

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

RABIAA Houyame Nour elhouda

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Synthèse et caractérisation de nanomatériaux semi-conducteurs spinelles à base de Bismuth:

Application pour la photo-dégradation des colorants

Soutenu le : 30/06/2024

Devant le jury:

Dr : BADAOUI Mohamed
Dr. BOUMTHRED Torkia
Pr. BENHEBAL HADJ

MCA
MAB
Pr

Président
Examinatrice
Encadrant

Année Universitaire 2023/2024



Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH, le tout puissant de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage pour mener à terme ce travail.

Au terme de ce travail, je veux remercier Mr. Hadj BENHEBAL professeur à l'Université de TIARET pour son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui ont été d'un grand soutien moral et qui ont amené à réaliser ce travail et aussi Mme M. Henni comme Co-encadrante.

Mes vifs remerciements vont également à l'égard des membres du jury Dr : BADAoui Mohamed MCA et Dr. BOUMETHRED Torkia MAB Pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner et d'évaluer mon travail.

Je tiens à remercier tous les enseignants du département de Chimie surtout Dr.S.SOUALMI et les techniciens des laboratoires pour toute l'aide apportée durant ma recherche.

Je ne peux pas oublier les personnes qui m'ont épaulé et aidé dans les moments difficiles, mes très chers parents et mon oncle Hocine.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma chère mère :

A ma très chère mère, honorable, aimable NAIMA : tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence. Ta prière et ta bénédiction m'ont été un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

A mon cher père :

A mon cher père LARBI : aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mon cher frère: «Abd El Madjid ».

A mon grand-père : «Bouazza Adda ».

A mes chers oncles: «Hocine, Mohamed et Moustapha ».

A mes tantes: «Nadia, Wahiba, Saidia et Sara ».

A toute la famille «Rabiaa, Bouazza».

A mes chères cousines: «Malek, Assai, Nihel, Aya, Dallel, Meriem, Fatima, Tamani et Dania».

A mes amis: «Souad, Farah, Red, Younes,».

A tous mes collègues de la promotion «Chimie organique ».

A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

RABIAA HOUYAME





Résumé
Abstract
ملخص

Résumé :

Si la photocatalyse hétérogène se présente comme une solution efficace pour résoudre les problèmes de la pollution de l'eau, son application dépend essentiellement de la nature et des propriétés du photocatalyseur. Ainsi, les récentes études scientifiques menées ces dernières années se sont concentrées sur le développement de matériaux semi-conducteurs activés avec l'énergie lumineuse visible. Le but de ce travail est la synthèse de photocatalyseurs efficaces à utiliser sous rayonnement visible dans les processus de décomposition des colorants organiques toxiques présents dans les eaux. Dans ce cadre, des poudres d'oxyde spinelle SrBi_2O_4 pur et dopé au zinc ont été synthétisées par procédé sol-gel. La spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux. L'évaluation de l'activité photocatalytique des photocatalyseurs préparés a été examinée par la dégradation du colorant rouge congo en milieu aqueux.

Mots clés: SrBi_2O_4 , Dopage, Sol-Gel, Lumière Visible, Photocatalyse, Rouge Congo

Abstract

If heterogeneous photocatalysis presents itself as an effective solution to solve the problems of water pollution, its application essentially depends on the nature and properties of the photocatalyst. Thus, recent scientific studies carried out in recent years have focused on the development of semiconductor materials activated with visible light energy. The aim of this work is the synthesis of effective photocatalysts for use under visible radiation in the decomposition processes of toxic organic dyes present in waters. In this context, pure and zinc-doped SrBi_2O_4 spinel oxide powders were synthesized by sol-gel process. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction were used for material characterization. The evaluation of the photocatalytic activity of the prepared photocatalysts was examined by the degradation of Congo red dye in an aqueous medium.

Keywords: SrBi_2O_4 , Doping, Sol-Gel, Visible Light, Photocatalysis, Congo Red

ملخص

إذا كان التحفيز الضوئي غير المتجانس يقدم نفسه كحل فعال لحل مشاكل تلوث المياه، فإن تطبيقه يعتمد بشكل أساسي على طبيعة وخصائص المحفز الضوئي. وهكذا ركزت الدراسات العلمية الحديثة التي أجريت في السنوات الأخيرة على تطوير مواد شبه موصلة يتم تنشيطها بالطاقة الضوئية المرئية. الهدف من هذا العمل هو تصنيع محفزات ضوئية فعالة لاستخدامها تحت الإشعاع المرئي في عمليات تحلل الأصباغ العضوية السامة الموجودة في الماء. في هذا السياق، تم تصنيع مساحيق أكسيد الإسبنيل $SrBi_2O_4$ النقية والمطعمة بالزنك بطريقة Sol-Gel. تم استخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية لتوصيف المواد. تم فحص تقييم نشاط التحفيز الضوئي للمحفزات الضوئية المحضرة من خلال تحلل صبغة الكونغو الحمراء في وسط مائي.

الكلمات المفتاحية : $SrBi_2O_4$ ، المنشطات، Sol-Gel ، الضوء المرئي، التحفيز الضوئي، أحمر الكونغو.



Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et abréviation

Partie I: Fondements théoriques

Introduction générale	1
I.1. Pollution industrielle	3
I.1.1. Notions d'eau usée	3
I.1.2. Eau usées industrielle	3
I.1.3. Colorants	4
I.1.3.1. Classification des colorants	4
I.1.3.2. Rouge Congo	5
I.1.4. Technologies de traitements des eaux usées	6
I.2. Photocatalyse et photocatalyseurs	7
I.2.1. Mécanisme de photocatalyse	7
I.2.2. Facteurs influençant sur le processus de photocatalyse	9
I.2.3. Application de la photocatalyse	9
I.2.4. Photocatalyseurs	10
I.2.4.1. Caractéristiques des photocatalyseurs	10
I.2.4.2. Différentes méthodes de synthèse des photocatalyseurs	12
I.2.4.3. Méthode Sol-Gel	13
I.2.4.4. Avantages de Sol-Gel	14
I.3. Les oxydes spinelles	14
I.3.1. Structure spinelles	15
I.3.2. Les spinelles à base de Bi	16
I.3.2.1. Le Bismuth Bi	16
I.3.2.2. Les Bismuthates MBi_2O_4	17
a les bismuthates de zinc	17
b/ les bismuthates de calcium	17
c/ les bismuthates de cuivre	17

d/les bismuthates de cobalt	17
e/ les bismuthates de magnésium	18
f/les bismuthates de strontium.....	18

Partie II: Procédure expérimentale

II.1.	Matériel et méthode	19
II.1.1.	Substances chimiques utilisées	19
II.1.2.	Techniques de mesure et de caractérisation	19
A/ Diffraction des rayons X(DRX).....		19
1/ Principe		19
2/ Appareillage		20
B/ Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....		21
1/ Principe		21
2/ Instrumentation.....		21
C/ Spectroscopie UV-Visible.....		21
II.1.3.	Synthèse des photocatalyseurs.....	22
II.1.4.	Evaluation de l'activité photocatalytique	26
II.2.	Résultats et discussion.....	27
II.2.1.	caractérisation par DRX	27
II.2.2.	caractérisation par infrarouge	34
II.2.3.	Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du rouge congo.....	37
Conclusion		44
Reference bibliographiques		45



Liste des figures

Listes des figures

Figure I.1 : Classification des colorants basée sur la nature ionique et l'application.

Figure I.2 : Structure moléculaire du rouge congo.

Figure I.3 : Technologie de traitement des eaux usées.

Figure I.4 : Classification et équation bilan de la photocatalyse.

Figure I.5 : Mécanisme de dégradation photocatalytique des polluants organiques par les oxydes métalliques semi-conducteurs.

Figure I.6 : Applications du procédé photocatalytique.

Figure I.7 : Caractéristiques générales de performance d'un photocatalyseur.

Figure I.8 : Énergies de bande interdite et positions des bords de bande de divers semi-conducteurs par rapport au NHE à pH0.

Figure I.9 : Différentes techniques de la synthèse des nanoparticules.

Figure I.10 : Etapes de synthèse Sol-Gel de nanoparticules.

Figure I.11 : Avantages de la méthode Sol-Gel.

Figure I.12 : composition chimique des spinelles.

Figure I.13 : Disposition des atomes dans la structure cubique des oxydes spinelles.

Figure II.1: Diffraction des rayons X par une structure cristalline.

Figure II.2 : Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

Figure II.3 : Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.

Figure II.4 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.

Figure II.5 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

Figure II.6 : protocole de synthèse.

Figure II.7 : protocole de synthèse de SrBi_2O_4 dopé.

Figure II.8 : Changement de l'absorbance du rouge congo.

Figure II.9 : Réacteur photocatalytique utilisé.

Figure II.10 : Diffractogramme DRX de SrBi_2O_4 non dopé.

Figure II.11 : Diffractogramme DRX de SrBi_2O_4 dopé (1%).

Figure II.12 : Diffractogramme DRX de SrBi_2O_4 dopé (3%).

Figure II.13 : Diffractogramme DRX de SrBi_2O_4 dopé (5%).

Figure II.14 : Superposition des diffractogrammes.

Figure II.15 : Comparaison de la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

Figure II.16 : Evolution de la taille des grains, le micro-stress et la densité de dislocation avec le taux de dopage.

Figure II.17 : Spectre IR de SrBi_2O_4 non dopé.

Figure II.18 : Spectre IR de SrBi_2O_4 dopé (1%).

Figure II.19: Spectre IR de SrBi_2O_4 dopé (3%).

Figure II.20: Spectre IR de SrBi_2O_4 dopé (5%).

Figure II.21: Superposition des spectres IR des photocatalyseurs.

Figure II.22 : Cinétique de dégradations du rouge congo par SrBi_2O_4 non dopé.

Figure II.23: Cinétique de dégradations du rouge congo par SrBi₂O₄ dopé (1%).

Figure II.24 : Cinétique de dégradations du rouge congo par SrBi₂O₄ dopé (3 %).

Figure II.25: Cinétique de dégradations du rouge congo par SrBi₂O₄ dopé (5%).

Figure II.26: Evolution du rapport C/C₀ en fonction du temps.

Figure II.27 : représentation de la dégradation du colorant par la diminution de l'intensité de la couleur.

Figure II.28 : Taux de dégradation (%) du colorant par les différents matériaux.

Figure II.29 : Le mécanisme proposé pour illustrer le processus de dégradation photocatalytique du rouge congo.

Figure II.30 : Voie de dégradation du rouge congo proposée par Borui Li et al.



Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du rouge Congo (RC).

Tableau I.2 : Quelques oxydes métalliques formés dans la structure spinelle.

Tableau II.1 : substances chimiques utilisées.

Tableau II.2 : Résultats des calculs cristallographiques.



*Liste des
symboles et
abréviations*

Liste des Symboles et Abréviations

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

Eg : Energie de gap (Energie de bande interdite).

NPs : Nanoparticules.

FTIR : Infrarouge a transformé de fourrier.

IR : Infra rouge.

DRX : Diffraction des rayons X.

UV : Ultra-Violet.

RC : Rouge Congo

NHE : Electrode normale à hydrogène

pH : Le potentiel d'hydrogène.

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard.

$C(t)$: La concentration du colorant au temps t

C_0 : La concentration initiale du colorant



Introduction
générale

Introduction

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'un des problèmes les plus difficiles auxquels le monde entier est confronté est sans doute la pollution, et en particulier celle de l'eau [1]. L'eau est incontestablement un besoin indispensable et une source vitale pour tous les êtres vivants, elle est désormais nécessaire pour toutes les activités dans tous les domaines [2]. Cependant, la surconsommation de l'eau et la pollution de l'environnement ont un impact indéniable sur la disponibilité et la qualité de l'eau potable [3]. L'industrie avec toutes ses filières génère de grandes quantités d'eaux usées chargées par un grand éventail de composants organiques très toxiques, parmi lesquelles figurent les colorants sous leurs différentes catégories comme le bleu de méthylène, rouge congo, orange de méthyle, violet de gentiane, etc. De nombreux colorants contiennent des molécules non biodégradables et chimiquement stables, d'où la nécessité d'un traitement en aval, avant que l'eau chargée de ces molécules soit rejetée dans l'environnement [4]. Le rouge congo (RC) compte parmi les colorants les plus utilisés dans l'industrie textile et les plus difficiles à éliminer à en raison de la présence des liaisons azoïques [5]. En plus, le métabolisme de ce colorant conduit à la formation de la benzidine, connue par son effet cancérigène pour l'homme [6]. Un grand nombre de méthodes telles que la précipitation, l'extraction par solvant, la filtration sur membrane, la coagulation, la floculation, l'électroflottation, la biodégradation et l'adsorption ont été appliquées pour éliminer les colorants des environnements aqueux [7]. Actuellement, les procédés d'oxydation avancés offrent une grande possibilité de traiter les eaux colorées, avec de nombreux avantages par rapport aux autres techniques tels que ; la grande efficacité, le faible coût, la bonne sélectivité et la possibilité de travailler avec de grands volumes d'effluents. Outre le TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZnS , CdS , WO_3 , ZrO_2 , plusieurs matériaux semi-conducteurs utilisés comme photocatalyseurs ont été étudiés en termes de performances lors du processus d'oxydation photocatalytique [8]. Cependant, le dioxyde d'étain (TiO_2) a toujours été considéré comme le meilleur photocatalyseur sous rayonnement UV, mais ses performances restent limitées sous rayonnement visible en plus de la recombinaison rapide de la paire électron-trou photogénérée [9-11]. De nouveaux matériaux se sont émergés comme photoactifs sous lumière visible, notamment les semi-conducteurs à structure spinelles grâce à leur stabilité chimique, leur non-toxicité et leur énergie de bande interdite réduite. Parmi les oxydes spinelles, les oxydes de formule chimique MBi_2O_4 (où M représente des métaux tels que Zn, Cu, Co, Mg, Ni Fe, etc.)

Introduction

ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche en raison de leurs propriétés extraordinaires [12]. Afin de réduire les coûts énergétiques du processus photocatalytique impliquant des semi-conducteurs spinelles, des améliorations peuvent être réalisées sur leurs propriétés structurelle, optique et chimique par modification des rapports stœchiométriques et par dopage [13]. Les nanomatériaux spinelles ont été synthétisés un grand nombre de techniques physico-chimiques comme ; co-précipitation, microémulsion, solvothermal, combustion chimique, broyage mécanique, sol-gel, etc [14-21]. En raison de sa facilité, sa simplicité, sa grande reproductibilité et son faible coût, la méthode sol-gel demeure incontestablement l'une des méthodes les plus adaptées pour la fabrication de photocatalyseurs dans des conditions ambiantes et avec les meilleures caractéristiques requises [22-24].

Ce travail s'est concentré sur la synthèse de nanoparticules du système bismutate de strontium pure et dopées par le zinc en utilisant le procédé sol-gel pour évaluer leur efficacité autant que photocatalyseur dans la dégradation du rouge congo en milieu aqueux. Les poudres préparées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (IR).



PARTIE I :
FONDEMENTS THEORIQUES

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

I.1 Pollution industrielle

La fin du dernier siècle et le début de l'actuel ont connu une révolution industrielle soutenue par un développement technologique extraordinaire. En effet, les industries avaient besoin de plus grandes quantités de matières premières et de l'eau. De plus en plus, ces industries se sont développées de manière excessive dire même anarchiques au détriment de l'environnement, provoquant ainsi sa dégradation et une altération de la qualité de l'eau [25] Si les différentes filières industrielles répondent aux besoins, les déchets qu'elles génèrent provoquent une pollution des éléments naturels comme l'air, l'eau et le sol.

I.1.1. Notion d'eaux usées

Les eaux usées sont les eaux dont les paramètres caractéristiques comme le pH, la couleur, l'odeur, etc. ont été modifiés suite à une contamination. Les eaux usées peuvent être industrielle, agricoles ou domestique. Ces eaux doivent être traitées avant d'être rejetées dans l'environnement.

I.1.2. Eaux usées industrielles

Le rejet des eaux usées issues des activités industrielles dans les ressources naturelles en eau sans traitement entraîne la détérioration des propriétés de notre eau renouvelable et durable et provoquent des dommages irréversibles. Les contaminants organiques ou inorganiques contenus dans les eaux usées rendent malheureusement les ressources en eau inutilisables. Les industries telles que l'agroalimentaire, le pétrole, la métallurgie, la chimie et le textile se distinguent par une grande consommation d'eau et au même temps par les gigantesques quantités de déchets et eaux usées contaminées qu'elles rejettent dans l'environnement. Les eaux usées issues de l'industrie contiennent entre autre [26]

- ✚ Les colorants
- ✚ Les matières en suspension.
- ✚ Les huiles minérales.
- ✚ Les tensioactifs non recyclables ou faiblement recyclables.
- ✚ Les phénols.
- ✚ Les matières organiques halogénées.
- ✚ Les métaux lourds.

