

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Melle DOUAR Rabia

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: CHIMIE DES MATERIAUX

Sujet :

Biosynthèse des spinelles MMn_2O_4 . Application a la photocatalyse

Soutenu le: /06/2024

Devant le jury:

Pr DEBDAB Mansour	Président(Professeur)	UNIV .Tiaret
Pr DRSSI Mokhtaria	Examineur(Professeur)	UNIV .Tiaret
Dr SOUALMI Saida	Encadreur(MCA)	UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2023/2024

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la force de mener à terme ce présent travail.

A mon encadrante, Dr SOUALMI Saida.

C'est avec un grand plaisir que je suis adressée à vous dans le but de bénéficier de votre encadrement et j'étais très touchée par l'honneur que vous m'avez fait en acceptant de me confier ce travail.

Merci de m'avoir guidé long de ce travail, merci pour l'accueil aimable et bienveillant que vous m'avez réservé à chaque fois.

Veillez accepter, dans ce travail l'assurance de mon estime et de mon profond respect. Vos qualités humaines et professionnelles jointes à votre compétence et votre dévouement pour votre profession seront pour moi un exemple à suivre dans l'exercice de cette honorable mission.

Je remercie vivement Pr DEBDEB Mansour pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie également pr DRISSI Mokhtaria d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je voudrais remercier toute l'équipe du Laboratoire Synthèse et Catalyse : Khaldia, Nadia et l'équipe du du laboratoire de la graduation : Laarbi, Soumia et Fatiha,

Je remercie aussi les futurs docteurs en chimie : Warda, Hadjer et Khawla.

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

Dédicace

*J'ai le grand honneur de dédie ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi « **mes chers parents** ». Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

A ma sœur

A mes chères amies

A toute les promotions « Chimie des matériaux et Chimie organique ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné



Rabia



Sommaire

SOMMAIRE

Remerciements.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations	IV
Introduction Générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie A: Théorie sur les spinelles

I.1.Introduction.....	4
I.2.Généralité sur les spinelles.....	4
I.3.Types de spinelle.....	4
I.4. Propriétés structurales du spinelle.....	5
I.5.Propriétés chimiques et catalytiques des spinelles.....	6
I.5.1. Propriétés électroniques.....	6
I.5.2. Propriétés optiques et luminescence.....	6
I.3.1.3. Propriétés électriques.....	7
I.3.1.4. Propriétés catalytiques.....	7
I.5.3. Propriétés chimiques et catalytiques.....	6
I.5.4. Propriétés structurales.....	7
I.6.Application dans la dépollution par photocatalyse.....	7
I.7.Méthodes de synthèse chimiques des spinelles.....	8
I.7.1. MéthodesSol-Gel.....	8
I.7.2.Co-précipitation.....	9
I.8.Synthèse verte des spinelles.....	9

Partie B:Gomme Tragacathe (gomme adragante)

I.9.Introduction.....	9
I.10.Définition et propriétés de la gomme Tragacathe.....	9
I.10.1.Applications de la gomme adragante.....	10

Partie C : Techniques de caractérisation

I.11.Spectroscopie UV-vis.....	10
I.12.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).....	12
I.13.Diffraction des Rayons X (DRX).....	13

Partie D: Photocatalyse hétérogène

I.14. Photocatalyse.....	15
I.14.1 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	15
I.14.2. Paramètres influençant la réaction photocatalytique.....	16
I.14.3. Application de la photocatalyse hétérogène.....	16
Références bibliographiques.....	22

Chapitre II : Etude expérimentale

Partie A : Biosynthèse des nanoparticules de MMn_2O_4 (M :Zn, Sr)

II.1 Introduction.....	21
II.2. Matériel et méthodes	21
II.2.1. Produits utilisés.....	21
II.3. Biosynthèse du spinelle MMn_2O_4 (M : Zn ,Sr).....	24
II.4. Caractérisation des nanoparticules MMn_2O_4	24
II.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	24
II.4.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX).....	27
II.4.3. Détermination du gap optique de MMn_2O_4 (M=Zn,Sr).....	30

Partie B : Etude des propriétés Photocatalytiques

II.5. Etude de propriétés Photocatalytiques	32
II.5.1. Description du réacteur de la photodégradation.....	32
II.5.2. Colorant rouge de congo.....	33
II.5.2.1. Protocole expérimental de la photocatalyse.....	33
II.5.3. Effet du temps sur la dégradation du rouge Congo.....	34
II.5.4. Effet de la concentration de RC sur la dégradation du rouge Congo.....	36
II.5.5. Effet de la quantité du catalyseur sur la dégradation du rouge Congo.....	38
II.5.6. Effet du pH.....	39
II.5.7. Conclusion.....	39
Références bibliographiques.....	40
Conclusion générale.....	41

