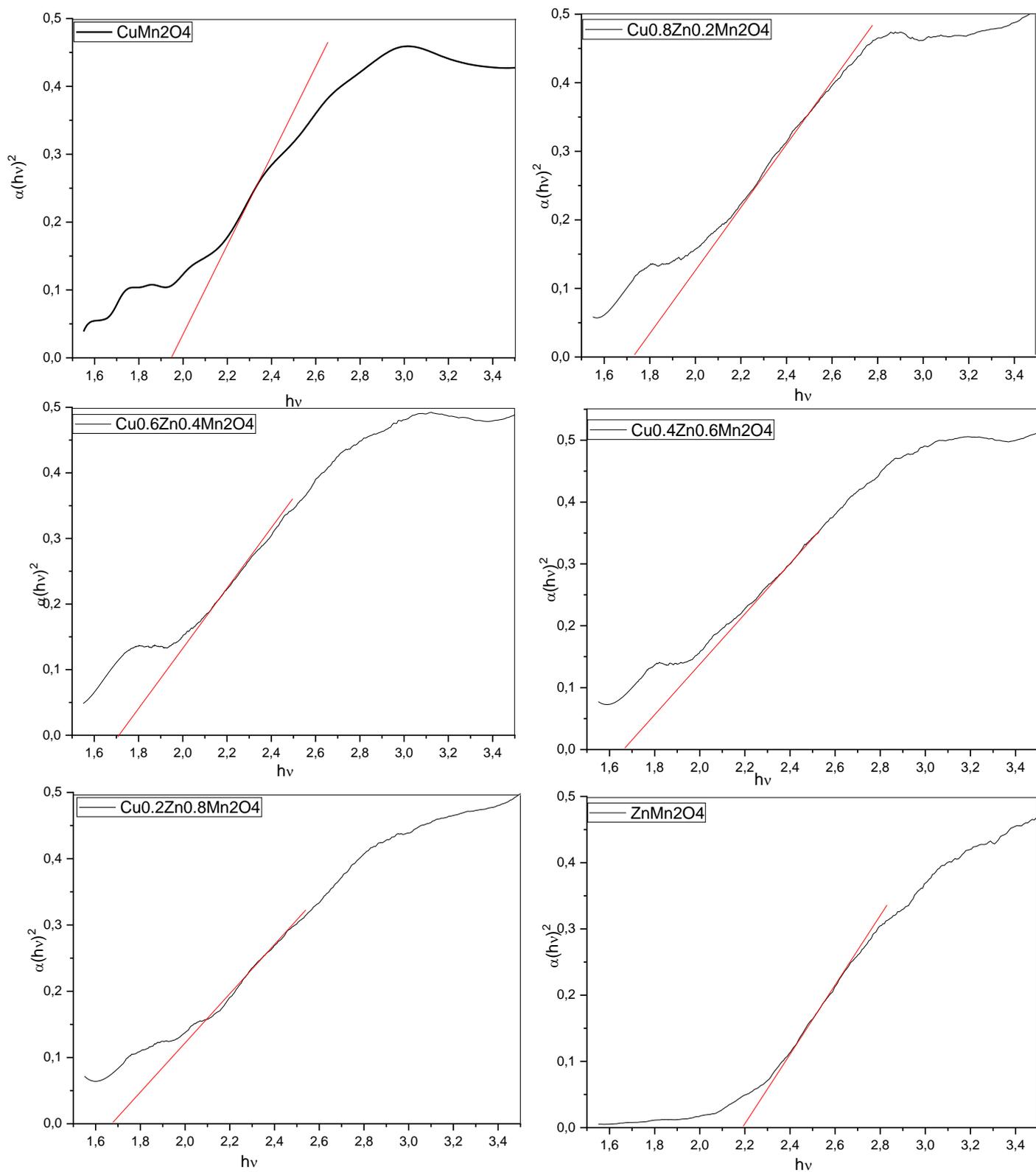
La courbe  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de  $h\nu$  est tracée à partir des données expérimentales d'absorption.

La détermination du gap se fait en extrapolant la partie linéaire de la courbe à  $\alpha = 0$ . [117, 118]

Si on exprime la transmittance  $T$  en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left[ \frac{100}{T(\%)} \right] \dots \dots \dots (III. 3)$$

Les énergies du gap des matériaux préparés sont représentées dans la **figure III.3**. Cette dernière montre une absorption dans la gamme du visible pour l'ensemble des catalyseurs préparés. Comme indiqué dans la **figure III.3**, l'énergie du gap ( $E_g$ ) de l'échantillon de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  est à environ 1,95 eV. L'énergie du gap du composé diminue avec la substitution de Cu par le Zn pour passer à 1.66eV pour le  $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ensuite augmente pour  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  pour passer à 2.18 eV. L'abaissement de l'énergie du gap avec l'augmentation de  $x$  améliore l'absorption dans le visible grâce à une excitation possible par des photons de plus basse énergie. Une absorption étendue jusqu'au visible permet d'exploiter une plus grande partie du spectre solaire, bénéfique pour les applications photocatalytiques. Un effet synergique via l'introduction de Zn et le déplacement des bords de transmission vers les basses énergies pourrait être responsable de ce phénomène. [120, 121]



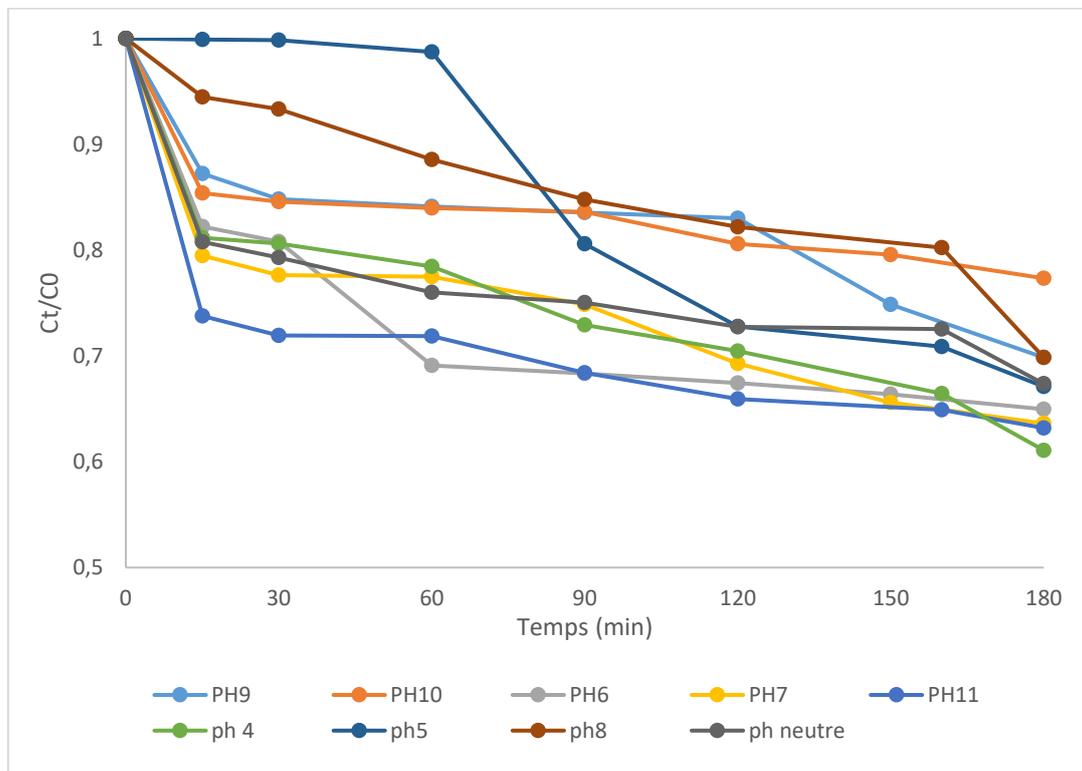
**Figure III.3 :** Spectres de l'absorption optique des photocatalyseurs (UV solide) :  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

## III.2. Photo-dégradation de bleu de méthylène (BM)

### III.2.1. Effet des différents paramètres opératoires

#### III.2.1.1. Effet du PH de la solution sur la photodégradation l'UV

Le pH de la solution a une influence significative sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique de BM. Pour voir l'influence de ce dernier nous avons lancé une série d'essais, ou nous avons fait varier les pH de la solution (acide, neutre, basique) avec les valeurs suivantes : 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11. La concentration du colorant a été fixée à 5 ppm en présence d'une masse de catalyseur égale à 0,01 g. Le pH a été ajusté par addition de NaOH pour le milieu basique et HCl pour le milieu acide. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure (III.4)**.