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

1.1.3. Colorants

On appelle colorant, toute substance ayant la faculté de laisser une coloration continue sur une autre substance. Presque tous les colorants sont des dérivés d'hydrocarbures et sont appliqués après solubilisation pour assurer une bonne répartition de la couleur sur le produit. Plus de 700 000 tonnes de colorants et près de 10 000 types différents sont produits dans le monde. Malheureusement, environ 10 à 15 % du total des colorants produits sont rejetés directement dans les écosystèmes aquatiques par les effluents industriels [27]

❖ I.1.3.1. Classification des colorants

Fondamentalement les colorants sont classés de différentes manières basées sur leur structure, leur source, leur couleur, leur solubilité et leurs méthodes d'application[28] Cependant, les classifications les plus pratiques sont celles basées sur la structure chimique et les applications[29] Ainsi, la classification des colorants selon leur nature ionique combinée avec leurs applications est présentée sur la figure I.1 [30,31]

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

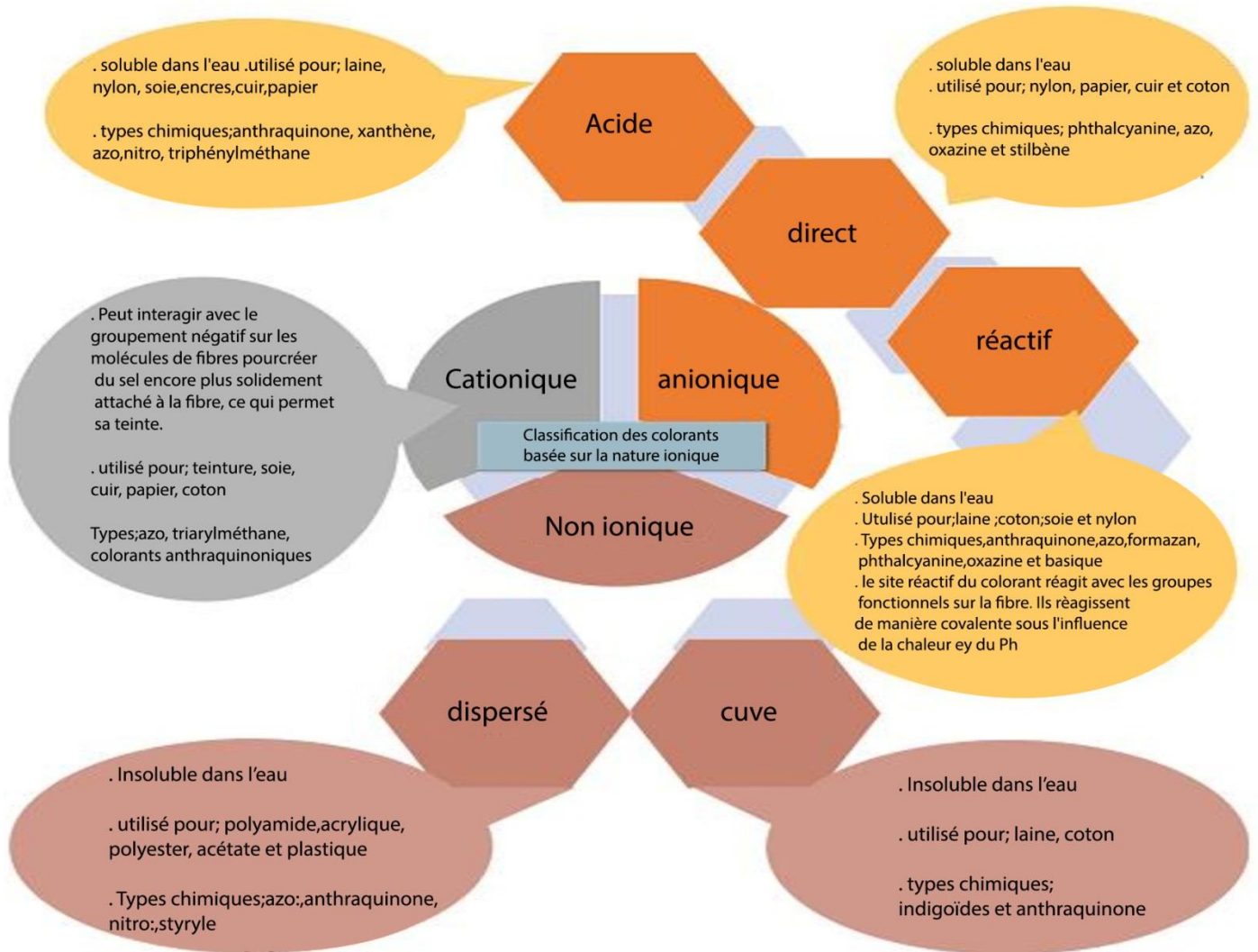


Figure I.1 : Classification des colorants basée sur la nature ionique et l'application.

❖ I.1.3.2. Le rouge Congo :

Colorant diazo-anionique (Figure I.2) [32]. Le rouge Congo est préparé par la réaction du tétradiazotation avec de la benzidine et de l'acide naphtylsulfonique. Le rouge Congo est hautement toxique pour les êtres vivants en provoquant des carcinogénèses, des mutagénèses, des tératogénèses, des lésions respiratoires, des allergies et des problèmes pendant la grossesse [33,34]. Le rouge Congo est largement utilisé comme colorant textile, dans les processus biologiques tels que l'analyse de l'eau gastrique, la détermination du HCl libre et dans la coloration des environnements microscopiques en biochimie et histologie [35]. Le rouge Congo est un indicateur acido-basique car sa couleur change entre le pH 3,0 et 5,2. Son utilisation dans le secteur du textile commence à diminuer en raison de ses propriétés toxiques

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIOUES

et le changement de couleur des vêtements. La structure moléculaire et la structure 3D du rouge Congo ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont présentées sur la Figure I.2 et le tableau I.1 respectivement.

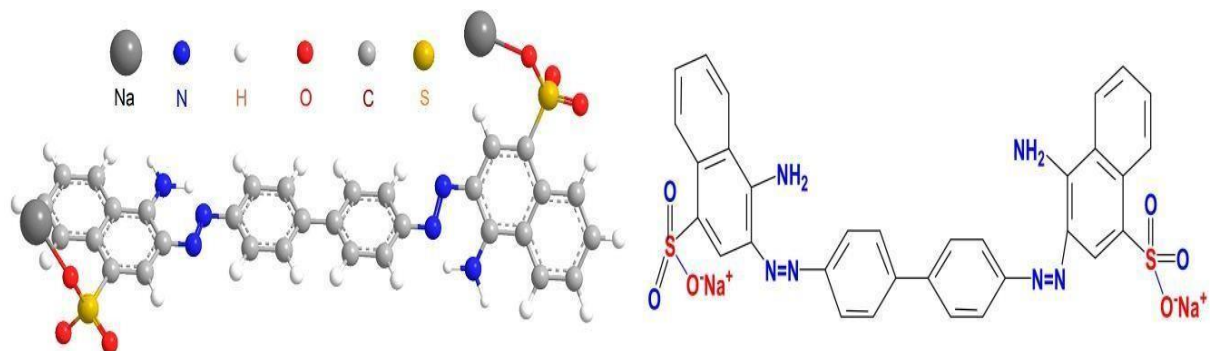


Figure I.2 : Structure moléculaire du rouge congo [36,37]

Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation	4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naphtalène-2yl) diazénylphényl]phényl]diazénylnaphtalène-1-sulfonate de disodium
Poids moléculaire	$696,663 \text{ g mol}^{-1}$
pKa	4
Longueur d'onde (λ_{max})	498-500 nm
Point de fusion	360°C
pression d'ébullition	760 mmHg
Solubilité dans l'eau	25 g L^{-1} (20°C)
Solubilité dans l'alcool	Très soluble
Apparence	Poudre rouge brunâtre

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du rouge Congo (RC) [38]

1.1.4. Technologies de traitement des eaux usées

Diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été développées et utilisées dans les procédés de traitement des eaux usées. Ces méthodes diffèrent selon la nature et la concentration des contaminants d'une part et d'autre part du volume d'eaux usées à purifier. La méthode à utiliser pour la purification est déterminée en fonction du type et de

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

la concentration des composés organiques. Les différentes méthodes utilisées sont représentées sur la Figure I.3 [39]

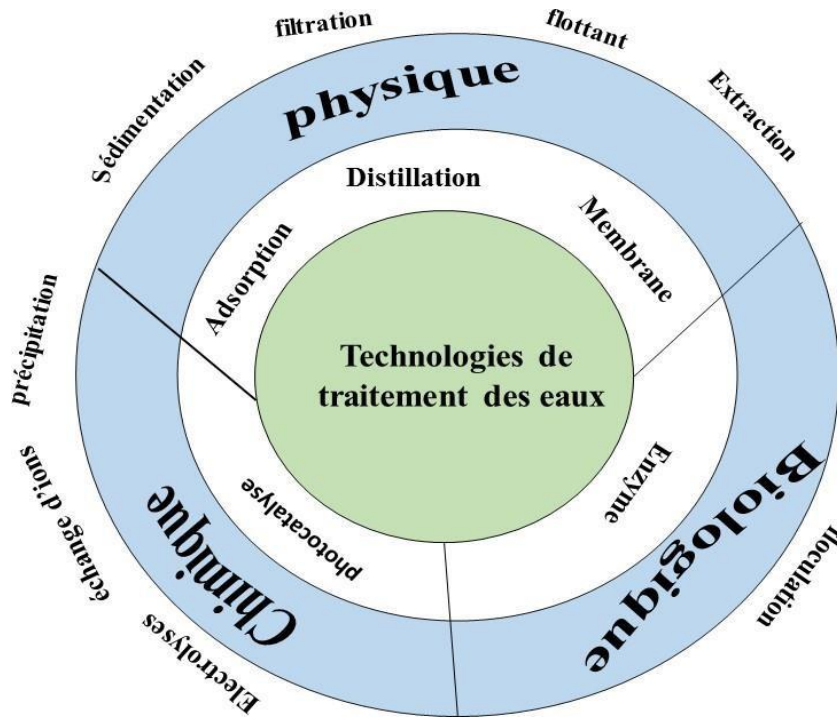


Figure I.3 : Technologie de traitement des eaux usées

I.2. Photocatalyse et photocatalyseurs

La photocatalyse est le processus dans lequel un catalyseur activé par la lumière peut provoquer ou accélérer une réaction chimique. Selon la nature des photocatalyseurs utilisés, la photocatalyse peut être homogène ou hétérogène (Figure I.4) [40].

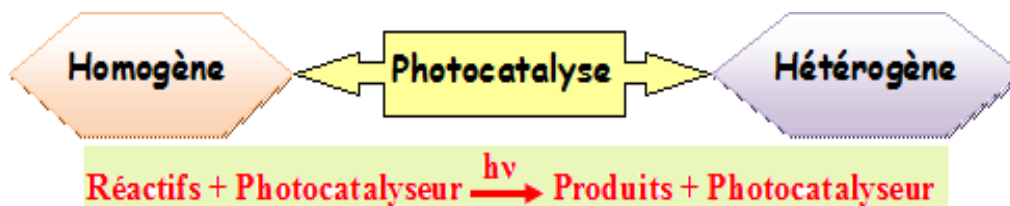


Figure I.4 : Classification et équation bilan de la photocatalyse

I.2.1. Mécanisme de photocatalyse hétérogène

Lorsque le système contient un nombre N d'atomes liés, qui ont des niveaux d'énergie très proches les uns des autres, le chevauchement des orbitales atomiques se produit dans toute la structure, donnant naissance à des bandes d'états électroniques autorisés. La « bande

PARTIE I : FONDLEMENTS THEORIQUES

de valence » (VB) est définie comme la bande qui est entièrement ou partiellement occupée par les électrons de valence des atomes. En revanche, la bande de conduction (BC) correspond à la prochaine bande d'énergie qui est inoccupée par les électrons et qui peut en être réceptrice (Figure I.5). L'intervalle d'énergie interdit qui sépare le BV et le BC est connu sous le nom de « bande d'énergie d'écart » ou bande interdite (E_g) [41, 42, 43]

Les mécanismes réactionnels qui se produisent lors de la photocatalyse hétérogène après irradiation du photocatalyseur par un photon d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite (E_g) du semi-conducteur utilisé sont [47] :

- ✚ Séparation de charges électron-trou: le catalyseur absorbe une énergie lumineuse, les électrons passent de la bande de valence vers la bande de conduction laissant des places vacantes appelées trous qui se forment dans la bande de valence.
- ✚ Les électrons sont collectés par l'oxygène (O_2) et forment des radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot-}$), tandis que la réaction des ions hydroxyles OH^- avec les trous h^+ conduit à la formation de radicaux hydroxyles (OH^{\cdot}).
- ✚ La protonation des radicaux superoxydes donne des radicaux hydroperoxydes (HO_2^{\cdot}) qui se transforment par la suite en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).
- ✚ Enfin, toutes les espèces actives ainsi formées sont utilisées pour la dégradation des molécules organiques adsorbées à la surface du photocatalyseur. [44, 45, 46]

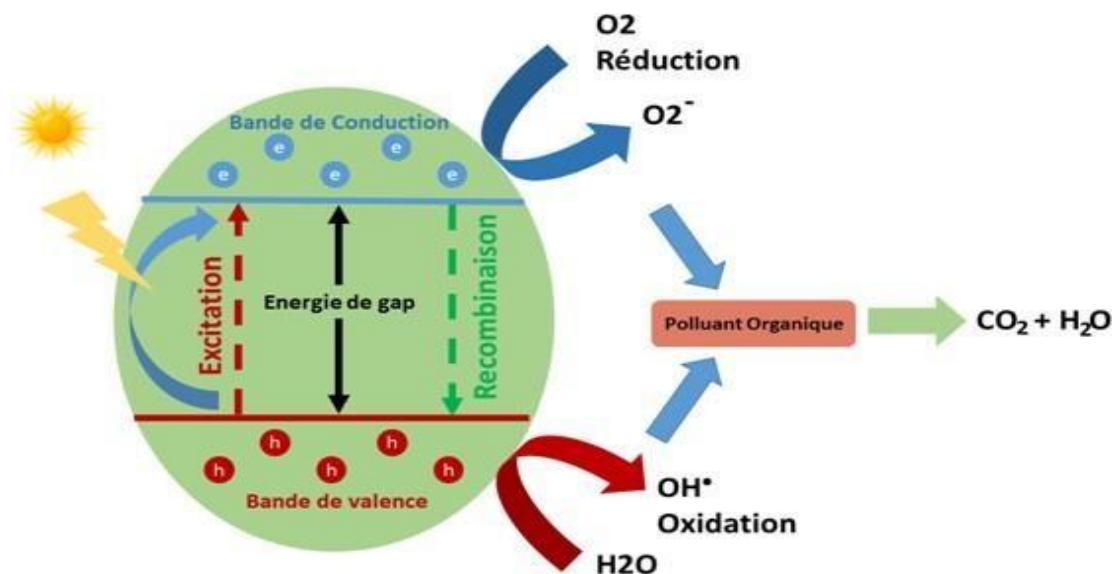


Figure I.5: Mécanisme de dégradation photocatalytique des polluants organiques par les oxydes métalliques semi-conducteurs [47]

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

I.2.2. Facteurs influençant sur le processus de photocatalyse hétérogène

De nombreux facteurs affectent l'efficacité du processus photocatalytique, à savoir [48]

- (a) **Concentration initiale du polluant:** La concentration initiale du polluant est un paramètre important qui doit être soigneusement déterminé. Le taux de dégradation est inversement proportionnel la concentration du polluant, si la quantité nécessaire de photocatalyseur est conservée [49]
- (b) **Masse du photocatalyseur :** La quantité du photocatalyseur utilisée a un impact direct sur le taux de dégradation, car l'augmentation de la masse du photocatalyseur favorise la création des sites actifs, ce qui entraîne la formation de radicaux plus réactifs lors de la réaction photocatalytique [50]
- (c) **Le pH :** La charge surfacique du photocatalyseur ainsi que l'état d'ionisation du polluant sont intimement liés au pH de la suspension [51]
- (d) **Morphologie du photocatalyseur :** la taille et la forme des nanoparticules d'un photocatalyseur jouent un rôle important dans l'absorption des photons ainsi que interactions photocatalyseurs-polluant [52]
- (e) **Surface spécifique:** une grande surface spécifique facilite l'adsorption des molécules du polluant et plus de sites actifs qui peuvent générer les espèces réactives nécessaires à la réaction photocatalytique [53]
- (f) **Température du milieu :** Les réactions photocatalytiques se déroulent à la température ambiante, en effet, une augmentation de la température du milieu favorise la recombinaison des charge et réduit l'efficacité de la dégradation en conséquence [54,55]
- (g) **Durée et intensité d'irradiation:** L'intensité des photons lumineux et la durée d'irradiation sont des paramètres importants. Des études ont montré que le taux de dégradation est inversement proportionnel à l'intensité lumineuse [56]

I.2.3. Applications de la photocatalyse

La photocatalyse est un processus multifonctionnel utilisé en science, physique, génie chimique et chimie. En raison de ses nombreux avantages autant que procédé rentable et

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

facile à utiliser, la photocatalyse est appliquée pour produire de l'énergie, éliminer la pollution de l'environnement et réduire les émissions de CO₂. La Figure I.6 illustre les différentes applications de la photocatalyse.



Figure I.6 : Applications du procédé photocatalytique [57]

I.2.4. Photocatalyseurs

Les photocatalyseurs sont des nanoparticules (NPs) de nature semi-conductrice possédant une structure électronique favorable à l'absorption de la lumière et le transfert de charge [58]. Les photocatalyseurs augmentent la vitesse des réactions d'équilibre dans les deux sens. En effet, ils ne modifient pas la position d'équilibre ni la valeur numérique de la constante, mais ils raccourcissent le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre [59]. Ils sont appliqués dans le traitement photocatalytique antibactérien, la purification photocatalytique de l'air et de l'eau et la fabrication des matériaux autonettoyants et autostérilisants.

➤ I.2.4.1 Caractéristiques des photocatalyseurs

Un bon photocatalyseur doit réunir un certain nombre de caractéristiques telles que (Figure I.7); une bonne stabilité chimique, préparation facile à moindre coût, bonne

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

activité sous rayonnement lumineux, non toxique, grande surface spécifique, pureté de la phase cristalline et une taille nanométrique [60].



Figure I.7 : Caractéristiques générales de performance d'un photocatalyseur [61]

Le transfert des charges séparées suite de la photoexcitation du semi-conducteur vers la particule adsorbée à sa surface dépend à la fois du potentiel énergétique de la bande interdite du semi-conducteur et du potentiel rédox de la particule adsorbée [62]. Pour que la particule adsorbée soit réduite, la bande de conduction du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel de réduction de cette particule. D'autre part, le potentiel de bande de valence du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel d'oxydation de la particule adsorbée [63].

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

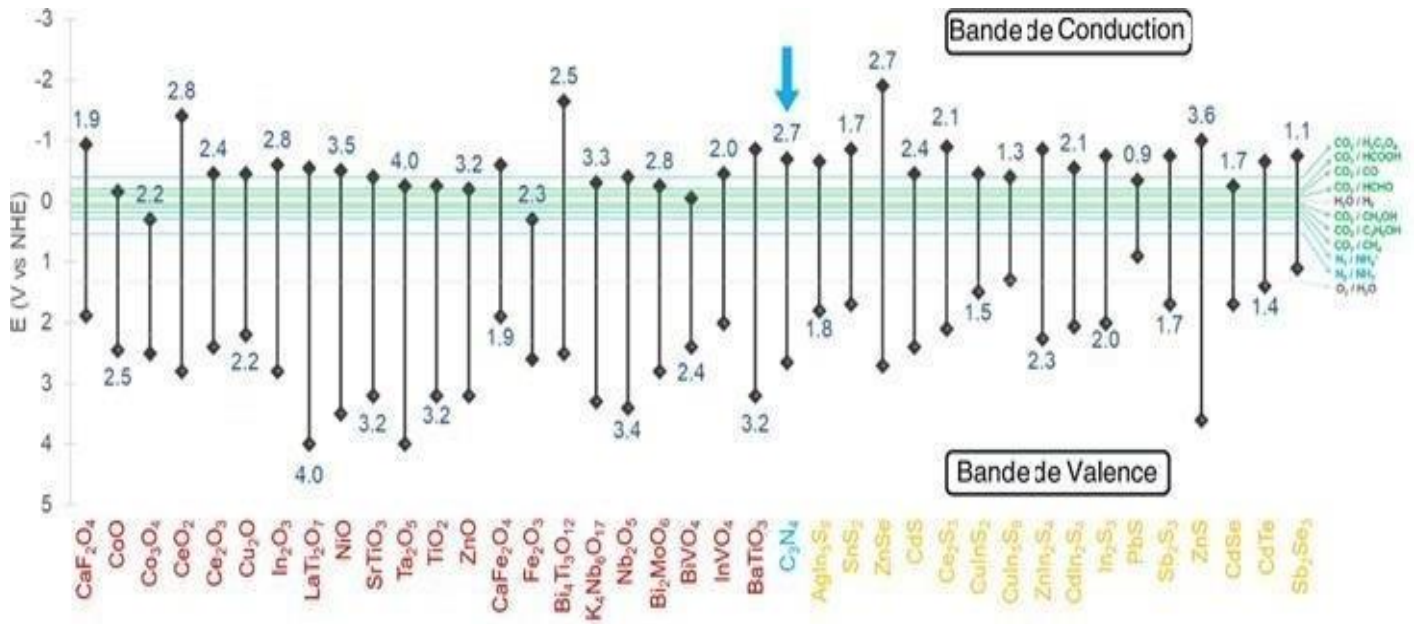


Figure I.8 : Énergies de bande interdite et positions des bords de bande de divers semi-conducteurs par rapport au NHE à pH_0 [64]

➤ I.2.4.2. Différentes méthodes de synthèse des photocatalyseurs

Les nanoparticules sont préparées par différentes méthodes, classées en trois grandes catégories (Figure I.9), physiques, chimiques et biologiques.