Annexes



*Liste des
Figures
Liste des
Tableaux
et
Liste des
Symboles et
Abréviations*

Liste des figures de chapitre I

Figure I.1: Structure cristallographique de spinelle: normale, inverse et mixte	5
Figure I.2: Représentation 3D de la structure du spinelle	5
Figure I.3: Vue schématique de la structure du spinelle $ZnMn_2O_4$	7
Figure I.4: Procédé sol-gel	8
Figure I.5: Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis	11
Figure I.6: Spectrophotomètre UV-Visible	12
Figure I.7: Spectroscopie infrarouge FTIR-8400	13
Figure I.8: Schéma illustrant la loi de Bragg	13
Figure I.9: Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600	14
Figure I.10: principe de la photocatalyse	15

Liste des figures de chapitre II

Figure II.1 : Organigramme de biosynthèse de nanocomposites MMn_2O_4 (M=Zn, Sr).	24
Figure II.2 : FTIR des composés $ZnMn_2O_4$ calciné a différente température biosynthétisé. 27	27
Figure II.3 : Spectres d'absorption FTIR du spinelle $SrMn_2O_4$	28
Figure II.4 : Spectre DRX de nanocomposite $ZnMn_2O_4$ calciné à 600°C	29
Figure II.5 : Spectre DRX de nanocomposite $ZnMn_2O_4$ calciné à 600°C et à 500°C	30
Figure II.6: Spectre DRX de nanocomposite $SrMn_2O_4$ calciné à 600°C	31
Figure II.7: Courbes de Tauc des NPs $ZnMn_2O_4$	33
Figure II.8: Courbes de Tauc des NPs $SrMn_2O_4$	33
Figure II.9: Montage de la dégradation de RC	34
Figure II.10: Spectre d'absorption du colorant RC	34
Figure II.11: Verre de l'acide Orange10 (Orange G)4	35
Figure II.12: Dégradation photocatalytique du RC par $ZnMn_2O_4$ biosynthétisé mRC=14mgL ⁻¹ , m $ZnMn_2O_4$ = .1g/l	37
Figure II.13: Taux de dégradation du RC en fonction du temps d'irradiation par $ZnMn_2O_4$ mRC=14mgL ⁻¹ , m $ZnMn_2O_4$ = .1g/l	37
Figure II.14: Dégradation photocatalytique du RC par $SrMn_2O_4$ biosynthétisé mRC=7mgL ⁻¹ , m $SrMn_2O_4$ = .1g/l	38
Figure II.15: Dégradation photocatalytique du RC par $ZnMn_2O_4$ mRC=7mg L ⁻¹ ,	39
Figure II.16: Dégradation photocatalytique du RC par $ZnMn_2O_4$ mRC=14mg L ⁻¹ ,	39
Figure II.17: Taux de dégradation du RC du a l'influence de la masse de catalyseur $ZnMn_2O_4$ sur la photodégradation de RC. m $ZnMn_2O_4$ =1gL ⁻¹ , , pH= 5.5, T ambient, 30min sous la lumière).	40
Figure II.18: Taux de dégradation du RC du a l'influence de la masse de catalyseur ZMn_2O_4 sur la photodégradation de RC. ([RC] =140mg.L ⁻¹ , , pH= 5.5, T ambient, 210min sous la lumière).	41
Figure II.19: Dégradation photocatalytique du RC par $ZnMn_2O_4$,mRC=14mgL ⁻¹ , m $ZnMn_2O_4$ =6.25mg/l pH=10	41

Liste des tableaux de chapitre II

Tableau II.1: Caractéristiques des produits utilisés pour la biosynthèse de MMn_2O_4 (M :Zn,Sr).....	22
Tableau II.2: la taille moyenne des cristallites de MMn_2O_4	31
Tableau II.3: Propriétés du rouge de congo(RC).....	35
Tableau II.4: Comparaison de la photodégradation du rouge Congo avec les deux spinelles biosynthétisé.....	42

Liste des abréviations

FTIR : infrarouge a transformé de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

UV : Ultra-violet.

Eg : Energie de bande interdite.

SC : semi-conducteur.

BM : Bleu de méthylène.

RC : Rouge de Congo.