**Figure III.4 :** Effet du Ph de la solution sur la photodégradation du BM du catalyseur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  dans l'UV :  $C=5$  ppm,  $m=0.01$  g.

D'après les résultats obtenus (**figure III.4**), la photodégradation du BM est plus efficace à  $\text{pH}=8$  avec un rendement d'élimination de 46.5%. Les résultats sont probablement dus au caractère cationique du bleu de méthylène (BM) utilisé comme polluant modèle, il porte donc une charge positive en solution.

La surface du photocatalyseur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à un pH naturel est chargée négativement en raison de la présence de groupements hydroxyles (-OH).

En milieu acide ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ptz}}$ ), la surface du catalyseur se protonne et devient chargée positivement. Ceci conduit à des répulsions électrostatiques avec le colorant cationique, diminuant ainsi son adsorption à la surface.

A pH basique ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ptz}}$ ), la surface du catalyseur est d'autant plus chargée négativement, favorisant les interactions électrostatiques attractives avec le bleu de méthylène.

L'adsorption est une étape clé du processus photocatalytique. Un meilleur taux d'adsorption du polluant à pH élevé (pH optimum vers 8) expliquerait donc le meilleur taux de dégradation observé.

Aux pH très basiques, les ions  $\text{OH}^-$  en solution peuvent également rentrer en compétition avec le polluant pour l'adsorption, diminuant le taux de dégradation.

Le tableau ci-dessous représente le pourcentage de dégradation de BM sur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à différents pH.

**Tableau III.3:** Pourcentage de dégradation de BM sur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à différents pH.

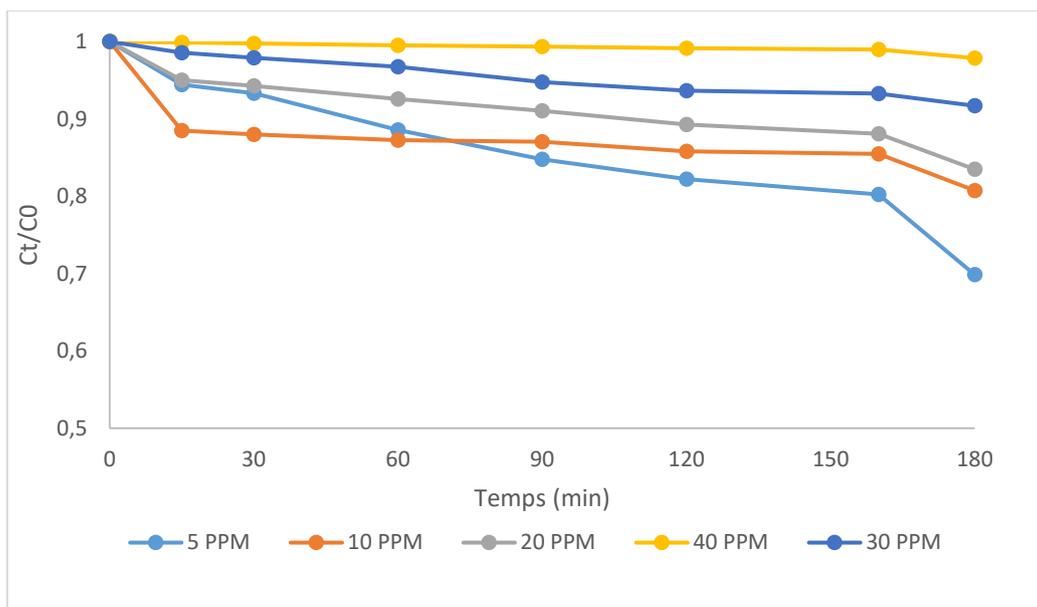
| pH   | % de dégradation |
|------|------------------|
| 4    | 38.91            |
| 5    | 32.9             |
| 6    | 35.04            |
| 7    | 36.37            |
| 8    | 46.5             |
| 9    | 30.15            |
| 10   | 22.66            |
| 11   | 36.81            |
| 7.13 | 32.64            |



**Figure III.5** : Image de la solution de BM traité avec  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  pendant 3h dans l'UV.

### III.2.1.2. Effet de la concentration de la solution sur la photodégradation dans l'UV

Afin d'évaluer l'effet de la concentration initiale du polluant sur le processus de photodégradation, nous avons réalisé des expériences en faisant varier les concentrations initiales en colorants de 5 à 40 ppm, en fixant le pH de la solution à 8 et la masse du catalyseur à 0.01 g. La **figure III.6** rapporte l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction du temps pour les différentes concentrations.



**Figure III.6 :** Effet de la concentration sur la photodégradation du BM du catalyseur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  dans l'UV :  $\text{Ph}=8$ ,  $m=0.01$  g.

On remarque sur la **figure III.6** que la photodégradation catalytique du BM diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en BM, qui est attribué à la sursaturation de la solution avec l'augmentation de la concentration en BM dans la solution et par conséquent les sites actifs sont saturés et ne sont plus accessibles. Le pourcentage de dégradation passe de 46.5% pour une concentration de 5 ppm (La décoloration est relativement plus rapide à cette concentration) à 2.14% pour une concentration de 40 ppm.

Lorsque la concentration en polluant augmente, le nombre de moles de BM en solution est plus élevé pour une quantité de catalyseur donnée.

Les sites actifs disponibles à la surface du photocatalyseur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  sont limités. À forte concentration, ces sites deviennent saturés par l'adsorption du BM plus rapidement.

Moins de sites sont alors disponibles pour l'adsorption des nouvelles molécules de polluant formées lors de la dégradation. Par conséquent, le processus photocatalytique ralentit.

Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}_2^\bullet$  formés par le photocatalyseur sous irradiation sont en quantité constante. À forte concentration, leur rapport par rapport aux molécules de BM adsorbées diminue. Cela implique moins de radicaux par molécule à dégrader, réduisant l'efficacité de la réaction.

Un phénomène de "écran" peut également se produire : à forte concentration, les molécules non adsorbées peuvent absorber une partie du flux lumineux et limiter l'activation du catalyseur.

La constante de vitesse décroît avec la concentration initiale, traduisant ces effets.

Le tableau (**Tableau III.4**) ci dessous représente le pourcentage de dégradation de BM sur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à différentes concentrations.