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIOUES

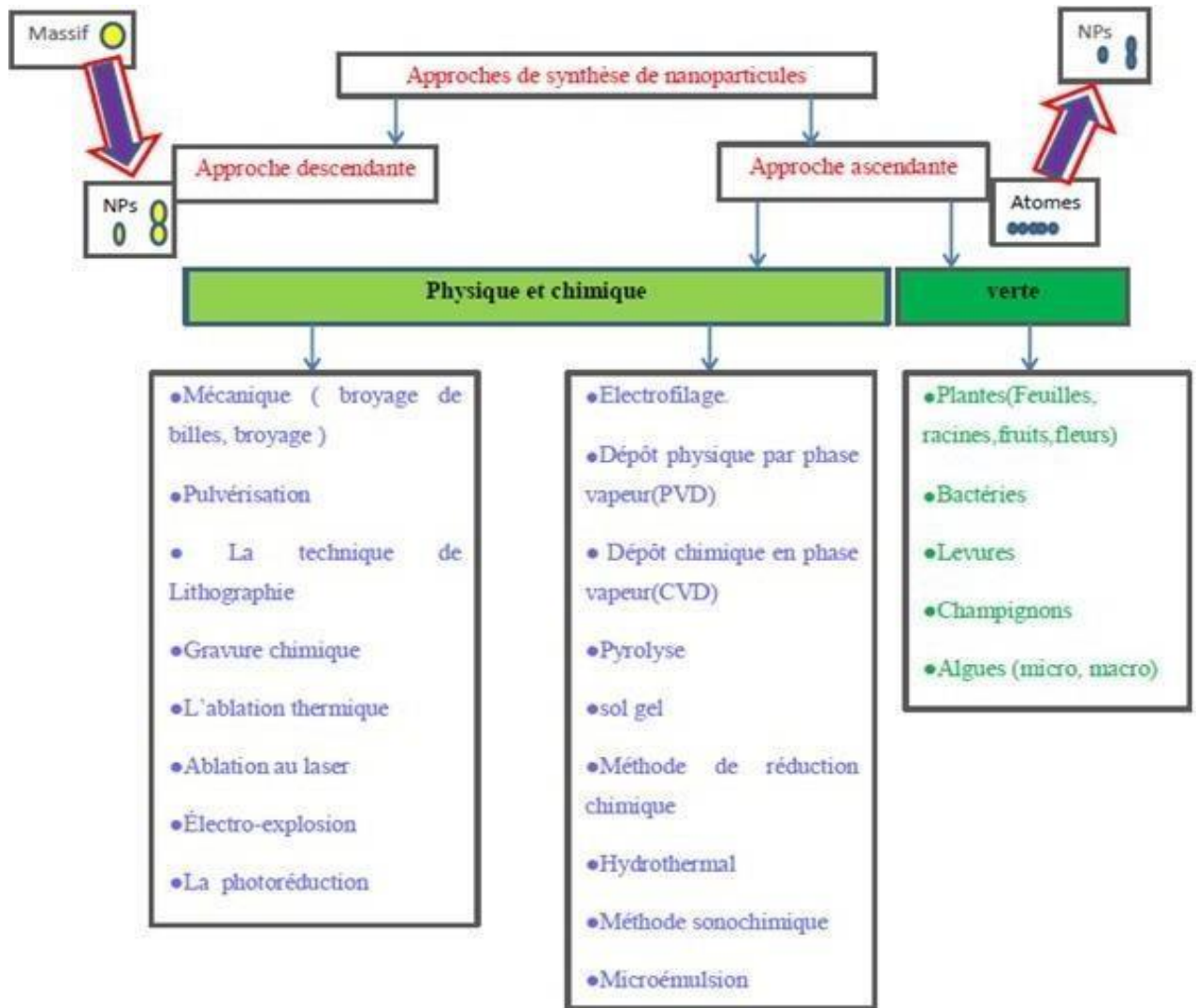


Figure I.9 : Différentes techniques de la synthèse des nanoparticules

➤ I.2.4.3 Méthode Sol-Gel

La méthode Sol-Gel est l'une des techniques les plus simples utilisées pour la fabrication de matériaux nanostructurés à partir de précurseurs hydrolysables (alcoxydes, nitrates, sulfates, alcoxydes ou carboxylates) [65,66].

Les étapes de la méthode Sol-Gel sont :

- ❖ Hydrolyse du précurseur
- ❖ Polymérisation
- ❖ Evaporation du solvant et obtention du gel
- ❖ Calcination/Frittage

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIOUES



Figure I.10 : Etapes de synthèse Sol-Gel de nanoparticules

I.2.4. 4 Avantages de la méthode Sol-Gel :

La méthode sol-gel se distingue par un certain nombre d'avantages (Figure I.11) :

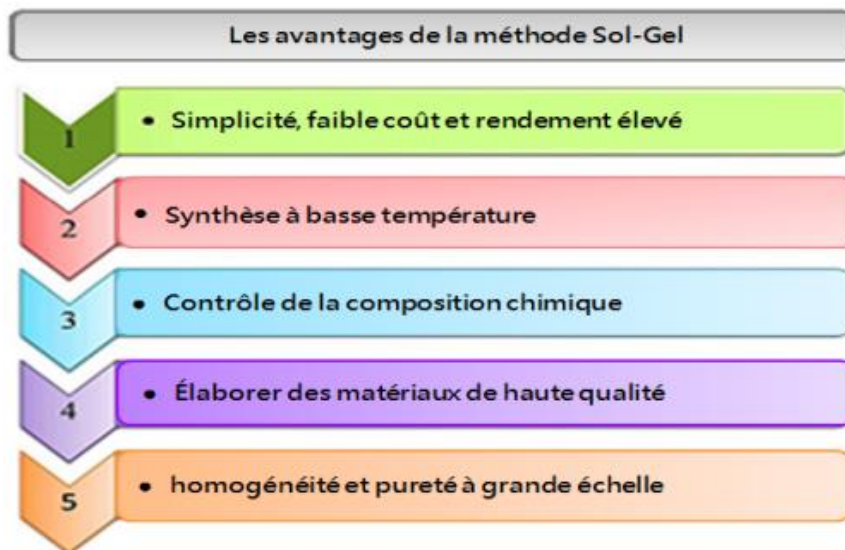


Figure I.11 : Avantages de la méthode Sol-Gel [67]

I.3. Les oxydes spinelles

Les oxydes spinelles dont l'origine remonte aux précieuses pierres de couleur rouge sont des matériaux inorganiques de structure cristalline identique à celle du minéral $MgAl_2O_4$ [23]. Malgré que l'origine des spinelles revienne au minéral aluminat de magnésium ($MgAl_2O_4$), il a été observé qu'ils peuvent contenir différents éléments dans leur structure, notamment les métaux de transition (tableau I.2) [68,69]. Chimiquement, les spinelles sont des composés mixtes de formule générale AB_2X_4 comme présenté sur la Figure I.12.

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIOUES

Al	Fe	Co	Mn	Cr	Ga	Bi	In	V
MgAl ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	MgCo ₂ O ₄	MgMn ₂ O ₄	MgCr ₂ O ₄	MgGa ₂ O ₄	MgBi ₂ O ₄	MgIn ₂ O ₄	MgV ₂ O ₄
ZnAl ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnCo ₂ O ₄	ZnMn ₂ O ₄	ZnCr ₂ O ₄	ZnGa ₂ O ₄	ZnBi ₂ O ₄	ZnIn ₂ O ₄	ZnV ₂ O ₄
MnAl ₂ O ₄	MnFe ₂ O ₄	MnCo ₂ O ₄	MnMn ₂ O ₄	MnCr ₂ O ₄	MnGa ₂ O ₄	MnBi ₂ O ₄	MnIn ₂ O ₄	MnV ₂ O ₄
CaAl ₂ O ₄	CaFe ₂ O ₄	CaCo ₂ O ₄	CaMn ₂ O ₄	CaCr ₂ O ₄	CaGa ₂ O ₄	CaBi ₂ O ₄	CaIn ₂ O ₄	CaV ₂ O ₄
CoAl ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	CoCo ₂ O ₄	CoMn ₂ O ₄	CoCr ₂ O ₄	CoGa ₂ O ₄	CoBi ₂ O ₄	CoIn ₂ O ₄	CoV ₂ O ₄
NiAl ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	NiCo ₂ O ₄	NiMn ₂ O ₄	NiCr ₂ O ₄	NiGa ₂ O ₄	NiBi ₂ O ₄	NiIn ₂ O ₄	NiV ₂ O ₄
CuAl ₂ O ₄	CuFe ₂ O ₄	CuCo ₂ O ₄	CuMn ₂ O ₄	CuCr ₂ O ₄	CuGa ₂ O ₄	CuBi ₂ O ₄	CuIn ₂ O ₄	/
CdAl ₂ O ₄	CdFe ₂ O ₄	CdCo ₂ O ₄	CdMn ₂ O ₄	CdCr ₂ O ₄	CdGa ₂ O ₄	CdBi ₂ O ₄	CdIn ₂ O ₄	CdV ₂ O ₄
BaAl ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄	BaCo ₂ O ₄	/	BaCr ₂ O ₄	/	/	BaIn ₂ O ₄	/
SrAl₂O₄	SrFe₂O₄	/	SrMn₂O₄	SrCr₂O₄	/	SrBi₂O₄	SrIn₂O₄	/

Tableau I.2 : Quelques oxydes métalliques formés dans la structure spinelle.

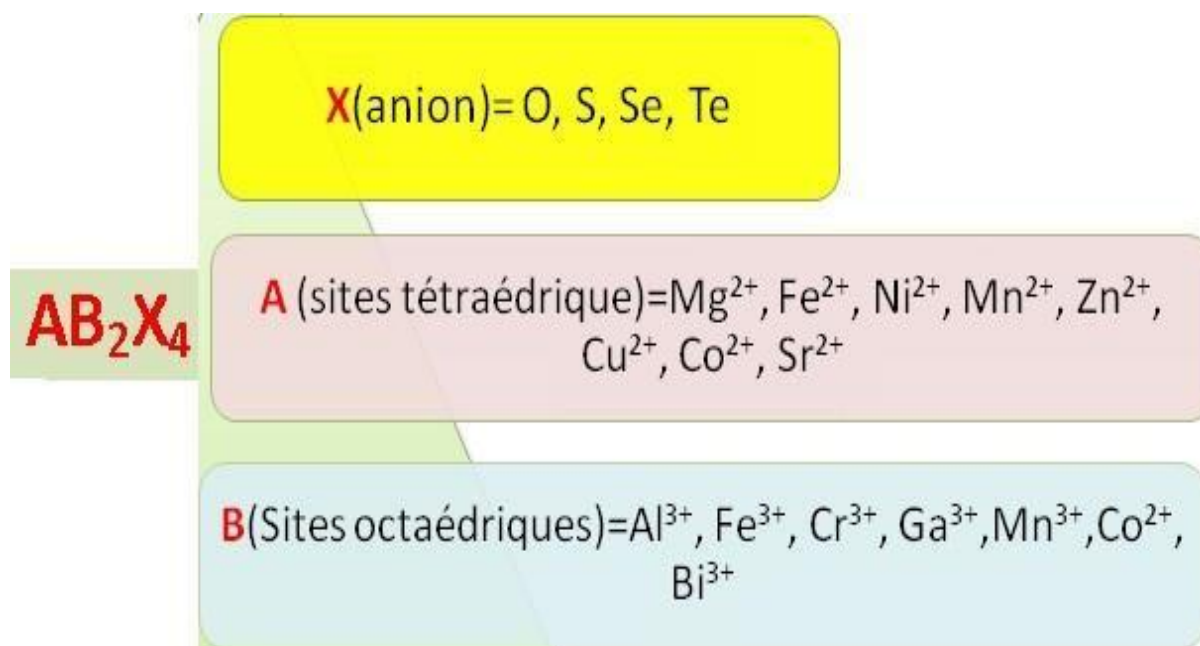


Figure I.12 ; composition chimique des spinelles

✓ I.3.1 .Structure des spinelles

Introduite pour la première fois en 1915 par Bragg et Nishikawa, la structure cristalline des spinelles se présente comme un empilement cubique à faces centrées

(Figure I.13)

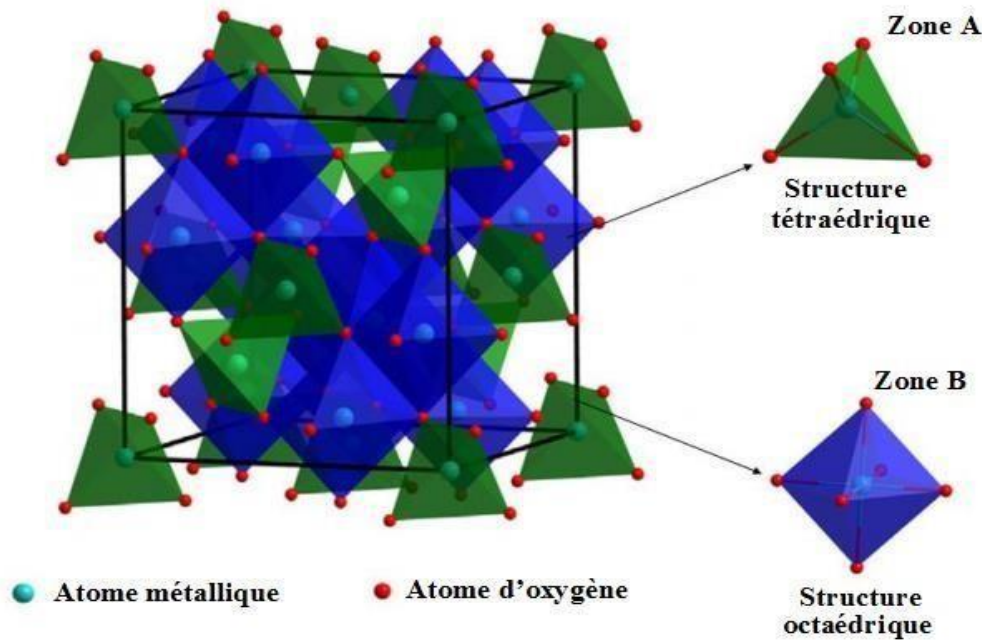


Figure I.13 : Disposition des atomes dans la structure cubique des oxydes spinelles [70].

La structure spinelle peut être normale ou inverse selon la répartition des atomes A et B dans les deux sites. D'où la formule AB_2O_4 est également écrite sous la forme $(A_{1-x}B_x)$

$[A_xB_{2-x}]O_4$. Pour des faibles valeurs de x ($0 < x < 2/3$), la structure spinelle est normale, tandis que la valeur de x augmente avec la déposition de B dans la cellule tétraédrique ($2/3 < x < 1$) pour donner une structure spinelle inverse. [71].

La semi conductivité des oxydes spinelles dépend des états d'oxydation des cations dans les deux sites. En effet, la substitution des ions (+3) des zones octaédriques par les ions (+2) des zones tétraédriques ou la transition de l'atome d'ion (+3) de la zone octaédrique vers la zone tétraédrique (défaut électroniquement neutre) donnent une structure de semi-conducteur de type P [72].

I.3.2. Spinelles à base de bismuth (Bi) :

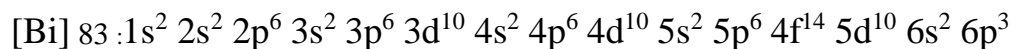
I.3.2.1 Le Bismuth Bi :

Le Bismuth (Bi) est un métal blanc, cristallin et fragile avec une teinte rosâtre. Le bismuth est le plus diamagnétique de tous les métaux, et la conductivité thermique est inférieure à n'importe quel autre métal sauf le mercure. Il a une résistance électrique élevée [73].

PARTIE I : FONDEMENTS THEORIQUES

Le bismuth, dans ses composés, il a une valence de + 3 ou de +

5. Sa configuration électronique est :



I.3.2.2 Les bismuthates MBi_2O_4 :

Les matériaux MBi_2O_4 représentent une classe de composés oxydes où le bismuth est combiné avec différents métaux dans un rapport stœchiométrique spécifique. Le métal M peut être divers, y compris des métaux de transition tels que le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le magnésium (Mg), ou des métaux alcalino-terreux comme le calcium (Ca) et le strontium (Sr) [74].

Voici quelques exemples sur les MBi_2O_4 :

a/ les bismuthates de zinc :

Sont généralement représentés par la formule ZnBi_2O_4 , qui cristallise dans un Système cristallin tétragonal, élaborés par la co-précipitation, leur taille cristalline $D=34\text{nm}$ et l'énergie de gap est environ 2.8 eV. Ils sont utilisés dans la photodégradation des substances Organiques [75,76]

b/ les bismuthates de calcium :

De formule CaBi_2O_4 , cristallise dans un Système cristallin monoclinique, ils ont un gap environ 3.08 eV. Ils sont utilisés dans l'activité photocatalytique [77].

c/ les bismuthates de cuivre :

Sont généralement représentés par la formule CuBi_2O_4 , qui cristallise dans un Système cristallin tétragonal, leur énergie de gap est environ 1.5-1.8 eV. Ils sont utilisés dans des cellules solaires photoélectrochimiques [74,78].

d/ les bismuthates de cobalt :

De formule CoBi_2O_4 , cristallise dans un Système cristallin cubique, synthétisés par voie de réaction à l'état solide, leur taille cristalline est $D=45\text{nm}$ et ils ont un gap environ 1.47 eV. Ils sont utilisés dans la photo-catalytique [79].

PARTIE I : FONDLEMENTS THEORIOUES

e/ les bismuthates de magnésium :

De formule MgBi_2O_4 , cristallise dans un Système cristallin cubique, synthétisés par voie de réaction à l'état solide, leur taille cristalline est $D=46.7\text{nm}$ et ils ont un gap environ 2.9ev . Ils sont utilisés dans la photo-catalytique [79].

f/ les bismuthates de strontium :

Le SrBi_2O_4 est un composé cristallin appartenant à la famille des oxydes de bismuth. Il possède plusieurs caractéristiques intéressantes et il cristallise dans un système monoclinique, ils sont synthétisés par la méthode Co-précipitation et utilisés en photodégradation de l'acétaldéhyde et d'*Escherichia coli* [80].