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard



Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

La demande de synthèse verte de nanoparticules grâce à des approches respectueuses de l'environnement et durables a considérablement augmenté en raison des conséquences possibles des processus conventionnels de synthèse chimique sur l'environnement. L'utilisation de la biosynthèse de nanoparticules dans laquelle des matériaux naturels (exemple la gomme tragacanthé) non toxiques et biodégradables sont utilisés comme agents de réduction et de stabilisateurs est une nouvelle méthode qui a attiré l'intérêt des chercheurs. La pollution de l'eau est l'un des défis importants de la décennie actuelle, il est donc particulièrement important de proposer une solution au traitement des eaux usées. La photocatalyse a été utilisée comme approche significative et impressionnante pour éliminer les polluants de l'eau et des eaux usées [1, 2].

La gomme Tragacanthé (gomme adragante) a été utilisée dans diverses études pour différentes applications. Il s'est avéré efficace dans la prévention des escarres chez les patients en soins intensifs, démontrant ainsi ses avantages dans le domaine des soins de santé [3] [4]. D'autre part, les nanoparticules de $ZnMn_2O_4$ synthétisées à l'aide la gomme Tragacanthé ont montré des résultats prometteurs dans les activités photocatalytiques, en particulier dans les colorants dégradants comme le rouge Congo et le vert malachite. La biosynthèse de nanoparticules de $ZnMn_2O_4$ a également été réalisée à partir d'extraits naturels, démontrant leur potentiel d'application dans les supercondensateurs en raison de leurs propriétés électrochimiques [5]. De plus, le développement d'un gel mucoadhésif contenant du clotrimazole utilisant de la gomme Tragacanthé a montré une libération contrôlée du médicament et des propriétés mucoadhésives élevées, ce qui le rend approprié pour l'administration locale de médicaments [6]. Dans l'ensemble, le gomme Tragacanthé joue un rôle important dans divers domaines allant des soins de santé à l'assainissement de l'environnement et à la fabrication de médicaments.

L'objectif de ce travail est de biosynthétiser le spinelle $ZnMn_2O_4$ ainsi que le $SrMn_2O_4$ en utilisant la gomme tragacanthé et les appliqués en photocatalyse pour la dégradation du rouge de Congo tout en variant divers facteurs. Les spinelle MMn_2O_4 (Zn, Sr) ont été caractérisés par Diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), UV-Visible. En fin, nous avons étudiés activité de ces nanoparticules en photocatalyse pour la dégradation du colorant organique rouge de Congo.

Ce manuscrit est composé d'une introduction générale, de deux chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est une étude bibliographique : où une partie est consacrée à des généralités sur les spinelles leurs propriétés, optiques, chimiques structurales et catalytiques. Leurs différentes méthodes de synthèses, leurs divers domaines d'applications. Dans une autre partie, nous avons donné une description la gomme Tragacathe utilisé dans la biosynthèse. Ensuite les techniques de caractérisation qui ont été utilisées et des généralités sur la photocatalyse.

Dans le second chapitre nous avons établi essentiellement la partie expérimentale qui comporte l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules et la discussion des résultats dans la première partie. Dans la deuxième partie de ce chapitre sont présentés les résultats et la discussion de la photocatalyse du colorant de rouge de Congo par les spinelles biosynthétisés

Enfin nous avons terminé ce manuscrit par une conclusion générale qui recapitule les principaux résultats trouvés dans ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Taghavi Fardood S, Moradnia F, Mostafaei M, Afshari Z, Faramarzi V, Ganjkanlu S. (2019) 4(1):86-93. Biosynthesis of MgFe₂O₄ magnetic nanoparticles and its application in photodegradation of malachite green dye and kinetic study. *Nanochemistry Research*.
- [2]:. Eskandari Azar B, Ramazani A, Taghavi Fardood S, Morsali A. (2020); Green synthesis and characterization of ZnAl₂O₄@ZnO nanocomposite and its environmental applications in rapid dye degradation. *Optik*.;208:164129.
- [3]:Javad, Shakibamehr., Mojtaba, Rad., Rahim, Akrami., Mostafa, Rad. (2019). Effectiveness of Tragacanth Gel Cushions in Prevention of Pressure Ulcer in Traumatic Patients: a Randomized Controlled Trial. *Journal of Caring Sciences*, doi: 10.15171/JCS.2019.007
- [4] : Zahra, Hesari., Mohammad, Sadegh, Bakhshi, Emmamzadehashemi., Ehsan, Aboutaleb. (2022). Tragacanth and xanthan gum natural polymers for formulation of clotrimazole mucoadhesive gel. *Acta Scientiarum. Health Science*, doi: 10.4025/actascihealthsci.v45i1.55651
- [5]: Saeid, Taghavi, Fardood., Ferzaneh, Moradnia., Amir, Hossein, Ghalaichi., Shokoofeh, Danesh, Pajouh., Maryam, Heidari. (2020). Facile green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using tragacanth gel: investigation of their photocatalytic performance for dye degradation under visible light irradiation. doi: 10.22036/NCR.2020.01.007
- [6]: J., Uma., S., Banumathi., R., Maheswaran., N., Senthilkumar., B., Balraj. (2021). Green Synthesis of ZnMn₂O₄ Nanoparticles for Supercapacitor Applications. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, doi: 10.1007/S10948-020-05792-9