**Tableau III.4:** Pourcentage de dégradation de BM sur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à différentes concentrations.

| Concentration (ppm) | % de dégradation |
|---------------------|------------------|
| 5                   | 46.5             |
| 10                  | 19.25            |
| 20                  | 16.51            |
| 30                  | 8.30             |
| 40                  | 2.14             |

- **Méthode de calcul le pourcentage de dégradation**

L'équation de calcul de pourcentage de dégradation est donnée par :

$$\% = [(1 - C)/C_0] * 100 \dots \dots \dots (III.4)$$

### III.2.1.2.1. Étude de la cinétique de la photodégradation

L'établissement d'une cinétique réactionnelle est souvent basé sur l'étude de l'influence de la concentration initiale en substrat sur la vitesse de la réaction. Dans notre étude, nous avons réalisé des expériences préliminaires pour évaluer l'effet des variations de concentration en colorant dans l'eau sur la vitesse de changement de couleur d'une solution contenant une concentration donnée de semi-conducteur. Ces résultats nous ont permis de proposer l'approche cinétique suivante :

$$V = \frac{-dc}{dt} = K_{app} * C(t) \dots \dots \dots (III.5)$$

Avec :

V : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l.min).

C : concentration en solution du polluant (mg/l).

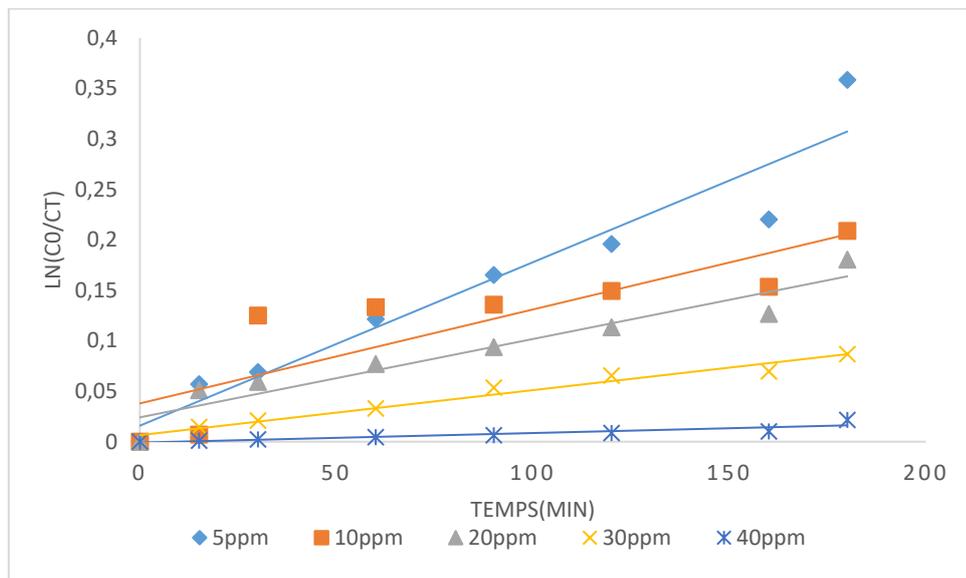
$K_{app}$  : constante de vitesse apparente du polluant ( $\text{min}^{-1}$ ).

$t$  : temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation avec la limitation  $C=C_0$  quand  $t=0$  donne l'équation suivant :

$$\ln(C_0/C) = K_{app} * t \dots\dots\dots(III.6)$$

Les valeurs de  $\ln(C_0/C)$  en fonction de temps pour différentes concentrations initiales sont représentées sur la **figure (III.7)**.



**Figure III.7** : Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM pour différentes concentrations initiales.

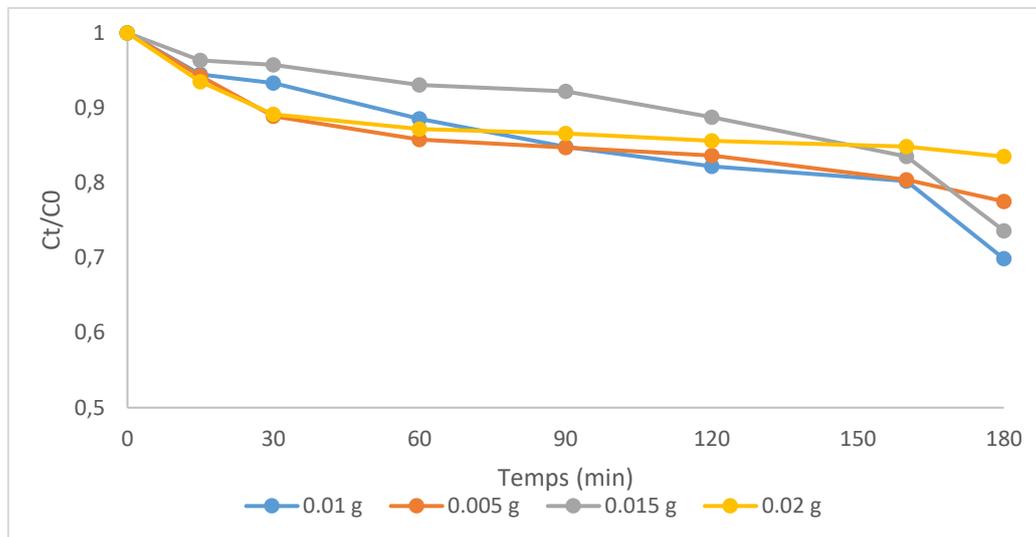
La (**figure III.7**) montre la cinétique de la réaction de dégradation du BM en solution. Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression sont résumées dans le (**tableau III.5**). Il apparaît clairement que la valeur de la constante apparente de vitesse,  $K_{app}$ , augmente lorsque la concentration en colorant diminue. Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales sont très proches de 1. D'après ces résultats, on conclut que la dégradation de colorant sur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  suit le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

**Tableau III.5** : Constantes de vitesses obtenues à partir du modèle de premier ordre.

| Concentration (ppm) | $K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$  |
|---------------------|---------------------------------|--------|
| 5                   | 0.0016                          | 0.9276 |
| 10                  | 0.0009                          | 0.735  |
| 20                  | 0.0008                          | 0.9157 |
| 30                  | 0.0004                          | 0.9702 |
| 40                  | 0.0001                          | 0.8461 |

### III.2.1.3. Effet de la masse du catalyseur dans l'UV

La détermination de la masse optimale du photocatalyseur utilisé est un paramètre important, car il peut affecter le taux de dégradation des polluants. L'étude de l'effet de la masse est réalisée en faisant varier la masse du catalyseur entre 0,005 et 0,02 g pour une solution de concentration de 5 ppm et de Ph fixés à 8 sous la lumière UV. Nous avons présenté les résultats obtenus de dégradation du BM pour différentes masses de catalyseur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  dans la **figure III.8**.



**Figure III.8** : Effet de la masse sur la photodégradation du BM du catalyseur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  dans l'UV : Ph=8, C=5 ppm.

Généralement le pourcentage de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur, cela peut être dû au fait que l'augmentation de la quantité de photocatalyseur qui augmente le nombre de sites efficaces et par conséquent conduit une production accrue de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ; mais il existe une masse optimale

dépendante de type de catalyseurs et des conditions d'irradiation. Au-delà de cette masse optimale, l'effet bénéfique supplémentaire est limité.

D'après les résultats obtenus (**figure III.8**), la masse optimale du photocatalyseur pour la photodégradation de BM est de 0,01g. En effet, le nombre de molécules de BM adsorbées a augmenté en raison d'une augmentation du nombre de particules de photocatalyseur et donc du nombre de sites actifs, entraînant une augmentation de la photodégradation.

En se basant sur les résultats obtenus la masse de 0,01g sera retenue pour le reste de notre étude.