PARTIE II :
PROCÉDURE
EXPÉRIMENTALE

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

II.1. Matériel et méthode

II.1.1. Substances chimiques utilisées

Les substances chimiques utilisées sans traitement préalable pour la synthèse et la purification des photocatalyseurs et dans les tests photocatalytique sont présentées dans le Tableau II.1:

Réactif	Formule chimique	Pureté	Marque
Nitrate de strontium	$(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$	99%	MERCK
nitrate de bismuth pentahydraté	$(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99%	BIOCHEM
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5%	JANSSEN
Nitrate de zinc tétrahydraté	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98,5%	MERCK
l'hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	30%	PANREAC

Tableau II.1: substances chimiques utilisées

II.1.2. Techniques de mesure et de caractérisation

❖ A/ Diffraction des rayons X(DRX) :

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains [1]. L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données JCPDS "Joint Committee of Powder Diffraction Standards". La taille des particules a été évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction [2].

1/ Principe :

Cette technique repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg. Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence hkl , parallèle équidistant de distance inter réticulaire, d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est $2d \sin\theta$ (voir figure II.1) [3].

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

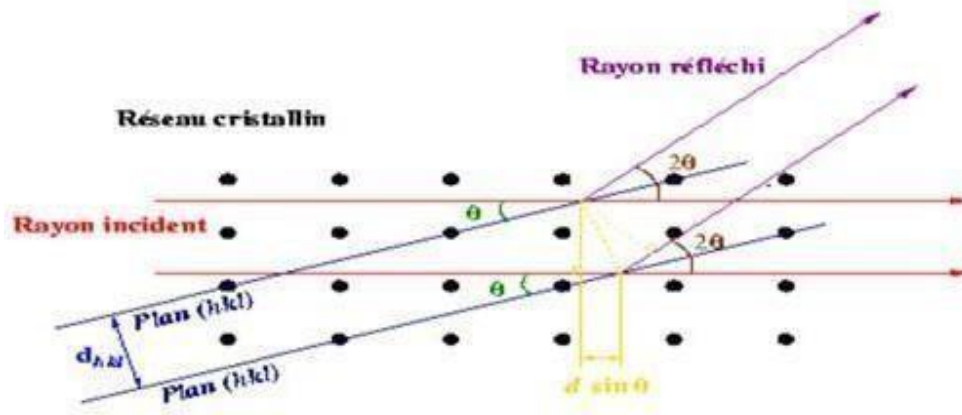


Figure II.1 : Diffraction des rayons X par une structure cristalline [3].

Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg [4]:

$$2d_{hkl}(\theta_{hkl})=n\lambda \quad (1)$$

- Où :
- d_{hkl} (Å): distance inter réticulaire du réseau cristallin.
 - λ : longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å).
 - n : est l'ordre de diffraction.
 - $\theta(^{\circ})$: l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

2/ Appareillage :

Les analyses des échantillons par diffraction des rayons X ont été réalisées au Laboratoire de synthèse et catalyse au sein de la Faculté des Sciences de la Matière de l'université Ibn-Khaldoun de Tiaret. Le diffractomètre utilisé est un (Rigaku MiniFlex600) qui délivre un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.54056\text{Å}$ et il fonctionne sous une tension de 45 KV.



Figure II.2 : Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

❖ B/ Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation oxygène et du paramètre de maille [5].

1/ Principe :

Le principe spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen) [6].

2/ Instrumentation:

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR-8400, disponible au laboratoire de génie physique au sein de la Faculté des Sciences de la Matière - Université de Tiaret- dont la gamme spectrale est dans l'intervalle [4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}]. (Figure II.3).



Figure II.3 : Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.

❖ C/ Spectroscopie UV-Visible Principe :

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules [7].

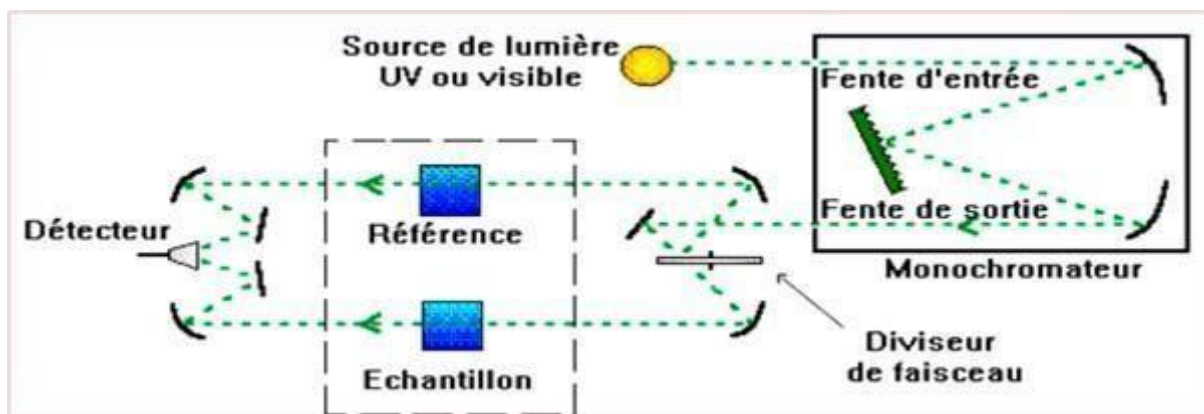


Figure II.4 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis [8].

Le spectrophotomètre UV-Visible employé dans ce contexte est un appareil de type UV-1650 PC SHIMADZU (Figure II.5).



Figure II.5 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé

II.1.3. Synthèse des photocatalyseurs

La méthode de synthèse est considérée comme l'une des stratégies qui influe de façon significative sur l'activité photocatalytique des nanomatériaux parce que les principales propriétés des photocatalyseurs en dépendent. Dans ce travail, le procédé sol-gel a été choisi

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

pour plusieurs raisons comme la facilité, la simplicité, le faible cout et la qualité morphologique des nanoparticules.

Afin de réaliser ce matériau, nous avons suivi le protocole suivant :

Synthèse de SrBi₂O₄ non dopé

Le spinelle SrBi₂O₄ est obtenu par la dissolution 1.05g de Nitrate de strontium (Sr(NO₃)₂) dans 20 ml d'eau distillée d'un part 4.85 g de nitrate de bismuth hydraté (Bi(NO₃)₃.5H₂O) dissout dans 30 ml d'eau distillée d'une autre part. On mélange les deux solutions obtenues précédemment, et on ajoutant goutte à goutte une solution de l'acide citrique préparée par dissolution de 3.15 g de C₆H₈O₇ dans 50ml d'eau distillée. En suite la solution est chauffée lentement à 80°C sous agitation magnétique. Le PH de la solution a été contrôlée à 7 par ajout d'ammoniaque goutte à goutte .Puis évaporée à 100°C, ce qui a conduit à la formation d'un gel ensuite séché (T=200°C) pendant 24h. la poudre obtenu a été lavé 3 fois par l'eau distillée et séché à (T=80°C).Le produit a été calciné à 600°C pendant 4heures (le protocole est schématisé par l'organigramme de la Figure II.6) :

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

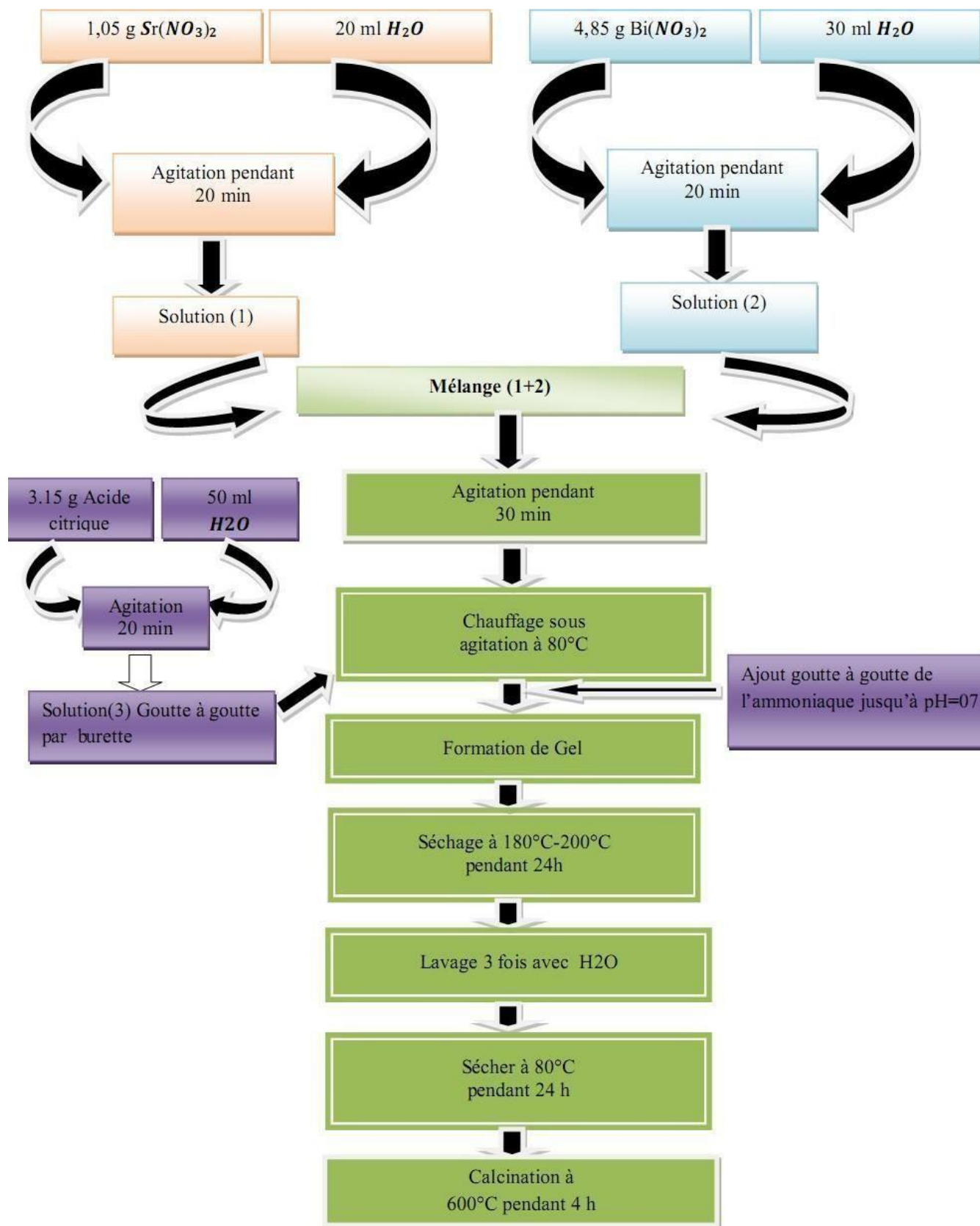


Figure II.6 : protocole de synthèse

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

✚ Synthèse de SrBi_2O_4 dopé

Pour l'élaboration des poudres de $\text{Zn}/\text{SrBi}_2\text{O}_4$ le même protocole de synthèse de SrBi_2O_4 sauf que des solutions dopantes ont été mélangées avec les solutions précédentes. Le protocole détaillé est présenté à travers l'organigramme de la Figure II.7

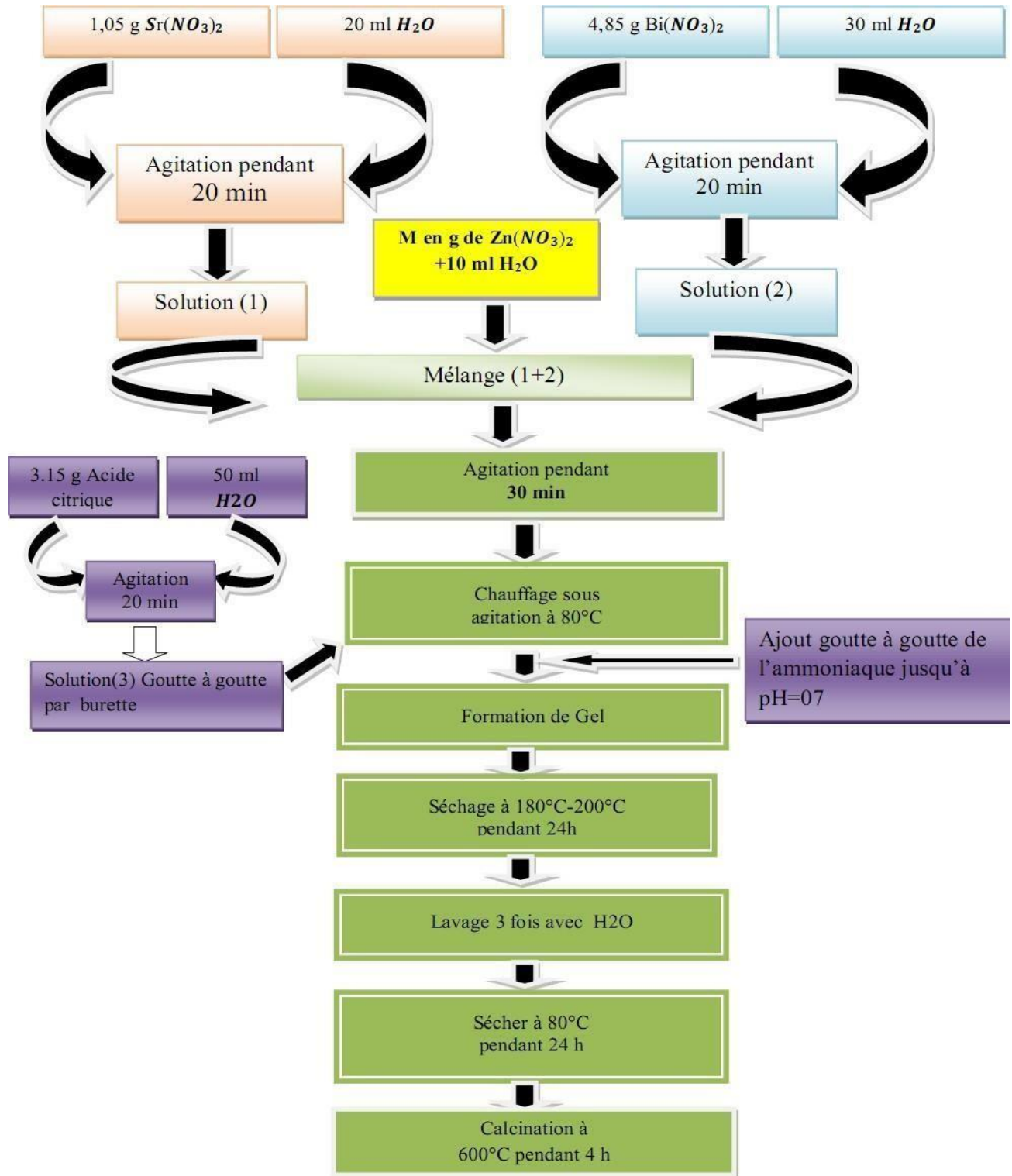


Figure II.7 : protocole de synthèse de SrBi_2O_4 dopé

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

II.1.4. Evaluation de l'activité photocatalytique

Les activités photocatalytiques des photocatalyseurs en poudre ont été déterminées par la dégradation du colorant rouge congo (RC) dont le spectre d'absorption est présenté sur la Figure II.8.

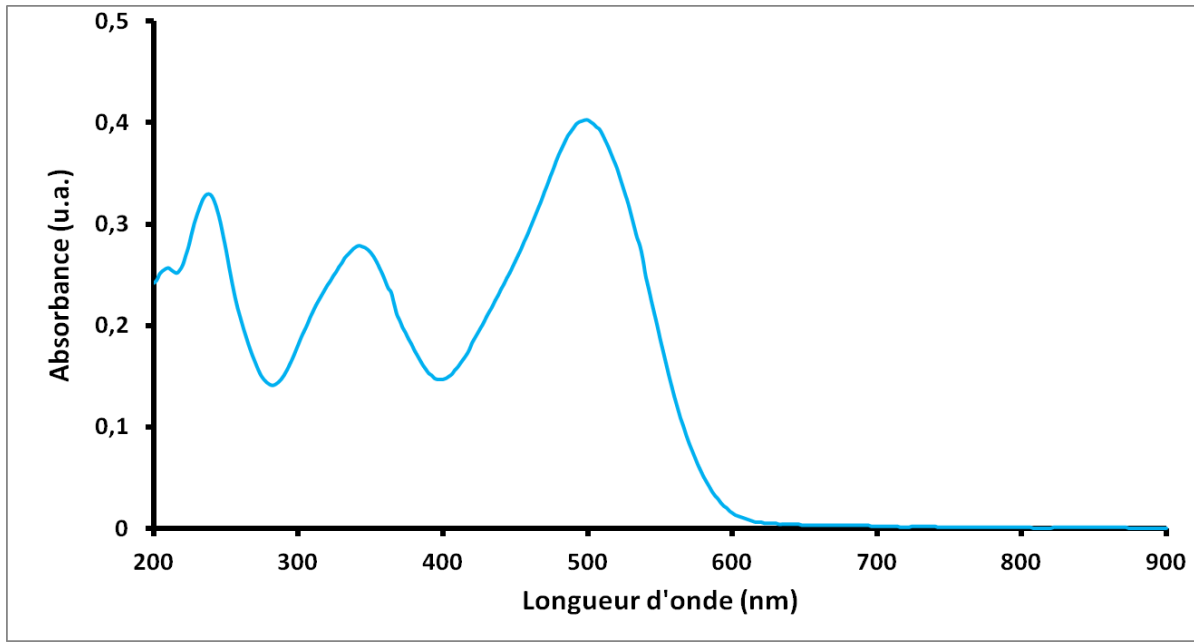


Figure II.8 : Changement de l'absorbance du rouge congo

Les essais photocatalytiques de dégradation du Rouge de Congo (RC) ont été effectués dans un réacteur avec une lampe visible placée au centre d'un cristalliseur contenant la solution colorant-photocatalyseur. Le réacteur est équipé d'un système de refroidissement avec écoulement en continu de l'eau refroidie et d'un agitateur magnétique, comme le montre la Figure II.9 -. La quantité de photocatalyseur utilisée était de 1,0 g/L et la solution des colorants étaient de 7mg/L.

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE



Figure II.9 : Réacteur photocatalytique utilisé

Le protocole expérimental des tests photocatalytiques comprend les étapes suivantes :

- ▶ Préparation de la solution (colorant-photocatalyseur) dans un cristalliseur.
- ▶ Mise en agitation de la solution dans l'obscurité pendant 30 mn pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- ▶ faire le premier prélèvement dans le tube à essai et le lancement de la dégradation photocatalytique en allumant la lampe. Le prélèvement est fait après chaque 30 min.
- ▶ Les tubes à essais sont recouverts d'aluminium et mis de côté pour la sédimentation.
- ▶ Les liquides récupérés sont analysés par spectroscopie UV-Visible pour déterminer par la suite les taux de dégradation.