Chapitre I

Etude bibliographique

Partie A: Théorie sur les spinelles

I.1.Introduction

Les oxydes métalliques sont des matériaux présentant la bonne combinaison de propriétés structurales, optiques, mécaniques et électromagnétiques, adaptés aux applications générales dans les appareils. Ces dernières années, les nouveaux oxydes de spinelle, en tant que classe importante d'oxydes métalliques, ont suscité un grand intérêt pour explorer leur stabilité structurale et leurs propriétés électroniques, magnétiques et optiques pour des applications dans divers appareils électroniques. [1]

I.2.Généralités sur les spinelles

La structure spinelle a été démontrée pour la première fois par Bragg [2] le système $MgAl_2O_4$. Les ions oxygènes décrite comme un arrangement cubique à faces centrées. Les spinelles de formule générale AB_2O_4 possède des cations occupant des sites tétraédriques A et octaédriques B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . La maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

I.3.Types de spinelle

Sur la base des paramètres d'inversion, les spinelles peuvent être divisés en trois grandes catégories.

- Spinelle normale où le paramètre d'inversion est nul ou proche de zéro, tous les cations A occupent des sites tétraédriques, où on retrouve par exemple $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ ou encore $ZnFe_2O_4$. [3]

- Spinelles inversées ou indirectes de paramètres d'inversion égaux ou proches de 1, dans lesquelles la moitié des cations B occupent des sites tétraédriques, tandis que l'autre moitié des cations B, ainsi que les cations A, occupent des sites octaédriques. Parmi eux on retrouve $MgGa_2O_4$, Fe_3O_4 ou encore $CuFe_2O_4$. [3]

- Les spinelles mixtes dans lesquelles les cations A et B sont répartis en positions octaédriques et tétraédriques, comme $CoMn_2O_4$ ou $CuAl_2O_4$. Le paramètre d'inversion de $2/3$ correspond à une répartition statistiquement aléatoire des cations au niveau des deux sites cristallins. [3]

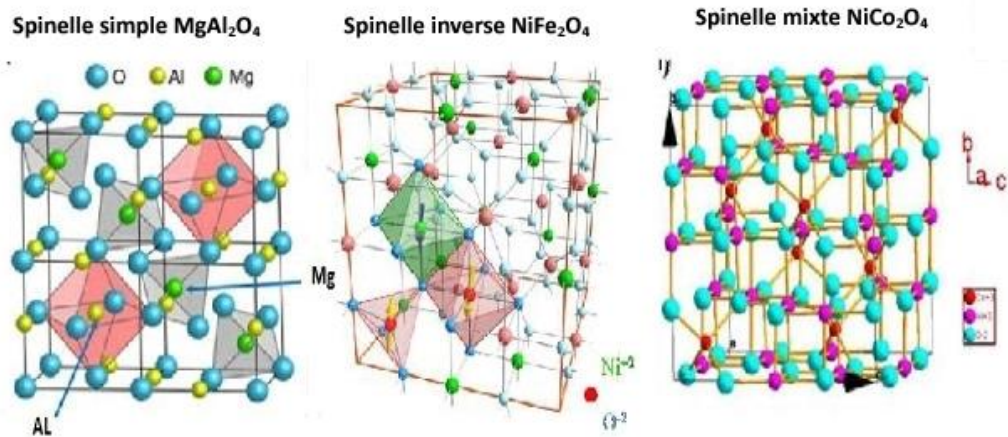


Figure I.1 : Structure cristallographique de spinelle: normale, inverse et mixte [4].