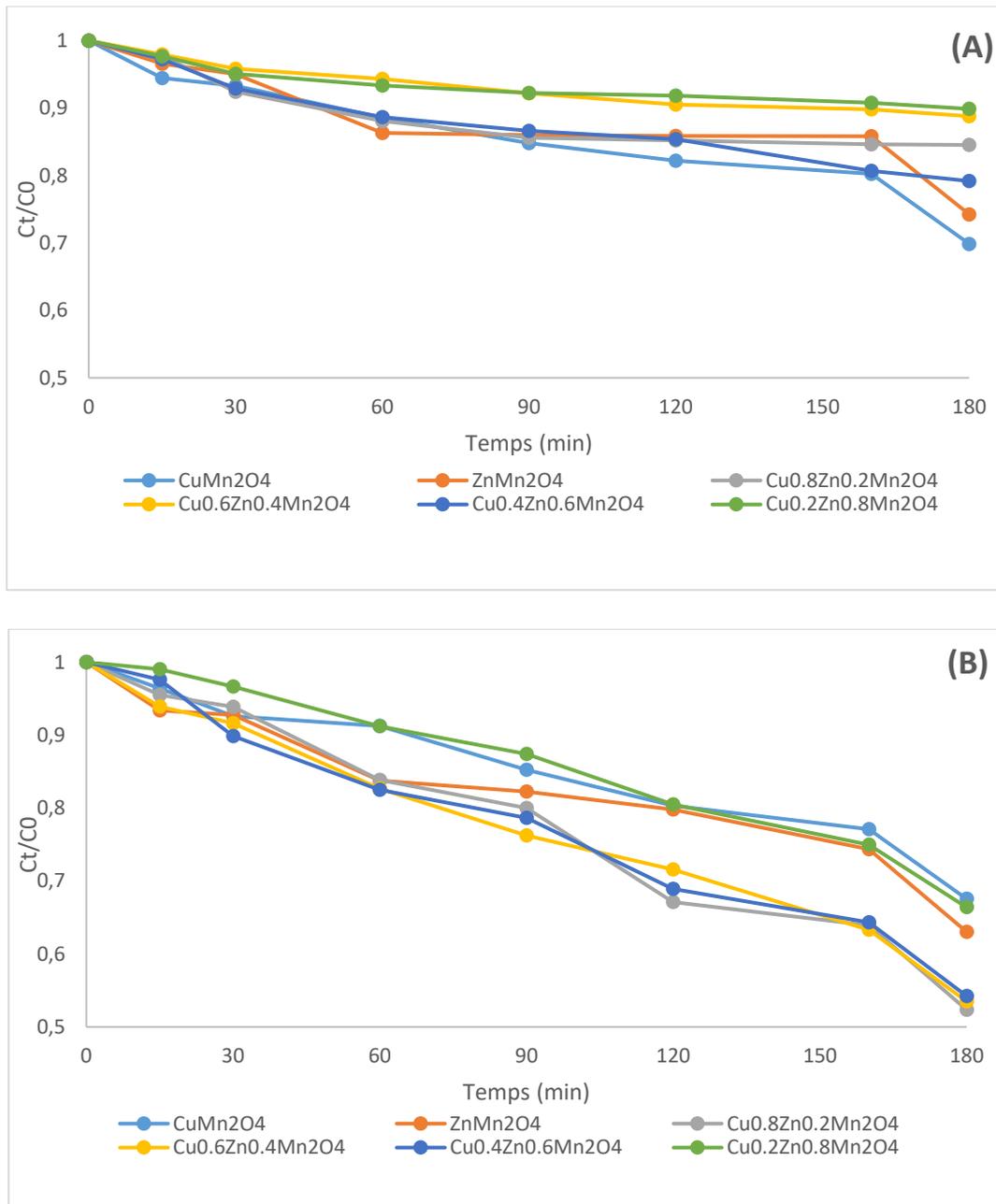
Le tableau ci dessous représente le pourcentage de dégradation de BM sur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à différentes masses. (**Tableau III.6**)

**Tableau III.6:** Pourcentage de dégradation de BM sur  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à différentes masses.

| Masse (g) | %de dégradation |
|-----------|-----------------|
| 0.005     | 22.48           |
| 0.01      | 46.5            |
| 0.015     | 23.06           |
| 0.02      | 17.58           |

#### III.2.1.4. Effet de la substitution de Cu par Zn sur la photodégradation de l'UV-Visible à PH = 8

Les photocatalyseurs  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ont été évaluées dans la dégradation de BM en solution aqueuse (pH = 8 ; C= 5 ppm ; m =0,01 g) sous irradiation UV-Visible. Les résultats obtenus par cette étude sont représentés dans la **figure III.10**.



**Figure III.9:** Effet de la substitution de Cu par Zn sur la photodégradation de l'UV-Visible : pH=8, C=5 ppm, m=0.01 g. (A : irradiation UV, B : irradiation visible).

La **figure III.9** montre une meilleure dégradation de BM dans le visible par rapport aux spinelles ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ), le taux de dégradation augmente avec la substitution de Cu par le Zn et passe de 32,5% pour  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  à 37% pour  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  dans la lumière UV. La substitution de Cu par le Zn fait augmenter l'activité photocatalytique de nos solides et le pourcentage de dégradation de BM en présence de catalyseur  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  avec  $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ . Cette augmentation d'activité après substitution par le Zn est due probablement à la l'augmentation de la

surface spécifique, donc l'ajout de Zn conduit à une augmentation des sites actifs et la diminution de la taille des particules, ce qui leur confère une meilleure dispersion de la phase active et par conséquent conduit à une meilleure activité catalytique.

En parallèle, la substitution de Cu par Zn dans la structure spinelle entraîne une diminution progressive du gap optique comme montré par les spectres UV-Vis.

Les catalyseurs deviennent peu à peu actifs sous irradiation visible que dans l'UV. L'absorption dans le visible est donc améliorée. Les catalyseurs à base de spinelle ont une meilleure réponse dans la lumière visible que dans la lumière UV. L'activité photocatalytique d'un catalyseur est principalement liée à la position de la bande de valence du photocatalyseur et à la mobilité des porteurs de charges photogénérés. Les meilleures performances de nos solides dans le visible sont liées à l'énergie du gap et au pouvoir d'absorption de la lumière visible des catalyseurs  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Le dopage mixte Cu/Zn présente un effet synergique, combinant une meilleure absorption via (Zn) et bonne mobilité via (Cu) qui favorise la séparation des charges photogénérées, limitant leur recombinaison. Cela améliore l'efficacité photocatalytique et conduit à une activité optimale sous visible pour  $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  qui bénéficie des atouts des deux métaux.

Sous UV, le Cu favorise aussi la génération de plus de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , très réactifs.

La substitution entraîne également une diminution de taille de particules qui améliore la dispersion de la phase active et par conséquent, améliore l'activité catalytique.