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X a été utilisée pour confirmer l'élaboration du spinelle SrBi_2O_4 pur et dopé au zinc et déterminer sa structure cristalline. L'examen des diffractogrammes présentés sur les figures II.10-15, montrent clairement la présence des réflexions (211), (310), (202), (411), (332) appartenant à SrBi_2O_4 [89]. En plus de la présence de pics d'impuretés comme le Bi_2O_3 et BiCO_3 , des réflexions de faible intensité relatives à la phase cristalline de l'oxyde de zinc ont été observées dans les échantillons dopés. La Figure II.10 indique le décalage du pic principal dans le diffractogramme qui se produit à l'angle 2θ

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

= 27,50°, correspondant au plan (211). Pour le SrBi_2O_4 pur, l'intensité de la réflexion préférentielle indique l'excellente structure cristalline tetragonale. Pour les échantillons de dopés, on peut observer que les pics se sont élargis et leur intensité a diminué, pointant vers une structure cristalline faible. La figure montre clairement qu'un pic se déplace à travers le plan vers un angle inférieur après dopage à 1 et 3%. Le décalage maximal est dû au fait que les rayons ioniques Zn^{+2} (0,74 Å) sont différents de ceux de Sr^{+2} (1,13 Å) et de Bi^{+3} (1,03 Å). Les résultats DRX confirment l'insertion réussie de Zn dans la matrice SrBi_2O_4 . Tandis que, le décalage est devenu plus faible à cause de la substitution possible du strontium par le zinc dans la structure spinelle.

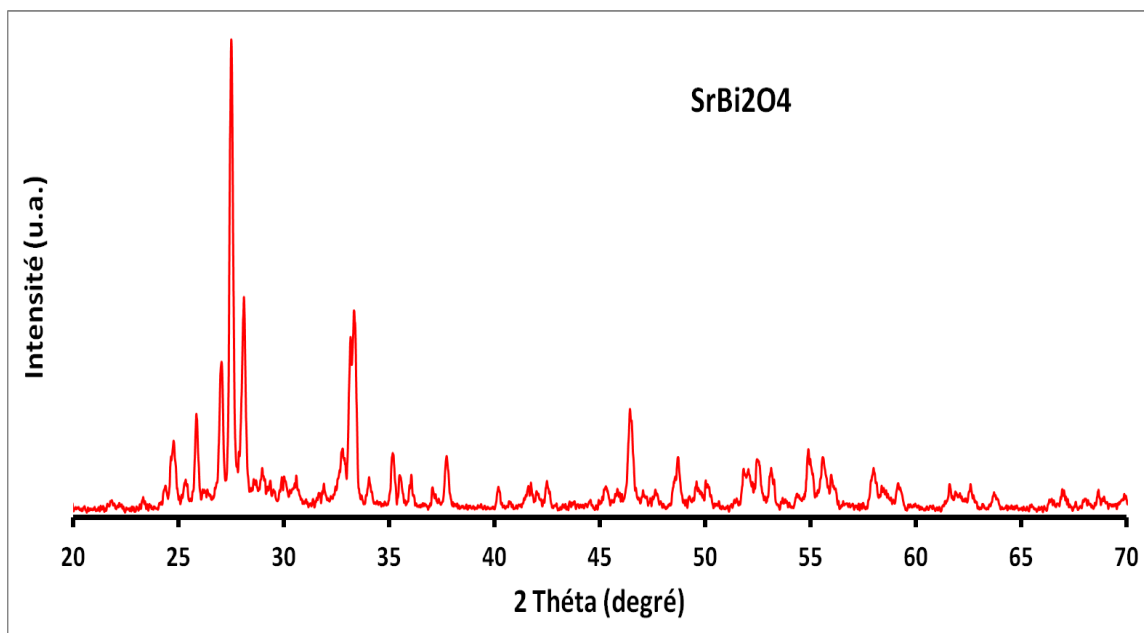


Figure II.10 : Diffractogramme DRX de SrBi_2O_4 non dopé

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

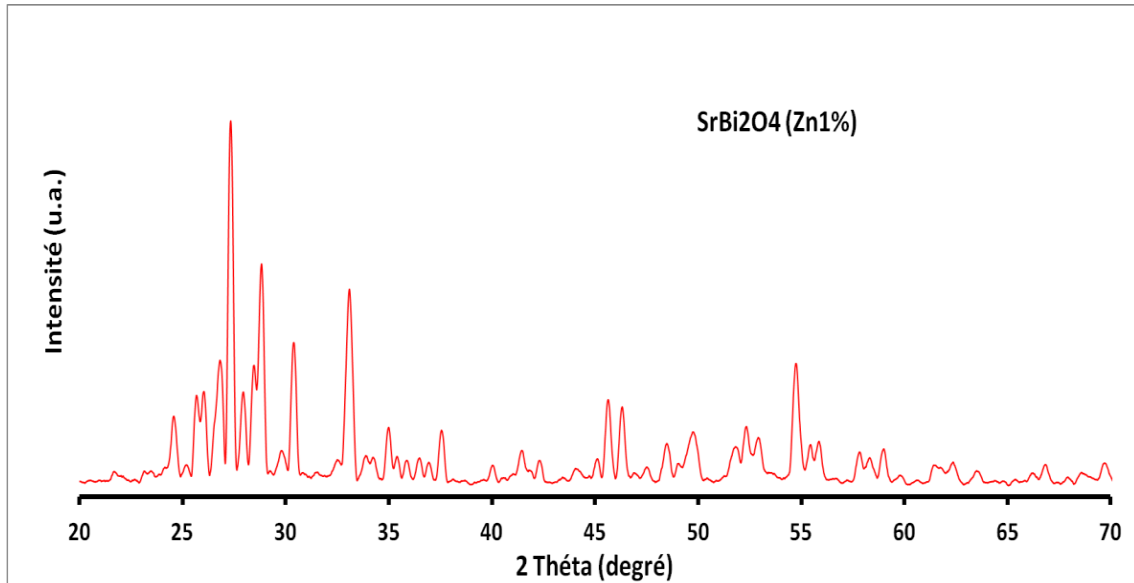


Figure II.11 : Diffractogramme DRX de SrBi₂O₄ dopé (1%)

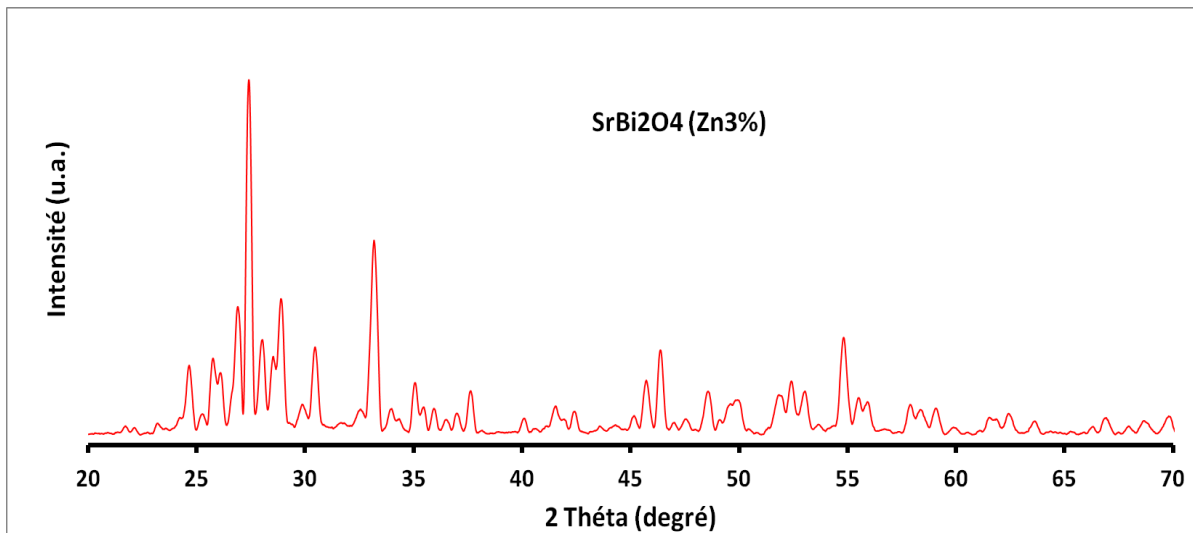


Figure II.12 : Diffractogramme DRX de SrBi₂O₄ dopé (3%)

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

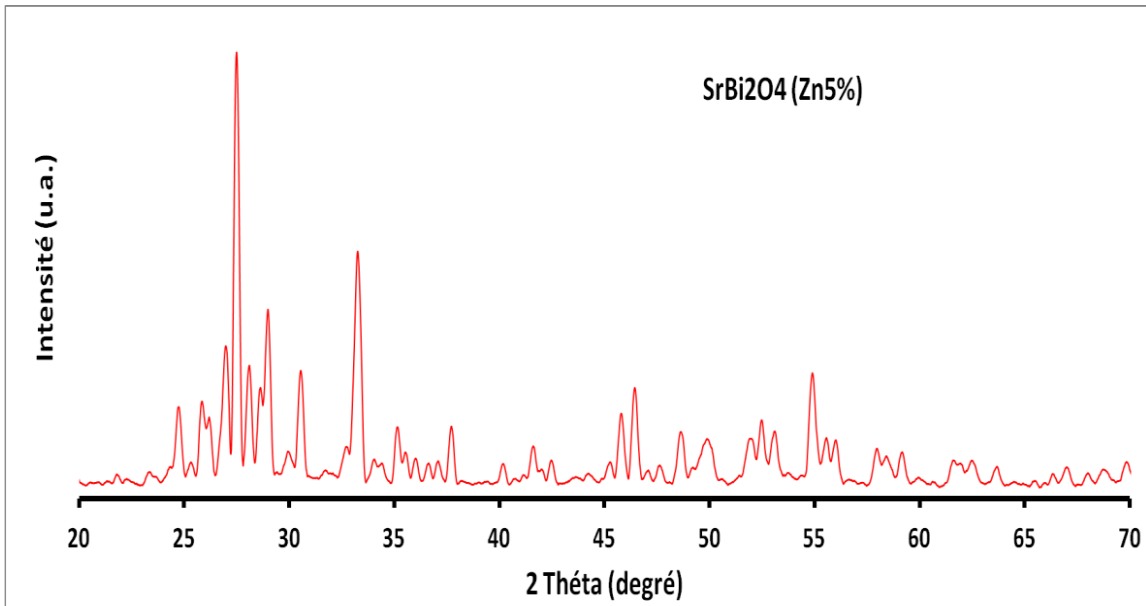


Figure II.13 : Diffractogramme DRX de SrBi₂O₄ dopé (5%)

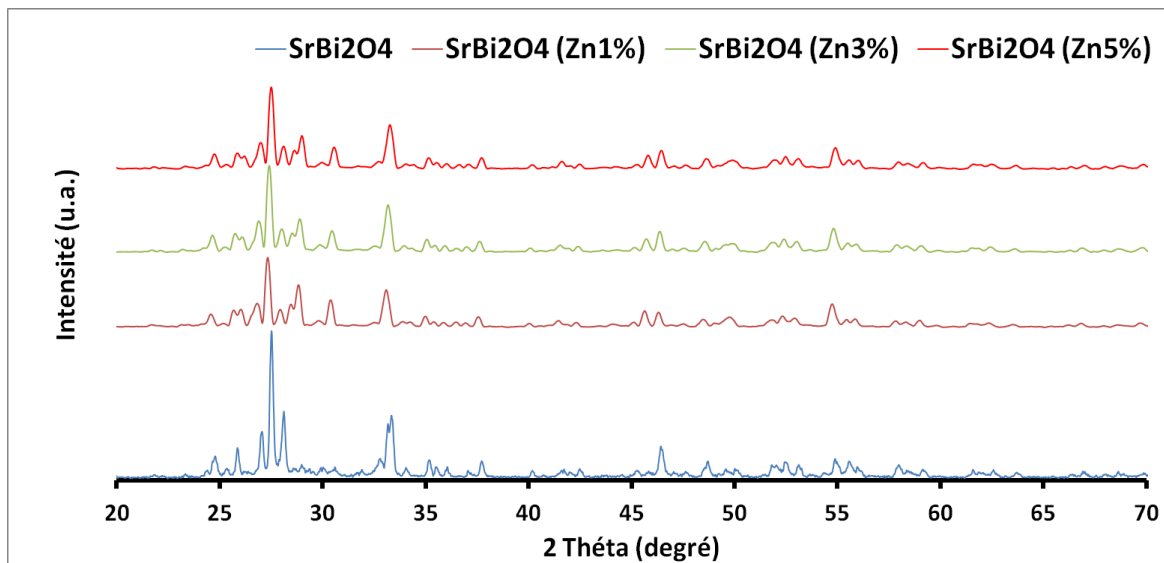


Figure II.14 : Superposition des diffractogrammes

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

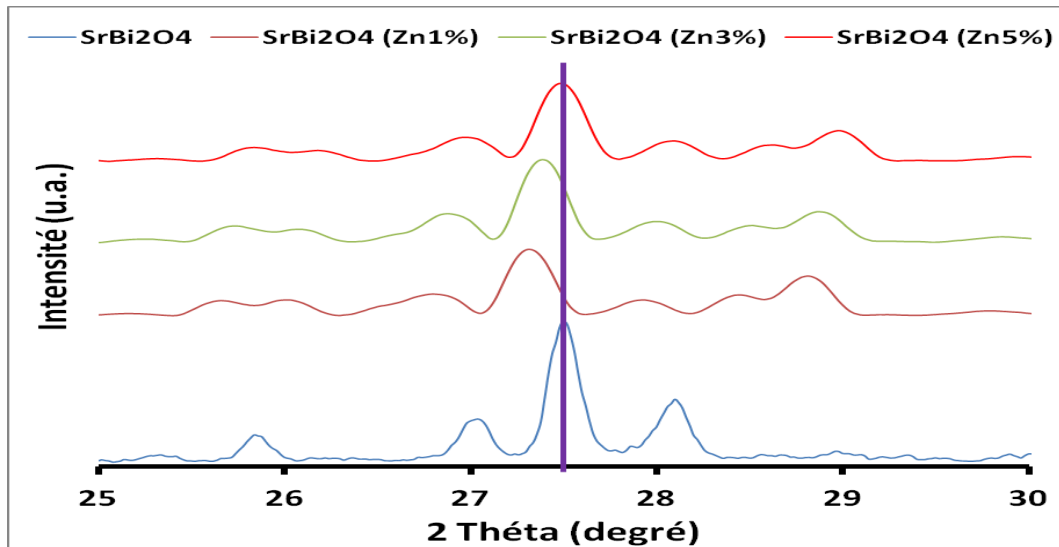


Figure II.15 : Comparaison de la position, l'intensité et la largeur à mihauteur du pic le plus intense

Les propriétés cristallines de la phase cristalline formée dans les échantillons préparés ont été estimées à $2\theta = 27,50^\circ$ avec la direction de diffraction (211).

L'équation de Debye-Scherer a été utilisée pour estimer la taille des cristallites comme suit [90]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé dans Cu K_α (0,15406 nm), β est la largeur totale à mi-hauteur (en rad) du pic et θ est l'angle à la position du pic maximum (en rad).

Le microstress (ϵ) généré dans le réseau de la structure SrBi_2O_4 non dopé et dopé par le zinc est calculé à l'aide de la relation suivante [91] :

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (3)$$

Tout comme le microstress, la densité de dislocation sont affectés par la modification de la taille moyenne des cristallites et par conséquent par le taux de dopage. La relation entre la taille moyenne des cristallites et la densité de dislocation est exprimée par l'équation :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4)$$

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Les résultats des calculs de la taille moyenne des cristallites (D), de micro-stress (ϵ) et de la densité de dislocation (δ) sont regroupés dans le Tableau II.2. Les valeurs ainsi obtenues indiquent que la taille des particules de SrBi_2O_4 diminue avec l'augmentation de la concentration en Zn (Figure II.16). Cela montre que les nanoparticules des échantillons dopés sont moins agglomérées que celles de l'échantillon non dopé. Les valeurs de microdéformation augmentent avec la teneur en Zn, à cause de l'effet la taille des nanoparticules sur la contrainte globale des matériaux (Figure II.16). Le nombre de lignes de dislocation par unité de surface à l'intérieur des matériaux augmente avec la diminution de la taille des cristallites (Figure II.16) [92].

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Paramètres	<i>SrBi₂O₄ non dopé</i>	<i>Zn-SrBi₂O₄ (1%)</i>	<i>Zn-SrBi₂O₄ (3%)</i>	<i>Zn-SrBi₂O₄(5%)</i>
$2\theta (^{\circ})$	27.49	27.31	27.38	27.48
$\theta (^{\circ})$	13.745	13.655	13.69	13.74
$\cos \theta$	0.9713	0.9717	0.9715	0.9713
$\sin \theta$	0.2376	0.2360	0.2366	0.2375
$\tan \theta$	0.2446	0.2429	0.2435	0.2445
$FWHM (\beta)(^{\circ})$	0.19	0.29	0.30	0.30
$FWHM (\beta)(rd)$	0.0033	0.0050	0.0052	0.0052
$D (nm)$	43.24	28.52	27.43	27.44
$d_{hkl}(\text{Å})$	3.2407	3.2627	3.2544	3.2421
$a (\text{Å})$	6.5028	6.5483	6.5317	6.5070
$b(\text{Å})$	3.2407 Å	3.2627 Å	3.2544 Å	3.2421 Å
$c (\text{Å})$	3.2521 Å	3.2741 Å	3.2658 Å	3.2535 Å
$\alpha=\gamma$	90°	90°	90°	90°
β	94.801°	94.801°	94.801°	94.801°
$V(\text{Å}^3)$	68.2930	69.7061	69.1767	68.3961
$\delta (nm^2)$	0.000534	0.00122	0.00132	0.00132
ε	0.00337	0.00514	0.00533	0.00531

Tableau II.2 : Résultats des calculs cristallographiques

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

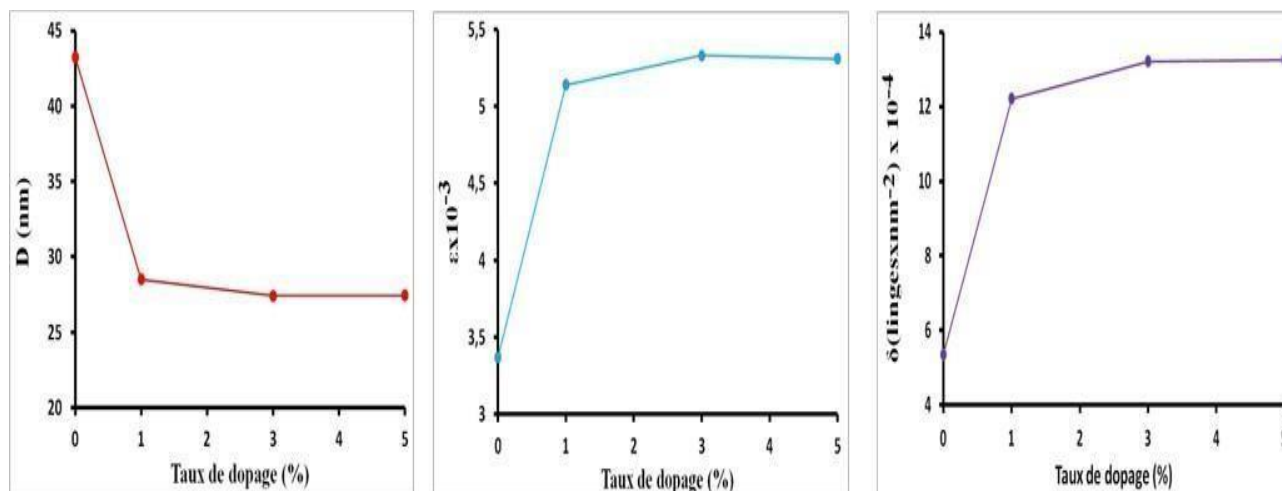


Figure II.16 : Evolution de la taille des grains, le micro-stress et la densité de dislocation avec le taux de dopage

II.2.2 Caractérisation par infrarouge

L'analyse FTIR des poudres d'oxydes fabriqués dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} peut nous fournir des vibrations intrinsèques des ions métalliques dans la structure du réseau et confirmer en conséquence la formation des nanomatériaux ciblés [93]. Les bandes d'absorption correspondant à ν_1 (site tétraédrique) et ν_2 (site octaédrique) pour le réseau cristallin de M–O sont situées dans la plage de 600 à 400 cm^{-1} [94]. La différence de longueurs de liaison pour les ions M–O dans les sites tétraédriques et octaédriques a conduit à des fréquences différentes de vibrations distinctives pour ces sites. La distribution des cations est associée à la position des cations dans les sites A et B du réseau du spinelle. Il a été démontré que cette distribution de cations est le principal paramètre d'influence dans les différentes propriétés des oxydes spinelles [95]. L'observation des spectres FTIR des échantillons élaborés montre que (i) ces échantillons ont une structure de spinelle à travers l'apparition de deux bandes d'absorption caractéristiques principales vers 507 cm^{-1} et 435 cm^{-1} selon l'hypothèse de Waldron [96]. Les vibrations du stretching tétraédrique ont été enregistrées à un nombre d'onde plus élevé que celles du stretching octaédriques, car la longueur de la liaison A–O dans le site tétraédrique est plus courte que la liaison B–O dans le site octaédrique [97]. (ii) La substitution par le zinc a provoqué une augmentation de l'intensité du pic d'absorption à 507 cm^{-1} qui peut être attribuée à une incorporation d'ions zinc dans le site tétraédrique (site préférentiel des ions Zn^{2+}). Le spectre FTIR de tous les échantillons dopés présente les mêmes pics caractéristiques que celui de l'oxyde non dopé, ce qui illustre la nature similaire des liaisons chimiques. L'interaction entre les ions zinc

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

incorporés avec les ions strontium natifs peut être déduite du changement d'intensité des spectres FTIR et du léger déplacement des pics de part et d'autre, en fonction du taux de dopage correspondant à la liaison M-O [98].