I.4. Propriétés structurales du spinelle

La structure spinelle est basée sur une répartition des cations. Il existe deux types de sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques), Ces sites peuvent être occupés une infinité de répartitions cationiques. Ces répartitions cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ compris entre $0 < \lambda < 0,5$. $A_{1-2\lambda} B_{2\lambda} [A_{2\lambda} B_{2-2\lambda}] O_4$ et très importante, car il peut être la clé des différences de pseudo-capacité de réponse catalytique entre un type de spinelle et un autre. Les cations occupant les sites octaédriques sont écrits entre crochets.

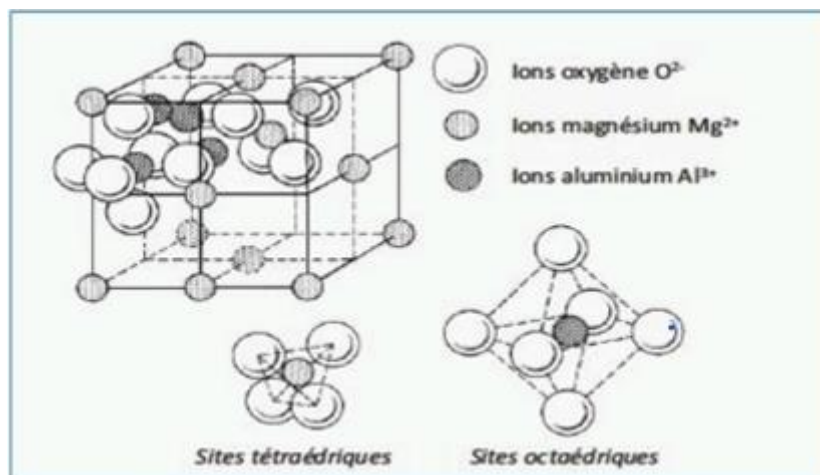


Figure I.2 : Représentation 3D de la structure du spinelle [4].

I.5. Propriétés chimiques et catalytiques des spinelles

I.5.1. Propriétés électroniques

La conduction électronique dans les spinelles est obtenue grâce au mécanisme de saut d'électrons entre des cations occupant des sites cristallins équivalents [4]. Par conséquent, à en juger par la distance entre les sites, le transfert d'électrons se produit principalement entre des cations situés sur des sites octaédriques. On fait, la distance entre deux sites octaédriques est plus petite que la distance entre deux sites tétraédriques ou deux sites aux propriétés différentes [5, 6].

I.5.2. Propriétés optiques et luminescence

Les cations des métaux de transition (sous-couches d'incomplètes) forment souvent des oxydes stables et souvent colorés. Intéressants, notamment en termes de transmission, réflexion, et absorption de la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde. [7]

Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colorés par de petites quantités d'ions métalliques (éléments de transition), ce qui fait changer la couleur en fonction de sa concentration dans le matériau [8].

I.5.3. Propriétés chimiques et catalytiques

Les oxydes solides sont une chimie de surface très spécifique qui, sont souvent stables à haute température et résistent à la corrosion chimique et signifient dans diverses réactions, telles que l'oxydation, la réduction, résistant à la corrosion, et donne des propriétés :

Densité : 3,58 g/cm³

Température de fusion : 2135 °C

I.5.4. Propriétés structurales

La structure spinelle a été démontrée pour la première fois par Bragg. Il peut être décrit comme un arrangement cubique à faces centrées d'anions O²⁻. Son groupe d'espace de réseau est Fd- $m\bar{3}$ et a une structure cubique tétragonale. La taille cristalline de ZnMn₂O₄ est d'environ 85 nm. La formule générale « A₈B₁₆O₃₂ » contient 32 anions O²⁻, qui définissent 64 sites tétraédriques (notés A) et 32 sites octaédriques (notés B), dont un huitième et la

moitié sont occupés respectivement par des cations métalliques, et correspond à . 8 unités de forme AB_2O_4 par maille unitaire.

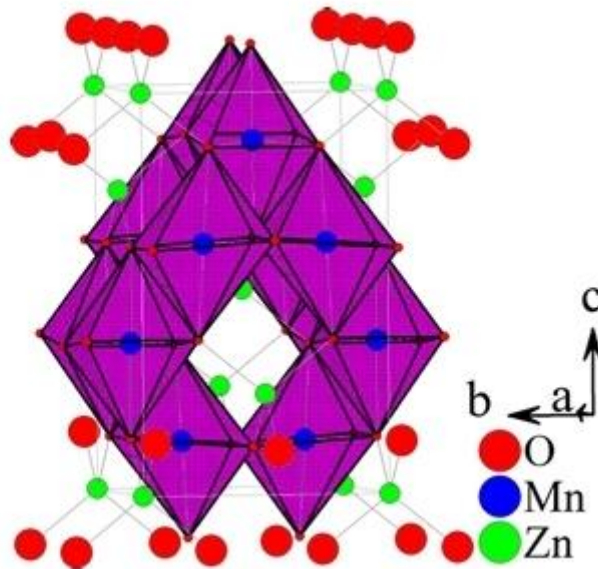


Figure I.3 : Vue schématique de la structure du spinelle $ZnMn_2O_4$ [13].