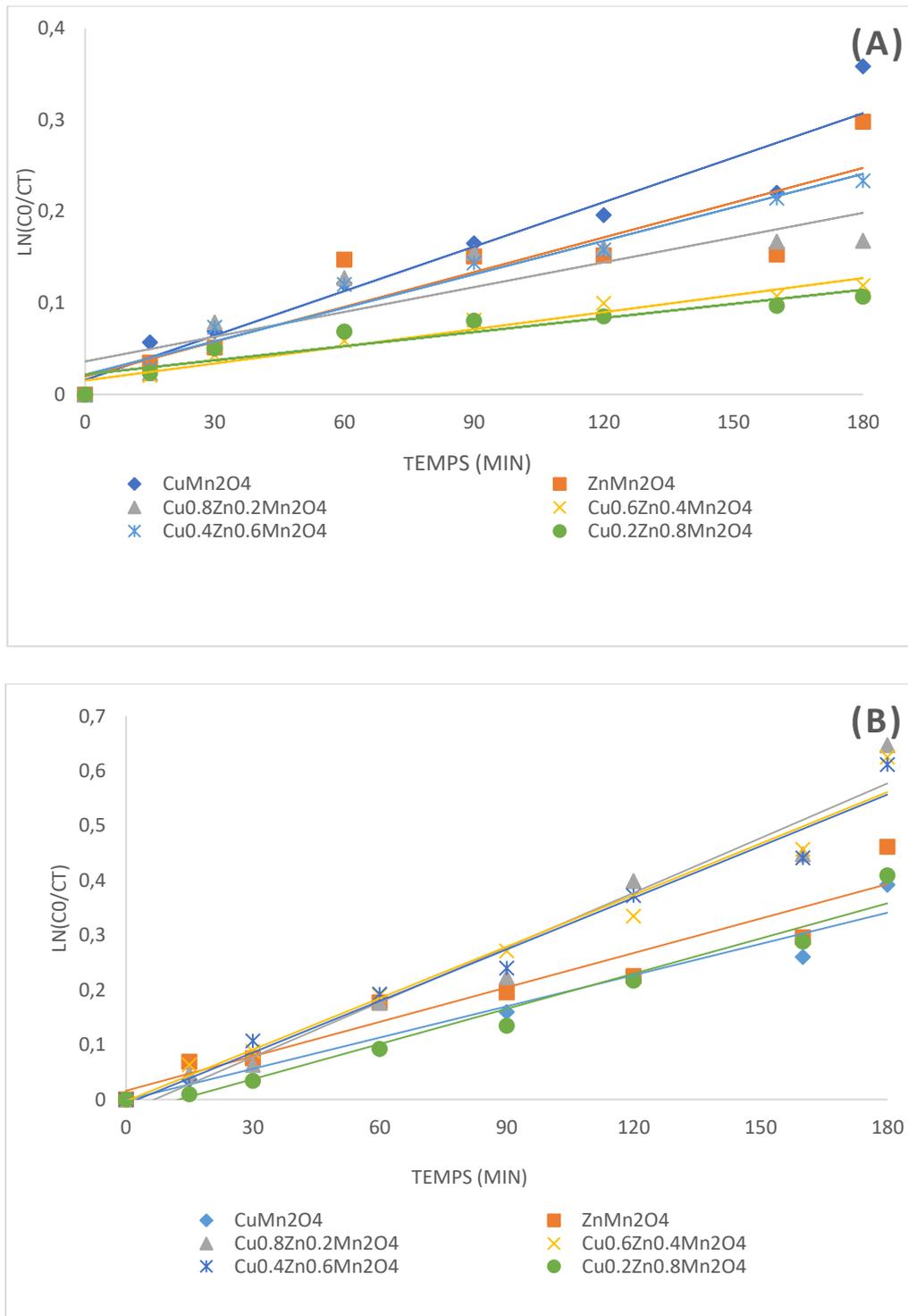
Le tableau ci-dessous représente le pourcentage de dégradation de BM sur les photocatalyseurs  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  sous irradiation UV-Visible. (**Tableau III.7**)

**Tableau III.7 :** Le pourcentage de dégradation de BM sur les photocatalyseurs  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  sous irradiation UV-Visible.

| Catalyseurs   | % de dégradation sous UV | % de dégradation Visible |
|---|--------------------------|--------------------------|
| $\text{CuMn}_2\text{O}_4$                             | 46.5                     | 32.5                     |
| $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$                             | 25.77                    | 37                       |
| $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 15.47                    | 47.6                     |
| $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 11.21                    | 46.5                     |
| $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 20.82                    | 45.8                     |
| $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 10.13                    | 33.6                     |

#### III.2.1.4.1. Étude de la cinétique de la photodégradation

Les valeurs de  $\ln(C_0/C)$  en fonction de temps d'irradiation pour différentes concentrations initiales sont représentées sur la **figure (III.11)**.



**Figure III.10:** Cinétique de dégradation de BM par  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  avec  $X=0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$ , à  $\text{pH}=8$ ,  $C=5$  ppm et  $m=0.01$  g. (A : irradiation UV, B : irradiation visible).

A partir de ces figures de  $\ln(C_0/C) = f(t)$  (**Figure III.10**) les résultats de la photocatalyse de BM suivent un modèle cinétique de premier ordre. La linéarisation de ces résultats par le modèle L-H est une ligne droite passant par l'origine, montrant

une très bonne linéarité. La pente de la droite indique la constante de vitesse. Les différentes valeurs de ce paramètre sont résumées dans le **tableau III.8**.

**Tableau III.8** : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation du BM sur les différents catalyseurs en lumière UV-Vis.

| Catalyseurs   | UV                                 |        | Visible                            |        |
|---|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
|   | $K_{app}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$  | $K_{app}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$  |
| $\text{CuMn}_2\text{O}_4$                             | 0.0016                             | 0.9276 | 0.0019                             | 0.9534 |
| $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$                             | 0.0013                             | 0.8195 | 0.0021                             | 0.9235 |
| $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 0.0009                             | 0.8007 | 0.0033                             | 0.9636 |
| $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 0.0006                             | 0.9471 | 0.0031                             | 0.9756 |
| $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 0.0012                             | 0.9630 | 0.0031                             | 0.9753 |
| $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 0.0005                             | 0.8727 | 0.0021                             | 0.9645 |

A partir de ces résultats, on peut voir le coefficient de corrélation de la droite ( $\ln(C_0/C) = f(t)$  est très proche de 1). Ce résultat montre que le modèle primaire est le mieux adapté pour décrire la photodégradation du BM par  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  pur et dopée par Zn. La validité du modèle L-H confirme que la réaction de photodégradation se produit presque complètement sur la surface du catalyseur.

En conclusion :

- L'étude des différents paramètres opératoires clés (pH, concentration du polluant, masse de catalyseur) a montré l'influence de ces derniers sur l'activité photocatalytique.
- Le suivi cinétique du premier ordre de la dégradation du polluant et l'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood est une approche standard validée.
- Les résultats obtenus sont relation avec les propriétés structurales et optiques des catalyseurs (taille de particules, gap.....).
- Les effets bénéfiques de la substitution du Cu par Zn sur l'activité sont cohérents avec les modifications des propriétés observées.

# *Conclusion*

---

## Conclusion

La photocatalyse offre une solution prometteuse pour réduire les problèmes de pollution environnementale et de l'eau. Elle est considérée comme une excellente méthode pour dégrader les polluants organiques, notamment les colorants, grâce à des processus d'oxydation avancés.

Au cours de ce travail, nous avons étudié la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant comme semi-conducteur un oxyde mixte de type spinelle  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , basé sur du cuivre substitué par du zinc. Nous avons examiné l'activité photocatalytique de ce matériau et l'effet de différents paramètres sur cette activité.

Pour réaliser notre objectif, nous avons choisi la méthode d'auto-combustion pour la préparation des échantillons. Ces derniers ont été calcinés à 800 °C et caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques, notamment la fluorescence X (FX), la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'UV solide. Nous avons également étudié l'activité photocatalytique des catalyseurs  $\text{C}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ainsi que l'influence des différents paramètres sur la cinétique de la photocatalyse.

L'analyse par diffraction des rayons X a confirmé la formation d'une phase spinelle pure. Cette dernière est conservée après substitution du Cu par le Zn, avec modulation du paramètre de maille. Les résultats DRX indiquent une structure cubique de type spinelle. La taille des particules diminue lors de la substitution, avec des cristallites de tailles variant entre 48,40 et 11,12 nm améliorant ainsi la dispersion.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour analyser les groupes fonctionnels des échantillons préparés. Les spectres IR révèlent deux pics distincts à environ  $493\text{ cm}^{-1}$  et  $624\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de symétrie des liaisons métal-oxygène (M – O) présentes dans les oxydes métalliques tels que Mn – O, Cu – O et ZnO. Ces observations concordent avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (DRX), confirmant ainsi la formation du spinelle.