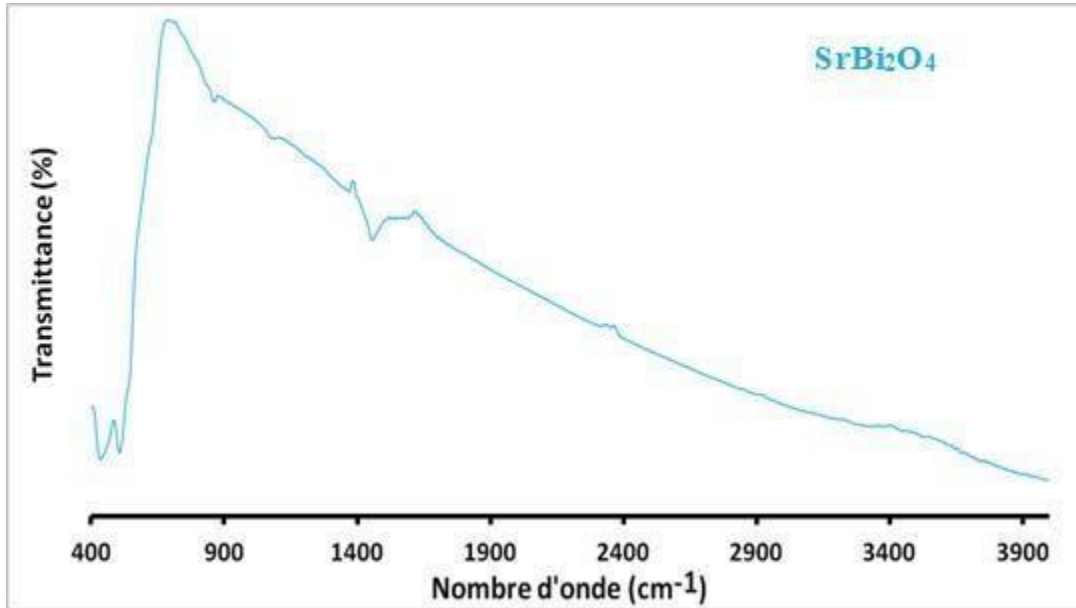


Figure II.17 : Spectre IR de SrBi₂O₄ non dopé

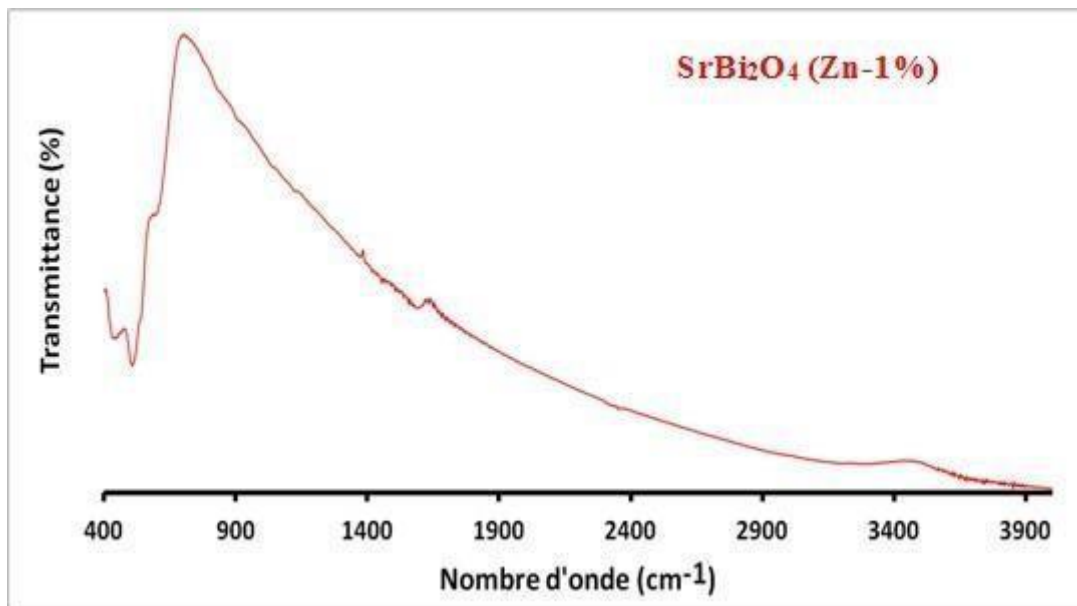


Figure II.18 : Spectre IR de SrBi₂O₄ dopé (1%)

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

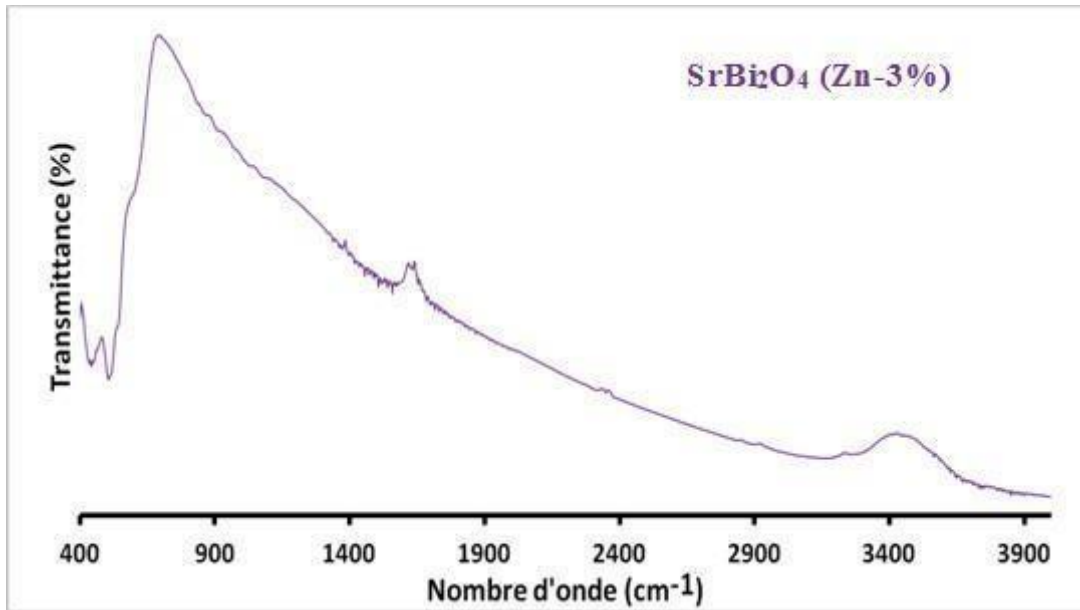


Figure II.19 : Spectre IR de SrBi₂O₄ dopé (3%)

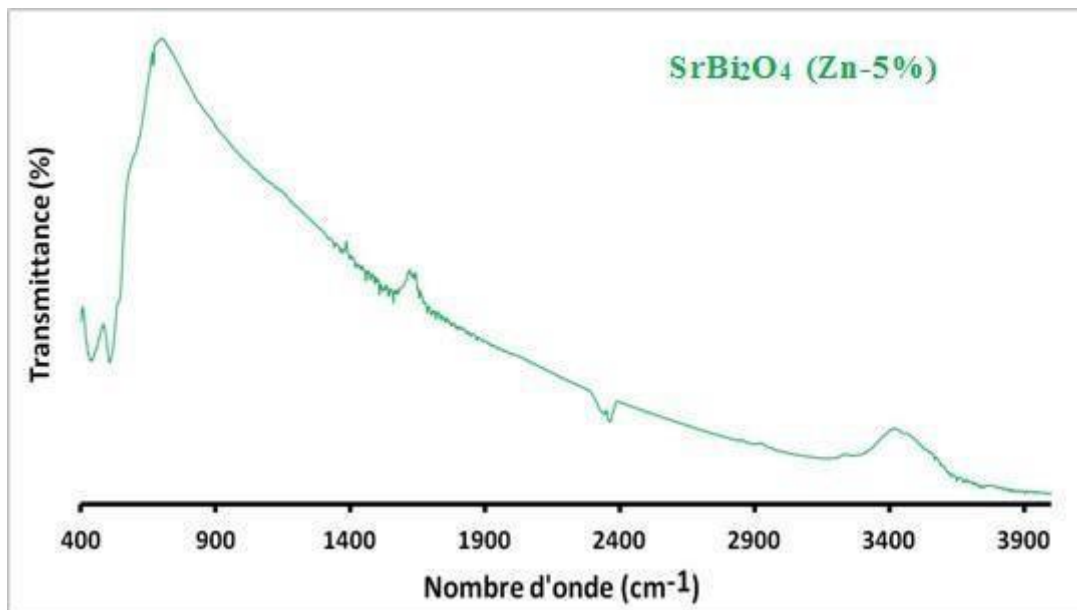


Figure II.20: Spectre IR de SrBi₂O₄ dopé (5%)

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

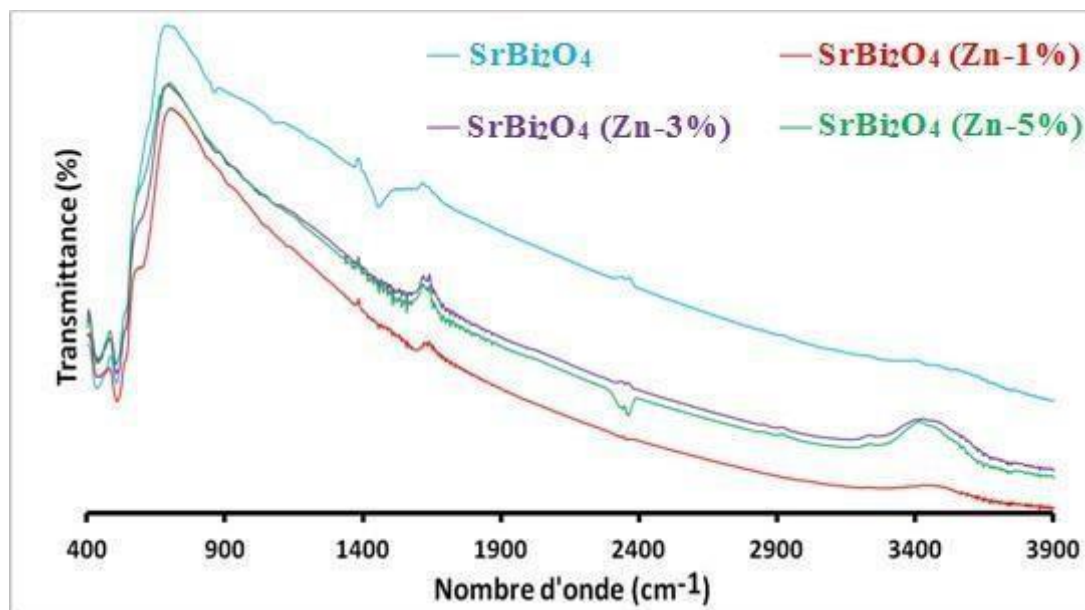


Figure II.21 : Superposition des spectres IR des photocatalyseurs

II.2.3 Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du rouge congo

Les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans un petit photoréacteur conçu au sein du laboratoire de génie physique, illustré à la Figure II.9. Les activités photocatalytiques de nanophotocatalyseurs de SrBi_2O_4 non dopé, de nanophotocatalyseurs de SrBi_2O_4 dopés au zinc (à 1, 3 et 5%) préparés par procédé sol-gel ont été examinées dans la réaction de dégradation du colorant rouge congo sous rayonnement visible. La formule moléculaire ainsi que quelques propriétés du rouge Congo sont présentées dans le tableau I.1. Dans chaque expérience, 0,5 g de photocatalyseur ont été ajoutés à 500 ml de solution aqueuse de rouge Congo à 7mg/l. Avant d'être exposées aux rayonnements de la lampe visible, les suspensions ont été mélangées avec un agitateur magnétique pendant 30 minutes dans l'obscurité pour assurer l'équilibre adsorption-désorption des molécules du colorant sur la surface du photocatalyseur. À des intervalles temps réguliers (30 mn), 5 ml des solutions ont été prélevés et filtrés puis analysés avec un spectrophotomètre UV-Vis.

Le suivi de l'absorbance des solutions colorées dans le temps pour l'ensemble des photocatalyseurs donne les spectres présentés sur les Figures II.22-25

La diminution significative du pic d'absorbance à environ 498 nm, qui est la longueur d'onde d'absorption maximale du rouge Congo, témoigne de la dégradation des molécules du colorant. Après 210 minutes d'irradiation, l'intensité de la couleur des suspensions pour devenir presque incolores avec les photocatalyseurs SrBi_2O_4 dopés Zn à 1% et 3%.

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

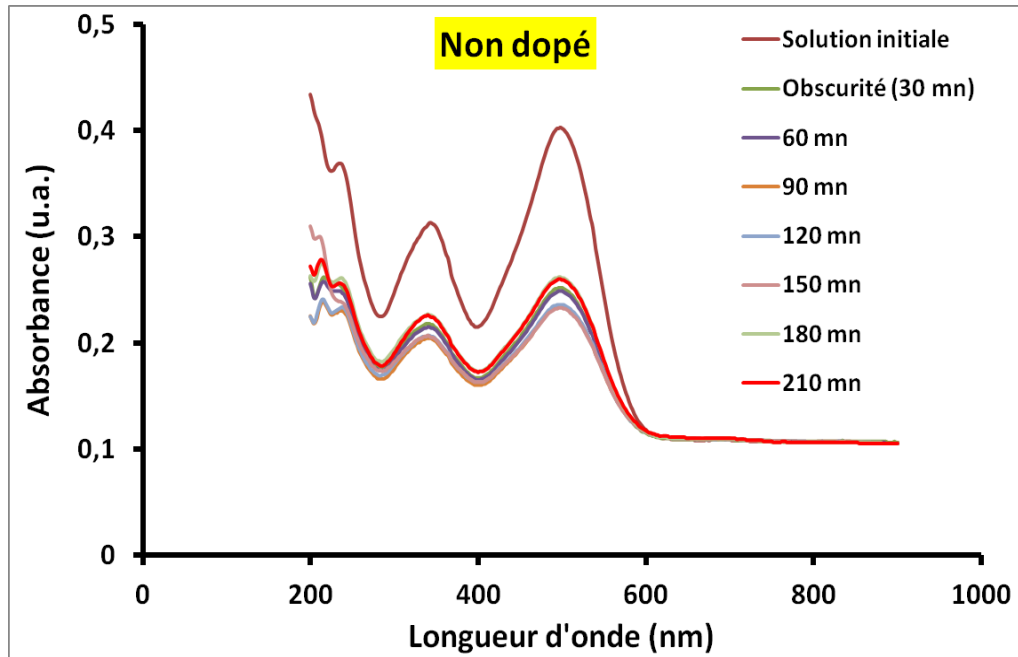


Figure II.22 : Cinétique de dégradations du rouge congo par SrBi₂O₄ non dopé

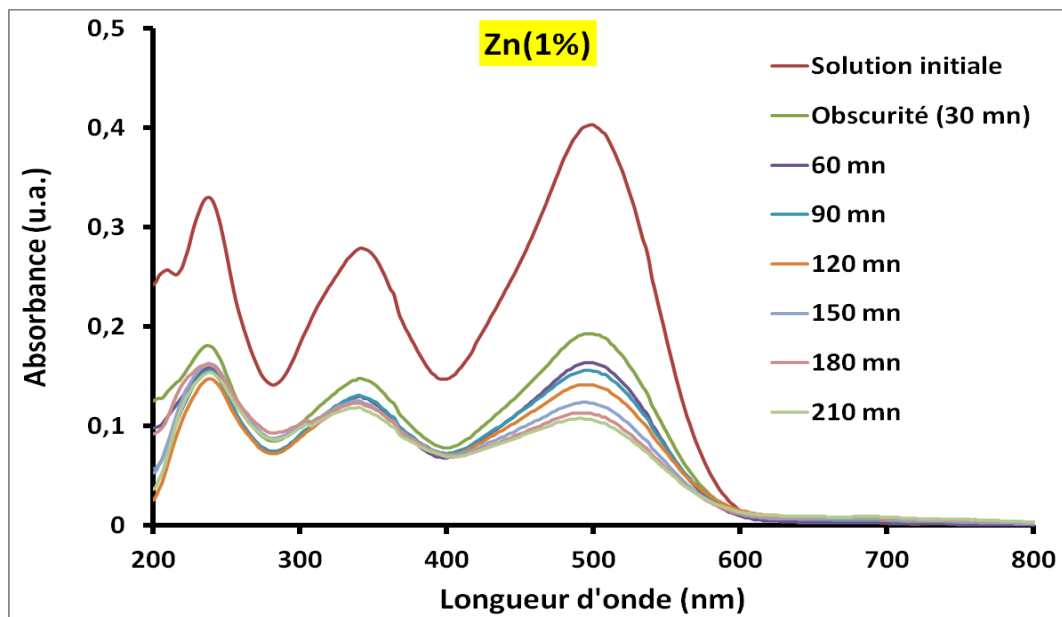


Figure II.23 : Cinétique de dégradations du rouge congo par SrBi₂O₄ dopé (1%)