I.6. Application dans la dépollution par photocatalyse

Les photocatalyseurs à base d'oxyde utilisent des photons générés après absorption de la lumière. Formation de molécules très réactives (principalement des radicaux libres) qui décomposent les polluants organiques. Les oxydes de type spinelle à faible gap (< 3 eV) sont utilisés dans diverses applications photocatalytiques, notamment l'élimination des contaminants de l'eau et de l'air, le contrôle des odeurs, etc. [9,10]. En fait, ces oxydes à faible gap ont également une activité accrue en raison des sites catalytiques disponibles associés à leurs structures cristallines. Parmi eux, la ferrite (spinelle principalement composé de fer) possède des propriétés photocatalytiques importantes pour de nombreux procédés industriels [11] également.

I.7. Méthodes de synthèse chimiques des spinelles

I.7.1. Méthodes Sol-Gel

Le nom sol-gel est une abréviation du terme « solution-gélification ». Également connue sous le nom de « chimie douce », elle repose sur l'utilisation d'une série de réactions d'hydrolyse-condensation pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être traités thermiquement pour former le composé final [5]. Parmi les plus importants, citons la très grande pureté et l'homogénéité de la solution liée au fait que les différents composants sont mélangés dans la solution à l'échelle moléculaire, le contrôle de la porosité

du matériau et de la taille des nanoparticules, la nécessité d'un traitement thermique à basse température et la synthèse de matériaux qui ne peuvent être obtenus par d'autres méthodes [12, 13]. Au cours du processus sol-gel, des réactions ont lieu qui forment progressivement les liaisons présentes dans le matériau final, et en fonction de leur évolution, plusieurs états de la matière se succèdent [14].

Le sol : des précurseurs chimiques sont dissous dans un liquide pour former une solution colloïdale. Ce liquide contient des particules nanométriques

Le gel : se fait généralement par évaporation du solvant, réaction chimique ou modification des conditions physiques (température, pH, etc.), conduisant à la formation d'un gel tridimensionnel. Qui prend une forme solide. Cette étape formée des liaisons solides entre les particules, améliorant ainsi les propriétés du matériau final.

Le matériau final, cristallisé qui obtenu par séchage à une température élevée.

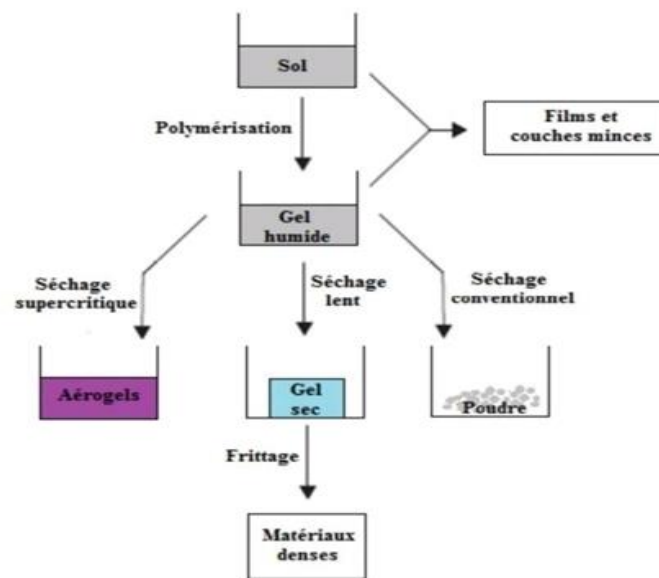


Figure I.4: Procédé sol-gel.

I.7.2. Co-précipitation

La méthode de Co-précipitation est une technique utilisée en chimie pour créer des particules solides à partir de solutions liquides. Elle implique la formation simultanée de deux composés métalliques d'une solution en les précipitant ensemble. Le précipité subit un lavage, filtrage, séchage puis calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

I.8.Synthèse verte des spinelles

La synthèse verte joue un rôle de plus en plus important dans la chimie des matériaux.[15] et plus avantageux que la synthèse chimique traditionnelle car moins coûteux.[16]. La synthèse verte des spinelles consiste à produire ces composés de manière respectueuse de l'environnement, en utilisant des méthodes qui minimisent l'impact sur la santé humaine et l'écosystème. Cette approche repose sur l'utilisation de substances non toxiques, le recyclage des déchets et l'optimisation des processus chimiques pour réduire la consommation d'énergie et les émissions de gaz à effet de serre et incluent l'utilisation de solvants.