Les propriétés optiques des spinelles synthétisées, mesurées par spectroscopie UV-vis en phase solide, montrent une absorption dans le domaine visible. L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) de l'échantillon de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  est d'environ 1,95 eV. Cette énergie est de 1,66 eV pour  $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , puis augmente à 2,18 eV pour  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ . La substitution de Cu par Zn dans la structure spinelle entraîne une diminution progressive du gap optique.

L'étude des paramètres opératoires a révélé des conditions optimales de pH=8, C=5ppm et masse 0,01g pour une dégradation efficace.

La dégradation suit un modèle cinétique du pseudo premier ordre, corroborant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

Le dopage mixte Cu/Zn présente les meilleures performances, combinant absorption étendue et bonne séparation de charges.

L'activité sous visible est améliorée par rapport à l'UV seule, avec un optimum pour  $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés physicochimiques sur l'activité photocatalytique des spinelles dopés Cu/Zn. Leur capacité de dégradation sous lumière visible en fait des candidats prometteurs pour des applications environnementales utilisant la lumière solaire.

Les résultats que nous avons présentés ouvrent de nouvelles perspectives pour nos travaux. Nous prévoyons de poursuivre notre étude en utilisant d'autres méthodes physico-chimiques. De plus, nous explorons les possibilités d'appliquer ces matériaux à la dégradation d'autres polluants organiques et de substituer  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  par d'autres métaux.

---

## Références bibliographiques

- [1] : **Benaissa Akila**, " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", Thèse de Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine, 2011.
- [2] : **AlaAbdessemed**, étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, mémoire de magister, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.
- [3] : **N. Samira, D. Babak, K. Razieh, M. FerdosKord**, Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA 66 (2017) 178–185.
- [4] : **R.F. Dantas, S. Contreras, C. Sans, S. Esplugas**, « Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation », Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 790–794.
- [5] : **Samiha HAMMAMI**, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse doctorat, Université Paris-est, Université Tunis el Manar, 2008.
- [6] : **M. Auta, B.H. Hameed**. Chitosan-clay composite as highly effective and low-coct adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of méthylène bleu. Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352-361.
- [7] : **Lei Yu, Yong-ming luo**. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 220-229.
- [8] : **Dhina BENSENANE, Fadia KHADOUDJA**, Etude de l'élimination de colorants en solution aqueuse par biosorption sur les feuilles du pistachier lentisque suivie d'une photocatalyse hétérogène, Mémoire de magister, Université Houari Boumediene, 2014.
- [9] : **CHETIOUI Souheyla**, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [10] : **S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj**. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013) 629–641.
- [11] : **CHIKHI. K.** (2013). Absorption du zinc sur la bentonite de Maghnia. Master Académique. Université Kasdi Merbah.

- [12] : **BENAISSA. A.** Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certain matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de Master. Université Abou Bakr Belkaid. Tlemcen, Algérie. p15-36, 2012.
- [13] : **ARAR Soumia**, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, 2016.
- [14] : **Fghire R, Elbouhali H, Esshaimi M, Khouhaddo**, Caractérisation d'un colorant naturel, Mémoire de licence, Université Cidi Ayyad, Marrakech, Maroc, 2006.
- [15] : **Kebiche O**, Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex d'Ain DJASSER, thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 1996.
- [16] : **Fatima Zahra Saidi**, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydations avancés, Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, 2013.
- [17] : **Beer, R., & Baumann, M.** (2006). A. Kielbassa in Pocket Atlas of Endodontic.
- [18] : **F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan**, «Analysis of the degradation mechanism of methyleneblue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma . », Chemical Engineering Journal, (2010).
- [19] : **Casbeer, E., Sharma, V. K., & Li, X. Z.** (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. Separation and Purification Technology, 87, 1-14.
- [20] : **Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A.** (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. Journal of hazardous materials, 177(1-3), 70-80.
- [21] : **Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G.** (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. Applied clay science, 20(6), 295-300.
- [22] : **Volkan Eskizeybek, Fahriye Sarı, Handan Gulce, Ahmet Gulce, Ahmet Avci**, 2012. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, Applied Catalysis B: Environmental 119– 120 (2012) 197–206.
- [23] : **K.T.Chung, C.E. Cerniglia.** Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, Mutat. Res. 277 (1992) 201-220.
- [24] : **B. Benguella, A. Yacouta-Nour**, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, C. R. Chimie 12 (2009).
- [25] : **Y. Ammari, K. Elatmani, S. Qourzal, I. Bakas, E. Ejakouk, Y. Ait-Ichou** ; Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), en suspension aqueuse. J. Mater. Environ. Sci. 7 (2) (2016) 671-678

- [26] : **Hamid Reza Mardani, Mehdi Forouzani, Mitra Ziari , Pourya Biparva, 2015.** Visible light photo-degradation of methylene blue over Fe or Cu promoted ZnO nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 141 (2015) 27–33.
- [27] : **Pardon V, Emeline A.V, Serpone N.** *International journal of photoenergy.* 2002. 4] [Mills A, Hunte S.L. *Journal of photochemistry and photobiology.* 1997. 108, 1.
- [28] : **C.R. Demazeau,** Solvo thermale reaction : involvement in basic research and industrialapplicationjs. *Acad. Sci. Paris.* 1999.
- [29] : **J.M.Herrmann,**Heterogeneous photocatalysis :fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,*Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [30] : **S. Lacombe, TH T.Thi, C. Guillard.** La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'actualité Chimique* (2007).
- [31] : **D.W.Bahnmann, M.R. Hoffmann.** Environmental applications Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews,* (1995).
- [32] : **R.Degrave.** Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène Application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. Thèse de doctorat en Dynamique des fluides Université de Toulouse France, (2015).
- [33] : **R. Gundeboina, V. Perala ,V.Muga.** Perovskite Material-Based Photocatalysts. Chapitre dans *Revolution of Perovskite, Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials,* Springer Natur Singapore (2020).
- [34] : **A. Moncayo-Lasso, R.A. Torres-Palma, J. Kiwi, N. Benítez, C. Pulgarin,** Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 577-583.
- [35] :**C. López, A. G. B.Valade, Combourieu, I. Mielgo, B. Bouchon, J. M. Lema,** Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ 1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135–149.
- [36] : **R. Andreozzi, V.Caprio, A.Insola, R.Marotta,** Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53 (1999) 51-59.
- [37] : **Guettai et Ait Amar 2005, Chen et Ray 1999, Vulliet et al. 2003, Sleiman et al. 2007, Lin et al. 2009.**
- [38] : **Bouzaida et al. 2004, Guetai-Part II 2005, Zhan et al. 1998, Liu et al. 1999 Herrmann et al. 1999, Aarhi et Madras 2007.**
- [39] : **P HELALI S.,** 2012. 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), Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard lyon1. France, 196.