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

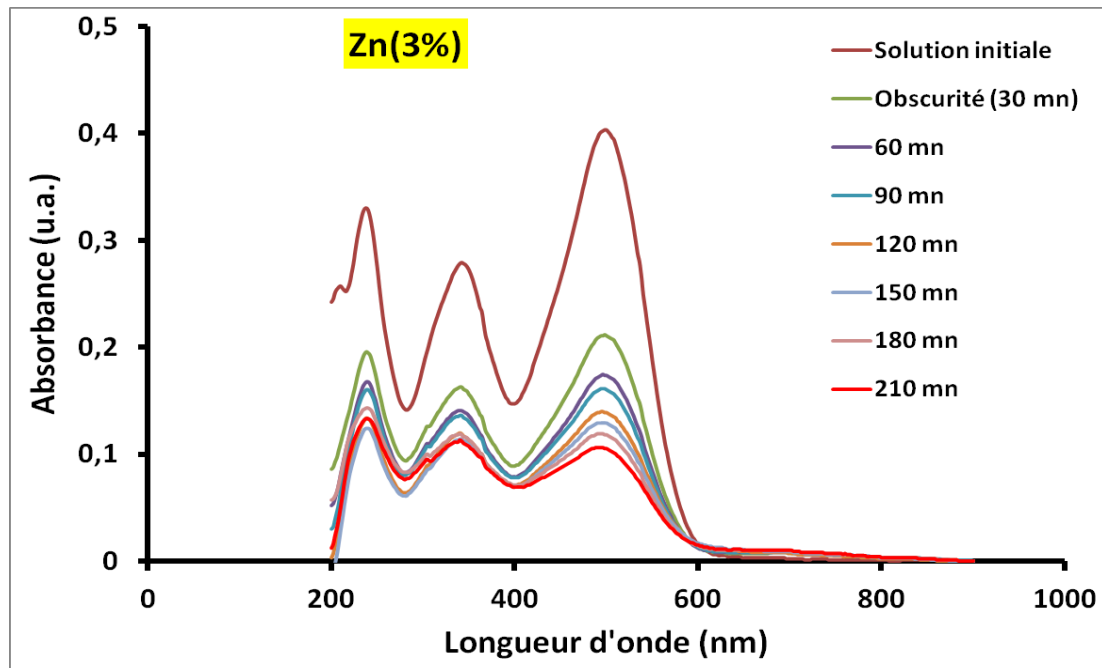


Figure II.24 : Cinétique de dégradations du rouge congo par SrBi₂O₄ dopé (3%)

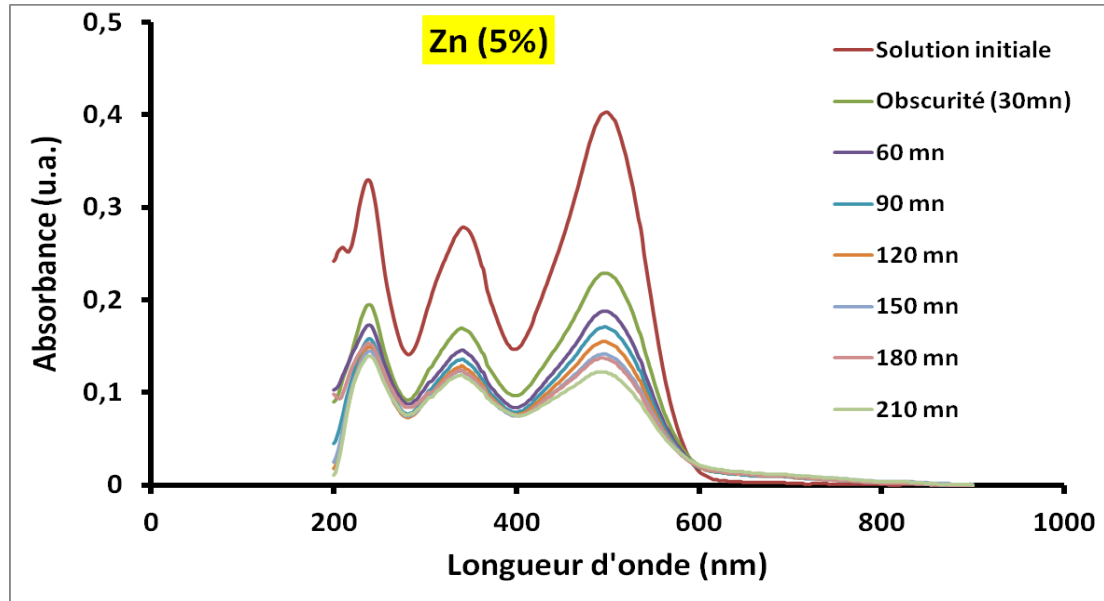


Figure II.25 : Cinétique de dégradations du rouge congo par SrBi₂O₄ dopé (5%)

La représentation graphique de $C(t)/C_0$ en fonction du temps (Figure II.26), montre que la vitesse de dégradation du colorant est rapide durant la première heure de la réaction pour devenir très lente par la suite. Ceci peut être expliqué par la sursaturation de la surface du

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

matériau liée à sa faible surface spécifique d'une part et la formation d'intermédiaires réactionnels d'autre part comme le montre la Figure II.27.

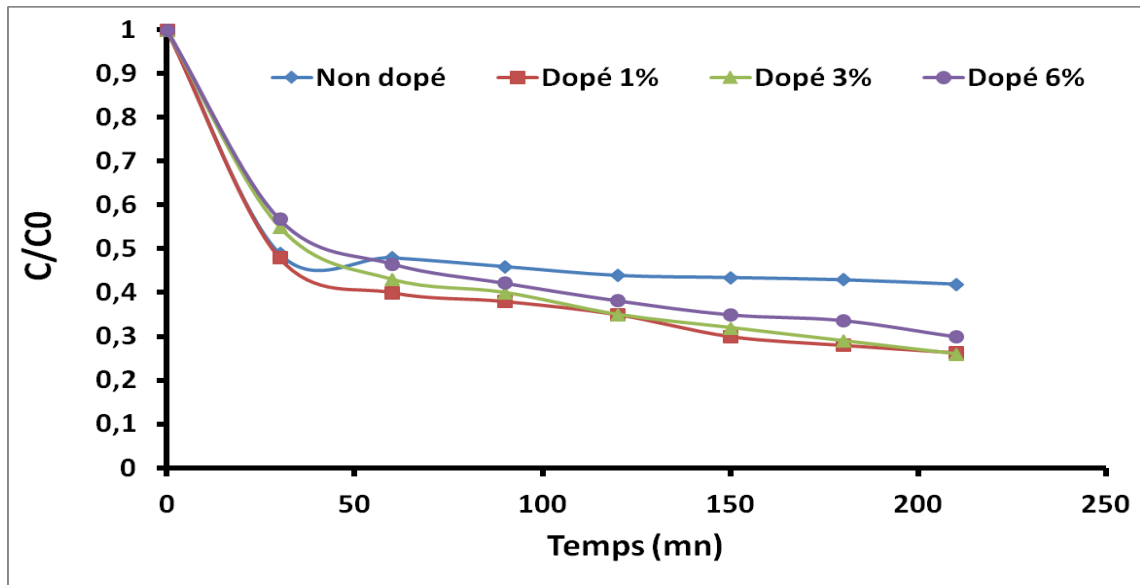


Figure II.26 : Evolution du rapport C/C_0 en fonction du temps



Figure II.27 : représentation de la dégradation du colorant par la diminution de l'intensité de la couleur

Les taux de dégradation du colorant par les différents matériaux calculés en pourcentage à la fin de la réaction photocatalytique sont représentés sur la Figure II.28.

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

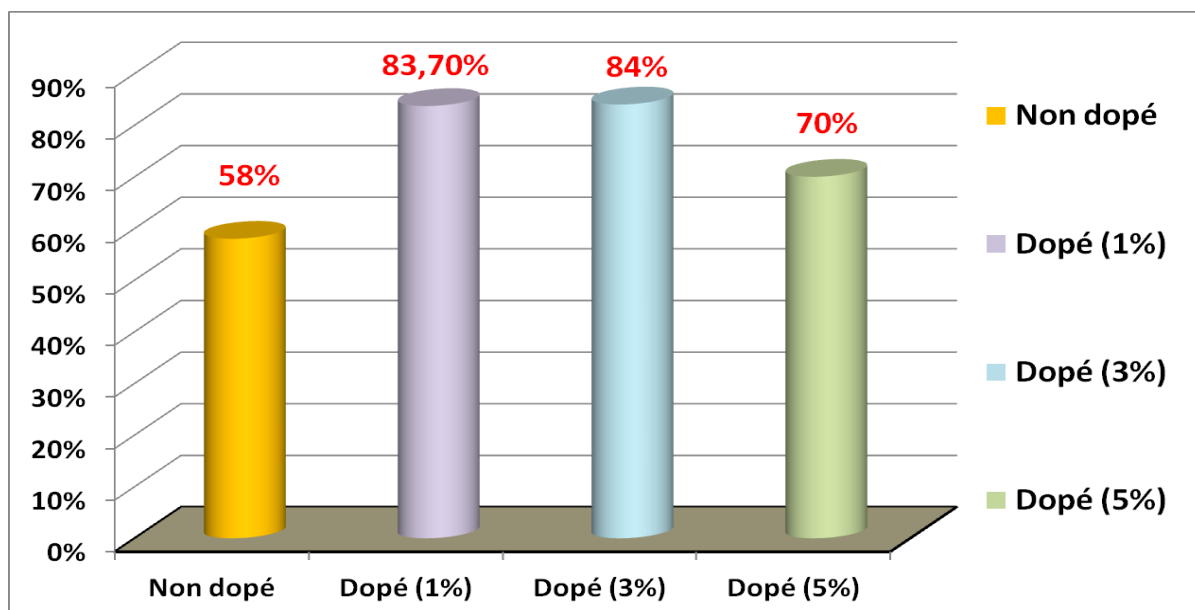


Figure II.28 : Taux de dégradation (%) du colorant par les différents matériaux

La présentation schématique de la dégradation photocatalytique du colorant à la surface du photocatalyseur sous lumière visible est illustrée à la figure II.29.

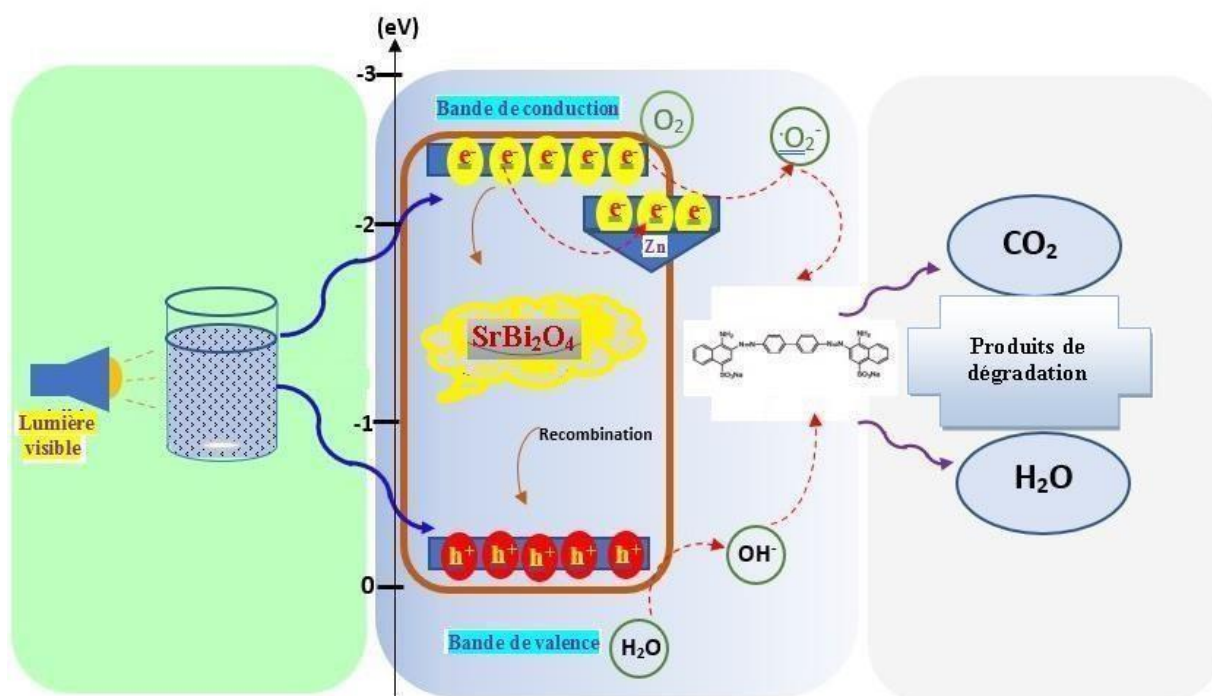
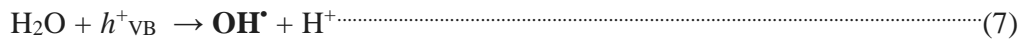
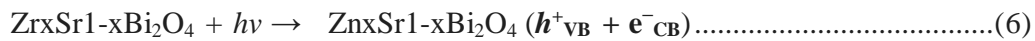
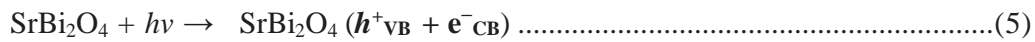


Figure II.29 : Le mécanisme proposé pour illustrer le processus de dégradation photocatalytique du rouge congo

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Au cours de ce processus, la surface du matériau est siège d'une succession de réactions dont l'ordre est représenté comme suit :



La structure du colorant rouge congo est complexe et elle contient un nombre important de liaisons simples et double, d'où la difficulté de sa dégradation. La littérature nous propose un certain nombre de voie représentant l'enchaînement des différentes réactions depuis la molécule initiale jusqu'aux produits finaux. Sur la figure II.30 est représentée une de ces voies proposée par B. Li et al. en 2023, ou ils ont montré tous les intermédiaires formés au cours de la dégradation.

PARTIE II : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

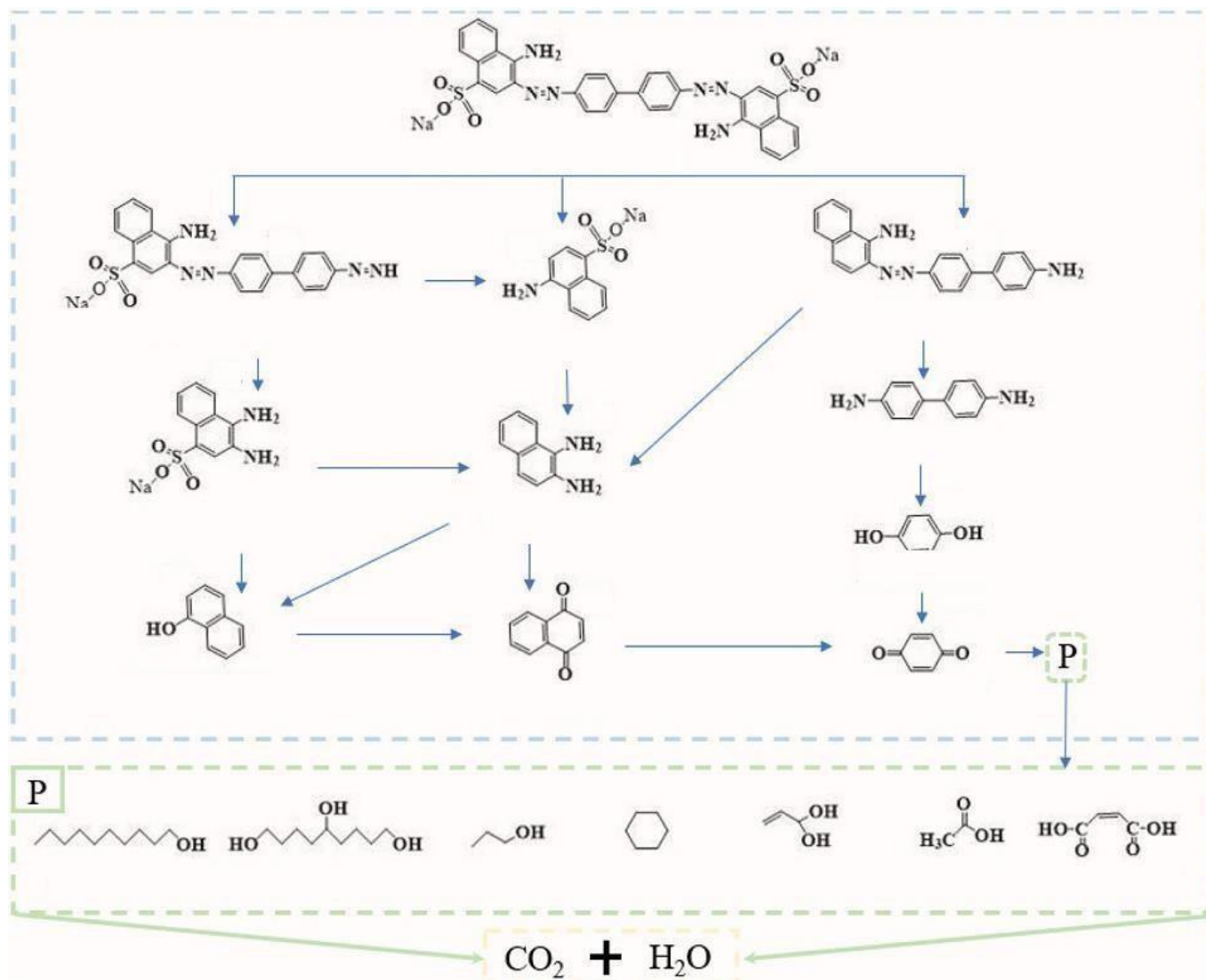


Figure II.30 : Voie de dégradation du rouge congo proposée par Borui Li et al [99].



Conclusion

Conclusion

Conclusion :

Dans cette étude, la réaction de dégradation photocatalytique du rouge Congo, l'un des polluants de l'eau, a été réalisée en présence de photocatalyseurs spinelles purs et dopés. À cette fin, des catalyseurs SrBi_2O_4 pur et dopé au zinc à 1, 3 et 5% ont été préparés par la méthode sol-gel. Dans les réactions de dégradation photocatalytique du rouge Congo sous rayonnement visible; un temps d'obscurité d'une demi-heure, une concentration initiale de RC de 7mg/L, une quantité de catalyseur de 1g/L ont été considérés comme des conditions de réaction optimales, et tous les catalyseurs préparés ont été testés dans ces conditions. Une étude cinétique de la réaction a été réalisée. La formation des phases cristallines spinelles a été confirmée par la diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Les calculs cristallographiques révèlent une réduction de la taille moyenne des cristallites et une augmentation du micro-stress et la densité de dislocation avec l'augmentation du taux de dopage. Tous les matériaux affichent une activité photocatalytique plus ou moins bonne vis-à-vis le colorant rouge congo avec une nette supériorité des photocatalyseurs dopés à 1 et 3% qui ont donné des taux de dégradation de 83,7 et 84% respectivement. Ces résultats montrent qu'il est possible d'améliorer d'avantage l'activité photocatalytique du spinelle SrBi_2O_4 en optimisant les conditions de préparation et du processus photocatalytique (pH en particulier) d'un côté et d'envisager d'autres dopants d'un autre côté.



Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S C Yadav., Water Pollution The Problems and Solutions. *Science Insights*,44(2024)1245.
- [2] D Yıldız., The Importance of Water in Development. *World Water Diplomacy & Science News*. 10006(2017)1.
- [3] Sharma, S., Bhattacharya, A. Drinking water contamination and treatment techniques. *Appl Water Sci* 7(2017)1043.
- [4] Maheshwari, K., Agrawal, M., Gupta, A.B. (2021). Dye Pollution in Water and Wastewater. In: Muthu, S.S., Khadir, A. (eds) *Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment . Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry*. Springer, Singapore.
- [5] Liu, W.; Liu, L.; Liu, C.; Hao, Y.; Yang, H.; Yuan, B.; Jiang, J. Methylene blue enhances the anaerobic decolorization and detoxication of azo dye by *Shewanella onediensis* MR-1. *Biochem. Eng. J.* 2016, 110, 115–124.
- [6] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwa, N.R., Mishra, I.M. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*. 61:492–501. (2005).
- [7] C. Zaharia., The Use of Coagulation–Flocculation for Industrial Colored Wastewater Treatment—(I) The Application of Hybrid Materials. *Appl. Sci.* 14(2024)2184.
- [8] Deng, Y., Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollution Rep* 1(2015)167.
- [9] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review, *RSC Adv.* 5 (2015) 14610– 14630.
- [10] P.A.K. Reddy, P.V.L. Reddy, E. Kwon, K.H. Kim, T. Akter, S. Kalagara, Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media, *Environ. Int.* 91 (2016) 94–103.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [11] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118.
- [12] S Chen et al., Cation distribution in ZnCr_2O_4 nano crystals investigated by Xray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C.* 2013; 117(47):25019–25025.
- [13] Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C., and Chen, J.. Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. *Chem. Rev.* 117(2017)10121.
- [14] Ganure, K. A., Dhale, L. A., Katkar, V. T., & Lohar, K. S.. Synthesis and characterization of lanthanum-doped Ni-Co-Zn spinel ferrites nanoparticles via normal micro-emulsion method. *International Journal of Nanotechnology and Applications*, 11(2017)189–195.
- [15] Wang, J.. Prepare highly crystalline NiFe_2O_4 nanoparticles with improved magnetic properties. *Materials Science and Engineering: B*, 127(2006)81.
- [16] Li, Z., Gao, K., Han, G., Wang, R., Li, H., Zhao, X. S., & Guo, P.. Solvothermal synthesis of MnFe_2O_4 colloidal nanocrystal assemblies and their magnetic and electrocatalytic properties. *New Journal of Chemistry*, 39(2015)361.
- [17] Ni, D., Lin, Z., Xiaoling, P., Xinqing, W., & Hongliang, G.. Preparation and characterization of nickel-zinc ferrites by a solvothermal method. *Rare Metal Materials and Engineering*, 44(2015)2126.
- [18] Pereira, C., Pereira, A. M., Fernandes, C., Rocha, M., Mendes, R., Fernandez-Garcia, M. P., ... Freire, C. (2012). Superparamagnetic MFe_2O_4 ($M \frac{1}{4} \text{Fe, Co, Mn}$) nanoparticles: Tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route. *Chemistry of Materials*, 241496.
- [19] Jasso-Teran, R.A., Cortes-Hernandez, D.A., Sanchez-Fuentes, H. J., Reyes-Rodríguez, P. Y., de-Leon-Prado, L.E., Escobedo-Bocardo, J. C., & Robles, J. M. A.. Synthesis, characterization and hemolysis studies of $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites synthesized by sol-gel for hyperthermia treatment applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 427(2017)241.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [20] Marinca, T. F., Chicinas, I., Isnard, O., & Neamt, B. V. (2016). Nanocrystalline/nanosized manganese substituted nickel ferrites— $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtained by ceramic-mechanical milling route. *Ceramics International*, 42(4), 4754.
- [21] Perez, E., Gomez-Polo, C., Larumbe, S., Perez-Landazabal, J. I., & Sagredo, V. Structural and magnetic properties of NiFe_2O_4 and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles prepared by Sol-Gel combustion. *Revista Mexicana de Física S*, 58(2012)104.
- [22] Spanhel, L. and Anderson, M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991)2826.
- [23] Znaidi, L., Soler Illia, G.J.A.A., Benyahia, S., Sanchez, C., and Kanaev, A.V., *Thin Solid Films*, 42(2003)8257.
- [24] Farzaneh Moradnia¹, Ali Ramazani, Saeid Taghavi Fardood, Farideh Gouranlou., MgMn_2O_4 nanoparticles by tragacanth gel and studies of its photocatalytic activity for degradation of reactive blue 21 dye under visible light, *Mater. Res. Express*, **6** (2019) 075057.
- [25] CONAGUA. (2010). El agua en México: cauces y encauces. Obtenido de Conagua: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/elaguaenmexicocaucesy encauces pdf>.
- [26] K Siddique et al., *Textile Wastewater Treatment Options: A Critical Review*. In: Anjum, N., Gill, S., Tuteja, N. (eds) *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants*. Springer (2017).
- [27] Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochem.* 40: 997-1026. (2005).
- [28] E Rápó and S Tonk., *Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021)*. *Molecules* 26(2021)5419.
- [29] D Bhardwaj and N. Bharadvaja, *Phycoremediation of Effluents Containing Dyes and Its Prospects for Value-Added Products: A Review of Opportunities*. *J. Water Process Eng.*, 41(2021)02080).
- [30] A Gürses et al., *Dyes and Pigments; SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, (2016).
- [31] Yagub, M.T. Sen et al., *Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review*. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209(2014)172.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [32] Fu, Y., Viraraghavan, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Adv. Environ. Int. Res.* 7:239-247. (2002).
- [33] Bhattacharyya, K. G., Sharma, A. *Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *J. Environ. Management* 71 217–229. (2004)
- [34] Han, R. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.* 99: 2938–2946. (2008).
- [35] Srilakshmi C., Saraf R., Ag-doped Hydroxyapatite as Efficient Adsorbent for Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution: Synthesis, Kinetic and Equilibrium Adsorption Isotherm Analysis, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 2016, 219, 134-144.
- [36] Van Thinh Pham et al., Process Optimization by a Response Surface Methodology for Adsorption of Congo Red Dye onto Exfoliated Graphite-Decorated MnFe_2O_4 Nanocomposite: The Pivotal Role of Surface Chemistry. *Processes*. 2019, 7, 305; doi:10.3390/pr7050305.
- [37] A. A. Oyekanmi et al., Sustainable *Durio zibethinus*-Derived Biosorbents for Congo Red Removal from Aqueous Solution: Statistical Optimization, Isotherms and Mechanism Studies. *sustainability Sustainability* 2021, 13, 13264. <https://doi.org/10.3390/su132313264>.
- [38] Anış P., Eren H.A., Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi, *Tekstil Terbiye & Teknik*, 1998, 3(31), 74-79.
- [39] H NAbdelhamid and A P. Mathew., Cellulose-Based Materials for Water Remediation: Adsorption, Catalysis, and Antifouling. *Front. Chem. Eng.* 3(2021)790314].
- [40] S Esplugas et al., Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water efuents. *Journal of Hazardous Materials*, 149,(2007)63.
- [41] G. Marcì, E.I. García-López, L. Palmisano, Heteropolyacid-Based Materials as Heterogeneous Photocatalysts, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 21–35. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300883>.
- [42] Y. Park, R.C. Advincula, Hybrid semiconductor nanoparticles: π -conjugated ligands and nanostructured films, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4273–4294. <https://doi.org/10.1021/cm201199u>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [43] R.F. Renneke, M. Kadkhodayan, M. Pasquali, C.L. Hill, Roles of Surface Protonation on the Photodynamic, Catalytic, and Other Properties of Polyoxometalates Probed by the Photochemical Functionalization of Alkanes. Implications for Irradiated Semiconductor Metal Oxides, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 8357.
- [44] A Houas et al., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2001)145.
- [45] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., and Juan, J. C., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–48, 2016.
- [46] Hosseini, S.M., Hosseini-Monfared, H., Abbasi, V.: Silver ferrite&graphene nanocomposite and its good photocatalytic performance in air and visible light for organic dye removal. *Appl. Organomet. Chem.* 31, 1–8, 2017.
- [47] Devika S and Rajesh J. Tayade., Low temperature energy- efficient synthesis methods for bismuth-based nanostructured photocatalysts for environmental remediation application: A review. *Chemosphere*. 304(2022)135300.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135300.
- [48] Mohamed A. Hassaan et al., Principles of Photocatalysts and Their Diferent Applications: A Review. *Topics in Current Chemistry* (2023) 381:31.
- [49] Reza KM, Kurny ASW, Gulshan F (2017) Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl Water Sci* 7(4):1569.
- [50] Akpan UG, Hameed BH (2009) Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *J Hazard Mater* 170(2–3):520.
- [51] Davis RJ, Gainer JL, O’Neal G, Wu IW Photocatalytic decolorization of wastewater dyes. *Water Environ Res* 66 (1994) 50.
- [52] Zhu J, Deng Z, Chen F, Zhang J, Chen H, Anpo M, Huang J, Zhang L Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺. *Appl Catal B* 62(2006) 329.
- [53] Ameen S, Seo HK, Akhtar MS, Shin HS (2012) Novel graphene/polyaniline nanocomposites and its photocatalytic activity toward the degradation of rose Bengal dye. *Chem Eng J* 210:220.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [54] Priedulena, E. and Hogeforster, M. eds., 2016. Improvement of skills in the green economy through the advanced training programs on cradle to cradle. BoD–Books on Demand.
- [55] Nozik AJ (1977) Photochemical diodes. *Appl Phys Lett* 30(11):567.
- [56] Bard AJ (1979) Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *J Photochem* 10(1):59.
- [57] Ahmed SN, HaiderW. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology* 2018;29(34):342001.
- [58] Mohamed A. Hassaan, Mohamed A. El-Nemr, Marwa R. Elkatory, Safaa Ragabl · Violeta-Carolina Niculescu and Ahmed El Nemr., Principles of Photocatalysts and Their Diferent Applications: A Review. *Topics in Current Chemistry* 381(2023)31.
- [59] M Saçak et al., Ankara Üniversitesi Yayinlari, Ankara, (1990)50.
- [60] Ştefan Neațu , Juan Antonio Maciá-Agulló and Hermenegildo Garcia., Solar Light Photocatalytic CO₂ Reduction: General Considerations and Selected Bench-Mark Photocatalysts. *Int. J. Mol. Sci.* 2014, 15, 5246-5262; doi:10.3390/ijms15045246.
- [61] Zamin Mamiyev and Narmina O. Balayeva., Metal Sulfide Photocatalysts for Hydrogen Generation: A Review of Recent Advances. *catalysts Catalysts* 2022, 12, 1316. <https://doi.org/10.3390/catal12111316>.
- [62] O. Carp et al., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33.
- [63] T Hudaya, thèse, Synthesis, characterisation, and activity of novel TiO₂-based photocatalysts for organic pollutant photodestruction under UV and visible-light irradiation (2008).
- [64] Xin-Quan Tan, Sue-Faye Ng, Abdul Rahman Mohamed and Wee-Jun Ong., Point-to-face contact heterojunctions: Interfacial design of 0D nanomaterials on 2D g-C₃N₄ towards photocatalytic energy applications. *Carbon Energy.* 2022;4:665–730.
- [65] D. Navas et al., Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. *Gels.* 7(2021)275.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [66] B.C. Dave and S.B. Lockwood, (2012). Sol-Gel Method. In: Bhushan, B. (eds) Encyclopedia of Nanotechnology. Springer, Dordrecht.
- [67] S. Srujana and D. Bhagat,, Chemical-based synthesis of ZnO nanoparticles and their applications in agriculture. *Nanotechnol. Environ. Eng.* **7**, 269–275 (2022).
- [68] Brik, M. G., Suchocki, A., & Kamińska, A. (2014). Lattice Parameters and Stability of the Spinel Compounds in Relation to the Ionic Radii and Electronegativities of Constituting Chemical Elements. *Inorganic Chemistry*, 53(10), 5088.
- [69] Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C., & Chen, J. (2017). Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. *Chemical Reviews*, 117(15), 10121.
- [70] Chen, H., Li, G. D., Fan, M., Gao, Q., Hu, J., Ao, S., Wei, C., & Zou, X. (2017). Electrospinning preparation of mesoporous spinel gallate (M₂Ga₂O₄; M[dbnd]Ni, Cu, Co) nanofibers and their M(II) ions-dependent gas sensing properties. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 240, 689.
- [71] Nakatsuka, A., Ikeda, Y., Nakayama, N., & Mizota, T. Inversion parameter of the CoGa₂O₄ spinel determined from single-crystal X-ray data. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*(2006).
- [72] Can, M. M., Hassnain Jaffari, G., Aksoy, S., Shah, S. I., & Firat, T. (2013). Synthesis and characterization of ZnGa₂O₄ particles prepared by solid state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 549, 303.
- [73] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/bi.htm>
- [74] K. Aishwarya,R. Navamathavan, Carrier and morphologically tailored thermoelectric properties of M₂Bi₂O₄ (M=Cu,Ni,and Zn) kusachiites.*Surfaces and Interfaces*.2021,42,103440.
- [75]] Oussama Baaloudj, Achraf Amir Assadi, Mohamed Azizi. Hamza Kenfoud , Mohamed Trari .Abdeltif Amrane, Aymen Amine Assadi and Nouredine Nasrallah, Synthesis and Characterization of ZnBi₂O₄ Nanoparticles: Photocatalytic Performance for Antibiotic Removal under Different Light Sources . *Appl. Sci.* 2021, 11, 3975.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[76] K. Vijay Kumar, CH. Shilpa Chakra, K.Rama Krishna, A.Rajesham, Synthesis & Structural Characteristics of ZnBi₂O₄ Nanoparticles Prepared by Citrate-Gel Auto Combustion Method, IJNR, 2017; 2:5.

[77] Hiroyuki Nakamura, Shin'ichirou Ishii, Kenji Yamada, Shigenori Matsushima, Masao Arai, Kenkichi Kobayashi. First-principles energy band calculation for CaBi₂O₄ with monoclinic structure. Materials Chemistry and Physics Volume 121, Issues 1–2, 15 May 2010, Pages 385-389.

[78] D. Puzikova, M. Dergacheva, G. Khussurova, thin semi-conducteur films cubi₂o₄ for photoelectrochemical solar cells.

[79] Nesrine Brihoum. Houda Doufar, Mémoire de master, Etude des propriétés physique et électrochimique d'un matériau semiconducteur MgBi₂O₄, CoBi₂O₄ élaboré par voie solide. UNIVERSITE DE JIJEL (2022).

[80] Xuexiang Hu, Chun Hu, Jiuhui Qu. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde and Escherichia coli using NiO/SrBi₂O₄ under visible light irradiation Applied Catalysis B: Environmental 69 (2006) 17–23.

[81] A. Mamdouh, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition, Université de Constantine (2009).

[82] S. Laassiri, Thèse de doctorat, Synthèse Et Caractérisation Des Oxydes-Mixtes Nanocristallins De Type Hexaaluminate: Propriétés En Mobilité D'oxygène Et En Catalyse D'oxydation, Université Laval Québec, Canada 2014.

[83] N. Brihoum. H. Doufar, Mémoire de master, Etude des propriétés physique et électrochimique d'un matériau semi-conducteur (MgBi₂O₄, CoBi₂O₄) élaboré par voie solide. UNIVERSITE DE JIJEL (2022).

[84] A. Elaziouti, Thèse de doctorat, Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution, Université d'Oran (2014).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [85] A. BEKKOUCHE, Mémoire de master, Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytique de quelques Oxydes Mixtes de type Pérovskite, Université de Jijel (2022).
- [86] H.HAMDANI, Mémoire de master, étude structurale et caractérisation spectroscopique des oxydes mixtes de type spinelle, Université de Tiaret(2023).
- [87] F. KERMICHE, Thèse de Doctorat, Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [88] H. Ibrahim, Y. Ouazine , Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym(2014).
- [89] H Ö Doğan and B Kurt urhan., CuBi₂O₄/Elektro-indirgenmiş Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Yeni Bir Elektrokimyasal Teknik Kullanılarak Sentezi ve Karakterizasyonu. Journal of Natural and Applied Sciences. 26(2022)223.
- [90] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction (Prentice Hall, 2001).
- [91] P. Rajeswari and S. Dhanuskodi Microstructural effects of Mn²⁺ ions in ZnO nanoparticles. Cryst Res Technol. 48(2013)589.
- [92] E F. Abo Zeid et al., The effect of CdO content on the crystal structure, surface morphology, optical properties and photocatalytic efficiency of p-NiO/n-CdO. Results in Physics 12(2019)562.
- [93] O H. Abd-Elkader et al., Effects of Zinc Substitution on the Microstructural and Magnetic Characteristics of Cubic Symmetry Nickel Ferrite System. Symmetry, 15(2023)975.
- [94] Hunpratub, S.; Phokha, S.; Kidkhunthod, P.; Chanlek, N.; Chindapasirt, P. The effect of cation distribution on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. Results Phys. 2021, 24, 104112.
- [95] Al-Senani, G.M.; Al-Fawzan, F.F.; Almufarij, R.S.; Abd-Elkader, O.H.; Deraz, N.M. Magnetic Behavior of Virgin and Lithiated NiFe₂O₄ Nanoparticles. Crystals 2023, 13, 69.
- [96] Qin, W.; Nagase, T.; Umakoshi, Y.; Szpunar, J.A. Lattice distortion and its effects on physical properties of nanostructured materials. J. Phys. Condens. Matter 2007, 19, 236217

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [97] Y. Ding et al., High capacity ZnFe_2O_4 anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9433–9438.
- [98] A. N. Naveen and S. Selladurai., Investigation on physiochemical properties of Mn substituted spinel cobalt oxide for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta* 125(2014)404.
- [99] B. Li *et al.*, Dual Z-scheme $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MgIn}_2\text{S}_4$ composite photocatalyst for effective photocatalytic degradation of Congo red. *Environ Sci Pollut Res* 30(2023)122537.



Université Ibn Khaldoun - Tiaret

Faculté Des Sciences De La Matière

Département : Chimie.....

FICHE DE LEVÉE DE RÉSERVES

Le Président du Jury :

Nom : BADAOUT

Prénom : MOHAMED

Grade : M CA

Atteste que l'étudiant(e)/les étudiant(e)s :

Mme, Melle, Mr : LABIAA Houssame Nour

Mme, Melle, Mr : el Houssame

a/ont porté les corrections soulevées par les membres du jury sur son mémoire de
Master,

Filière : Chimie

Spécialité : chimie de matériaux

Date de soutenance : 30/06/2024

Fait à Ghardaia le 03/07/2024

Président du Jury .