Partie B:Gomme Tragacathe (gomme adragante)

I.9.Introduction

Les gommages sont des substances incristallisables qui se gonflent ou se dissolvent dans l'eau en lui donnant une consistance mucilagineuse. Sous l'action de l'acide nitrique bouillant, elles fournissent un précipité particulier qu'on nomme acide mucique (acide aldarique).

I.10.Définition et propriétés de la gomme Tragacathe

La gomme Tragacathe (l'adragantine), encore appelée tragacathe ou gomme de dragon, est un exsudat obtenu à partir de la sève mucilagineuse séchée d'une vingtaine d'espèces de plantes du genre *Astragalus* (autrefois *Astracantha*). le TG se trouve en Inde, en Turquie et dans l'ouest et le nord de l'Iran [17].

Cette gomme est un mélange de plusieurs polysaccharides anioniques hétérogènes très complexes de poids moléculaire élevé et se compose de deux fractions principales : un composant insoluble dans l'eau appelé bassorine, qui a la capacité de gonfler et de former un gel et un composant hydrosoluble appelé tragacanthine [18].

I.10.1.Applications et utilisations de la gomme adragante

La gomme de tragacathe (TG) est un polysaccharide naturel qui s'est révélé prometteur dans diverses applications. Dans le domaine de la biomédecine, le TG a été utilisé en génie tissulaire et en médecine régénérative en raison de ses propriétés biodégradables, non allergènes, non toxiques et non cancérogènes [19]. Il a également été utilisé dans les systèmes

d'administration de médicaments et comme stabilisant pour les nanoparticules [20]. Dans l'industrie alimentaire, le TG est connu pour ses capacités d'épaississement, d'émulsification, d'amélioration de la viscosité, de stabilisation, de gélification et de structuration, ce qui le rend adapté aux formulations alimentaires faibles en gras ou non grasses, aux produits à base de colloïdes, aux films et revêtements comestibles et à l'encapsulation d'ingrédients alimentaires[21]. La TG a également été étudiée pour son potentiel dans les soins de la peau, avec une composition de gomme de tragacathe en cours de développement pour réduire le relâchement cutané et améliorer l'éclat de la peau[22]. De plus, des nanoparticules de TG ont été synthétisées pour des applications dans l'administration de médicaments, les systèmes de soin des plaies et l'ingénierie tissulaire [23].

Partie C : Techniques de caractérisation

I.11.Spectroscopie UV-vis

La spectroscopie UV-vis est une technique permet d'identifier les composés et déterminer leur concentration et parfois même leur structure moléculaire et la valeur de la largeur de la bande interdite (Gap) et les indices optiques. Cette technique mesure l'absorption de lumière ultraviolette et visible par un échantillon. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par 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. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

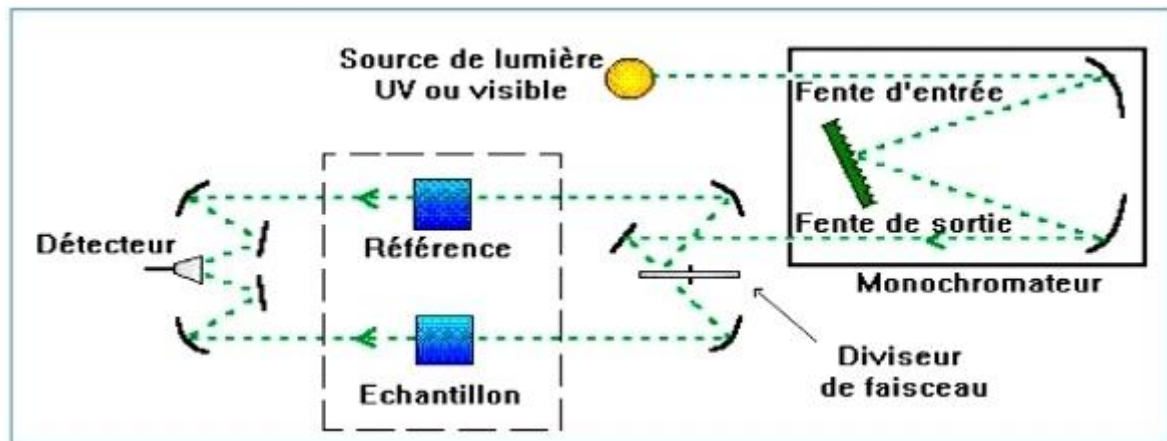


Figure I.5 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.