- [40] : **Zeghioud H., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Bouhelassa M.**, 2016. Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design- A Review. *Chemical Engineering Communications*, 203, 1415–1431.
- [41] : **Malato S, Fernandez-Ibanez P, Maldonado M.I, Blanco J, Gernjak W.** Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal.Today*. 147 (2009) 1–59.
- [42] : **B Swagata,D.DDionysios,C.PSuresh.**Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl. Catal. B: Environ.* 396 (2015) 176–177.
- [43] : **Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse,** treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733–3738.
- [44] : **Wen S, Zhao J, Sheng G, Fu J, Peng P.** Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces. *Chemosphere*. 46 (2002) 871-877.
- [45] : **L. Xu, Y. L.Hu, C. Pelligra, C.-H. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow,R. Joesten, S.L. Suib,** ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 2875-2885.
- [46] : **G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, and O. Zahraa,** Lavoisier Paris (1996).
- [47] : **M. I. Litter,** *Appl. Catal. B Environ.* 23, 89 (1999). - **A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, and J.-M. Herrmann, J. Photochem.**
- [48] : **G. C. Glatzmaier, R. G. Nix, and M. S. Mehos, J. Environ. Sci. Health Part A 25,** 571 (1990). - **R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, and S. Guittonneau,** *Rev. Sci. Eau Journal Water Sci.* 20, 163 (2007).
- [49] : **WILKE K., BREUER H.D.** (1999) – The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121, 49-53.
- [50] : **Djellabi. R.** (2005). Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Doctorat-LMD en chimie. Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [51] : **Fernandez.A. Lassaletta.G. Jimenez.V.M. Justo.A. Gonzalez-Elipe.A.R. Herrmann.J.M... Et Ait-Ichou.Y.** (1995). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B. Environmental.* 7(1-2). 49-63.
- [52] : **U. I. Gaya and A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.** 9, 1 (2008).

- [53] : **S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak,** *Catal. Today* 147, 1 (2009).
- [54] : **M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint,** *Water Res.* 44, 2997 (2010).
- [55] : **Guittouneau S, De Laat J, Doré M, Duguet J.P et Bonnel C.** *Environ. Technol. Lerrers.* 1988.
- [56] : **Ahmia.N et .H.** Etude photocatalytique et photoélectrochimique de quelques semi-conducteurs. Mémoire de master. Université de Jijel. 2020] [BOUDADA.S et HEBBACHE.Y. Utilisation des pérovskites types  $\text{SrFeO}_3$  substituées par Zn pour la photodégradation des produits organiques. Mémoire de master. Université de Béjaia. 2022.
- [57] : **A. Zaleska,** *Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review, Recent Patents on Engineering* 2 (2008), 157-164.
- [58] : **Atyaoui A.** (2013). Elaboration de TiO<sub>2</sub> sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : caractérisation électrochimique et performance photocatalytique (Doctoral dissertation).
- [59] : **BOURAS. M. S.** (2015). DOCTORAT ES-SCIENCES (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas Sétif).
- [60] : **MEZRAG, F.** (2012). Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [61] : **DEPARTEMENT E.E.A.** (2003). Physique et technologie des composants de puissance. UNIVERSITÉ DE BORDEAU 1.
- [62] : **BENAICHA, A.** (2018). SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES OXYDES  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [63] : **Zheng, F., & Pederson, L. R.** (1999). Phase behavior of lanthanum strontium manganites. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(8), 2810-2816.
- [64] : **Cahn, R. W., Haasen, P., & Kramer, E. J.** (1994). *Materials Science and Technology-Vol. 3B*, Ed.
- [65] : **Rekhila, G.** (2015). Etude de nouveaux oxydes mixte semi-conducteurs pour application en photo-catalyse dans le domaine de l'énergie et de l'environnement (Doctoral dissertation).
- [66] : **Vu, V. H., Belkouch, J., Ould-Dris, A., & Taouk, B.** (2008). Catalytic oxidation of Volatile organic compounds on manganese and copper oxides supported on titania. *AIChE journal*, 54(6), 1585-1591.
- [67] : **Zhu, J., & Gao, Q.** (2009). Mesoporous  $\text{MCo}_2\text{O}_4$  (M= Cu, Mn and Ni) spinels: Structural replication, characterization and catalytic application in CO oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 124(1-3), 144-152.

- [68] : **Herman F.M.** (1973). L'énergie dans la nature, Time life, le monde des sciences.
- [69] : **K.Bouzid.** Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications. Université Kasdi Merbah. Ouargla (2012).
- [70] : **K.Ellmer. A.Klein and B.Rech.** Transparent conductive zinc oxide. Germany : Springer. 2008.
- [71] : **B.HANNANE.** Elaboration et caractérisation des composite dopés par des agrégats nanométrique de semi-conducteurs. Thèse de magister. Université Mentouri-Constantine. 2007.
- [72] : **T.BROURI.** Elaboration et étude des propriétés électrique de couches minces et de nanofiltration de ZnO. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. 2011.
- [73] : **C. F. Klingshirn.** Zinc Oxide. From fundamental properties tomards novel applications. Germany : Springer. 2010.
- [74] : **Mouhoubi Samra. Mouhoubi Sara.** Dégradation photocatalytique du la Rhodamine-B sur des photocatalyseurs à base des pérovskites ZnO, LaZnO<sub>3</sub> et LaNiO<sub>3</sub>. Mémoire de master. Université A. MIRA-BEJAIA. 2020.
- [75] : **M. Mena.** Influence du recuit sur les propriétés optoelectroniques des couches minces de (ZnO)<sub>1-x</sub>(NiO)<sub>x</sub>. Mémoire de master. Université Larbi Tébessi-Tébessa. (2015).
- [76] : **L.A.Patil, A.R.Bari, M.D.Shinde, V.Deo.** Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO this films for highly sensitive LPG sensing. Sensors and actuators B 149 (2010) 79.
- [77] : **K.I.Chopra, S.Major and D.K.Pandya.** Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells. Thins solid films 1, 102. (1986).
- [78] : **Bouhalouane. A.M.R.A.N.I.** Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW. Mémoire de magister de l'université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [79] : **GUEHAM Karima.** Elaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la trchnique APCVD. Mémoire de master. Université Saad Dahleb Blida 1. (2020).
- [80] : **BENSMAN Fatima.** Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau. Thèse master. Université de Tlemcen. 2015.
- [81] : **Nahm Choon-Woo.** Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ration on microstructure. Materials chemistry and physics. Vol.80. 746-751. 2003.
- [82] : **T.R.Rubin, J.G.Calvert, G.T.Tankin, W.Mac-Nevvin.** Journal of the American Chimical Society. 75 (1953) 2850.

- [83] : **M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W.Evan.** Journal of the American Chemical Society. 76 (1954) 820.
- [84] : **G.C.Bond.** Heterogeneous catalysis. Principale and Applications. Second edition. Oxford Scientific Publications (1987).
- [85] : **SAADI Samia.** Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde spinelle  $MgCr_2O_4$  non dopé et dopés Ti en utilisant la technique Dip-coating. Mémoire master. Université Ibn Khaldoun- Tiaret. 2020.
- [86] : **BENAOUAD Ahlem.** Etude des propriétés électroniques et optiques du matériau de groupe spinelle (Galaxite). Mémoire de master. Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem. 2018.
- [87] : **A.Benaouad.** Etude des propriétés électronique et optique du matériau de groupe spinelle (galaxite). Mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem. 2018.
- [88] : **M.Ben Ali.** Elaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'application dans le domaine médical et de télécommunication. Thèse de doctorat. Université de Rabat. 2016.
- [89] : **CAPDEVILLE.S.** Couches minces de frites spinelles à propriétés semi conductrices destinées à la réalisation de microbolomètres. Thèse de doctorat. Université de Toulouse 3 France. 2005.
- [90] : **ZEDJADJ Roukia.** Synthèse et caractérisation structural et électronique d'une structure spinelle. Mémoire de master. Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel. 2018.
- [91] : **ABDELKEBIR Bilal.** La structure et les propriétés électroniques des composés à base de lithium. Mémoire de master. Université Mohamed Boudiaf- M'sila. 2020.
- [92] : **OURAMDANE Ould Fella.** Propriétés structurales et magnétiques de nanostructures de ferrites de Zinc  $ZnFe_2O_4$ . Thèse de doctorat. Université Mammeri Mouloud Tizi-Ouzou. 2013.
- [93] : **AJROUDI Lilia.** Ferrites de cobalt nanostructures, élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électroniques et magnétiques. Thèse de doctorat. Université de Toulon. 2011.
- [94] : **LE NESTOUR Anne.** Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans les oxydes à base de zinc de type spinelle et wurtzite. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1. 2006.
- [95] : **AKIKA-HALLALA Fatima Zohra.** Synthèse, Caractérisation et Propriétés catalytiques des oxydes spinelles  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$  (M=Ni et Cu). Thèse Doctorat. Université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel. 2014.
- [96] : **J.P.Hu, D.J.Payne, R.G.Egdell.** On-site interband excitations in resonant inelastic X-ray Scattering from  $Cu_2O$ . Physical Review B 77 (15) 155115. 2008.

- [97] : **BOULEDJOUIDJA Sarra**. Caractérisation structurale et optique de l'oxyde  $ZnAl_2O_4$  préparé par voie Sol-gel. Mémoire de master. Université de Jijel. 2022.
- [98] : **IAICHE Sabrina**. Etude des couches minces  $ZnAl_2O_4$ , corrélation élaboration-propriétés et application. Thèse de doctorat. Université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi. 2016.
- [99] : **L. Néel**. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. Ann Phys 3. 137. (1948).
- [100] : **SAKER Kamel**. Etude des propriétés des couches minces  $Co_3O_4$ : Al élaborées par spray pneumatique. Mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra (2021).
- [101] : Guergour S., 2014. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux Usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 79.
- [102] : Meddouri Malaaz, thèse de doctorat, université de béjaia, (2015).
- [103] : **DJOUDI Lynda**. Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra. (2016)
- [104] : **BENYAHIA El-Hachimi**. Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO. Mémoire de Magister. Université Mentouri-Constantine. (2012).
- [105] : **DEBBAH Messaoud**. Et **SAADALLAH Oussama**. Effets de dopage et de codopage par le fluor et le magnésium sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse. Mémoire de Master. Université Mohamed Boudiaf-M'sila. (2020).
- [106] : **YACOUBI Kahina**. Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale (Application : Dégradation de bleu de méthylène). Mémoire de Master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2018).
- [107] : **NAA Lahcen**. Redetermination structurale de  $Al_2(WO_4)_3$  synthèse et caractérisation par diffraction X de composés du système A-P-W-O (A=Cd, Y, La). Mémoire de Magister. Université Badji Mokhtar-Annaba. (2007).
- [108] : <http://apelh.free.fr/Cristaux/bragg.htm>.
- [109] : **ABBA Malika**. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider . Biskra. (2013).
- [110] : **HAKMEH Noha**. Elaboration et caractérisation de luminophores et céramiques optiques IR à bas d' (oxy) sulfures. Thèse de Doctorat. Université de Rennes 1 (2014).
- [111] : **RIDA Kamel**. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $La_{1-x}M_xCrO_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mentouri de Constantine (2008).

- [112] : **Saravana Kumar B, Muthu Lakshmi S, Ravi G, Ganesh V, Sakunthala A and Yuvakkumar R** 2017 Electrochemical properties of rice-like copper manganese oxide (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles for pseudo capacitor applications *J. Alloys Compd.* 723 115–22.
- [113] : **Sumithra, T., Pearline, C. L., Abel, M. J., Pramothkumar, A., Inbaraj, P. F. H., & Prince, J. J.** (2019). Studies on structural and optical behavior of SnO<sub>2</sub>/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite developed via two-step approach for photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 6(11), 115047.
- [114] : **Huang, X., Ni, C., Zhao, G., & Irvine, J. T.** (2015). Oxygen storage capacity and thermal stability of the CuMnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite system. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(24), 12958-12964.
- [115] : **Dhanemozhi AC, Rajeswari V, Sathyajothi S** (2017) Green synthesis of zinc oxide nanoparticle using green tea leaf extract for supercapacitor application. *Mater Today* 4:660–667. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.070>.
- [116] : **Vazquez-Olmos A, Redon R, Rodriguez-Gattorno G, Mata-Zamora M, Morales-Leal F, Fernandez-Osorio A, Saniger J** (2005) One-step synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: structural and magnetic study. *J Colloid Interface Sci* 291:175–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.005>
- [117] : **Liang S, Teng F, Bulgan G, Zong R, Zhu Y** (2008) Effect of phase structure of MnO<sub>2</sub>nanorodcatalyst ontheactivityforCOoxidation. *J Phys Chem C*112:5307–5315. <https://doi.org/10.1021/jp0774995>
- [118] : **Kharroubi, A, and al.** Synthesis and characterization of binary composite ZrO<sub>2</sub>/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films: *Advanced Materials & Applications* . *Adv. Mater. App.* 5 (2020) 24 30.
- [119] : **Khiali A,** Thermally activated charge transport in modified tetragonal zirconia thin films prepared by sol–gel method”*Jap. J. Appl. Phys.* 57 (2017)045801.
- [120] : **Rani M, Shanker U** (2018) Photocatalytic degradation of toxic phenols from water using bimetallic metal oxide nanostructures. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 553:546–561. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.071>.
- [121] : **Rani M, Shanker U** (2018c) Promoting sun light-induced photocatalytic degradation of toxic phenols by efficient and stable double metal cyanide nanocubes. *Environ Sci Pollut Res* 25(24):23764–23779. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2214-9>.

## Résumé

La photocatalyse est une technologie de pointe utilisée pour éliminer la pollution de manière efficace et écologique. Dans notre étude, nous avons choisi cette méthode pour la dégradation des colorants en raison de sa simplicité. Le principe repose sur l'activation d'un semi-conducteur par l'énergie lumineuse.

L'objectif principal de notre recherche est d'éliminer le bleu de méthylène (BM) à l'aide de catalyseurs de type spinelle  $Cu_xZn_{1-x}Mn_2O_4$ , en variant les paramètres de dégradation tels que le pH, la concentration et la masse. Les photocatalyseurs de type spinelle ont été synthétisés par la méthode d'auto-combustion et caractérisés par des techniques telles que FX, DRX, IRTF, et UV-solide.

Les résultats obtenus montrent que les photocatalyseurs présentent une bonne efficacité de dégradation des colorants. Le meilleur taux de dégradation a été obtenu dans un milieu basique (pH=8), avec une concentration de 5 ppm et une masse de 0,01 g. L'application du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood révèle que la dégradation du bleu de méthylène suit une cinétique de premier ordre de manière satisfaisante.

**Mots-clés :** photocatalyse, semi-conducteurs, spinelle, dégradation.

## Abstract

Photocatalysis is an advanced technology used to eliminate pollution in an efficient and environmentally friendly manner. In our study, we chose this method for dye degradation because of its simplicity. The principle is based on the activation of a semiconductor by light energy.

The main objective of our research is to remove methylene blue (MB) using  $Cu_xZn_{1-x}Mn_2O_4$  spinel catalysts, varying degradation parameters such as pH, concentration and mass. The spinel-type photocatalysts were synthesized by the self-combustion method and characterized by techniques such as FX, XRD, IRTF, and UV-solid.

The results obtained show that the photocatalysts have good dye degradation efficiency. The best degradation rate was obtained in a basic medium (pH=8), with a concentration of 5 ppm and a mass of 0.01 g. Application of the Langmuir-Hinshelwood kinetic model reveals that the degradation of methylene blue follows first-order kinetics satisfactorily.

**Keywords :** photocatalysis, semiconductors, spinel, degradation.