Loi de Beer-Lambert

Décrit la relation entre la concentration d'une solution et l'absorption de la lumière lorsqu'elle traverse cette solution.

Elle est souvent utilisée en spectrophotométrie pour quantifier la concentration d'une substance dans une solution en mesurant l'absorbance de la lumière à une longueur d'onde spécifique.

La loi énonce que :

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec :

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).



Figure I.6 : Spectrophotomètre UV-Visible

I.12. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse qui mesure l'absorption d'énergie infrarouge par les liaisons moléculaires dans un échantillon.

Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} en fonction du nombre d'onde

- **Préparation des échantillons**

Les spectres de l'infrarouge ont été fait à l'aide d'un spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR-8400, disponible au laboratoire de génie physique -Université de Tiaret- dont la gamme spectrale est dans l'intervalle [4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}].

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 0.002g en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr de 0.2g . Les pastilles ont été compactées sous une pression pendant 5 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 10 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée au paravent dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique.



Figure I.7 : Spectroscopie infrarouge FTIR-8400

I.13. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de base de caractérisation des matériaux cristallisés. Elle est utilisée pour révéler la nature et la structure matérielle. Les rayons X monochromatiques sont diffractés vers un échantillon cristallin. Ces rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur de la distance interatomique dans le cristal.

Selon la loi de Bragg, les rayons X diffractés par les plans cristallins interagissent de manière constructive ou destructive en fonction de l'angle de diffraction, de la longueur d'onde des rayons X et de la distance entre les plans cristallins.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \quad (\text{Eq.I.2})$$

n: l'ordre de diffraction (nombre entier)

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$)

θ : Angle de diffraction

d : la distance interréticulaire c.-à-d. la distance entre deux plans cristallographiques

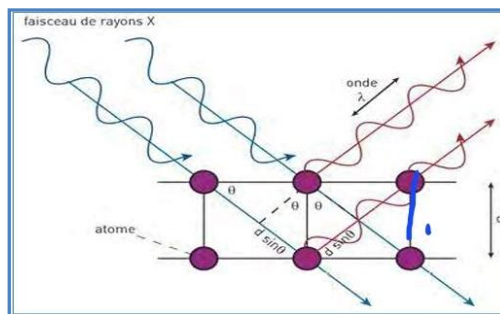


Figure I.8 : Schéma illustrant la loi de Bragg.

En mesurant l'angle et l'intensité des rayons X diffractés, on peut déterminer la structure cristalline de l'échantillon. Les pics d'intensité dans le motif de diffraction fournissent des informations sur la distance interatomique et l'arrangement atomique dans le cristal.

Etude des diagrammes de DRX sur poudre

Les analyses des échantillons par diffraction des rayons X ont été réalisées au Laboratoire de synthèse et catalyse de l'université Ibn-Khaldoun de Tiaret. Le diffractomètre utilisé est Rigaku MINIFLEX 600 qui délivre un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1.54056\text{\AA}$ à une vitesse de balayage de 5° min^{-1} au niveau de laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret

La préparation de l'échantillon est déterminante pour obtenir des résultats de diffraction précis. Pour ce faire, la poudre est déposée sur un porte-échantillon. Il peut être utile d'arasée la poudre et s'assurer que l'échantillon est uniformément réparti sur le support.



Figure I.9 : Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

Partie D:Photocatalyse hétérogène

I.14.Photocatalyse

Le mot photocatalyse est composé de deux parties :

-Le préfixe « photo » signifie lumière

-La « catalyse » est le substance appelée catalyseur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique .La photocatalyse est un processus chimique dans lequel la lumière est utilisée pour déclencher des réactions catalytiques sur une surface, souvent un matériau semi-conducteur comme le dioxyde de titane, appelé aussi catalyseur.

Les photocatalyseurs sont classés en deux catégories : homogènes et hétérogène.[35-36]

I.14.1Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation de catalyseurs, généralement des matériaux semi-conducteurs, qui réagissent avec la lumière pour déclencher des réactions chimiques. Lorsqu'un matériau photocatalytique est exposé à la lumière, il crée des paires d'électrons et de trous dans sa structure. (Le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction,quittant un trou dans la bande de valence).

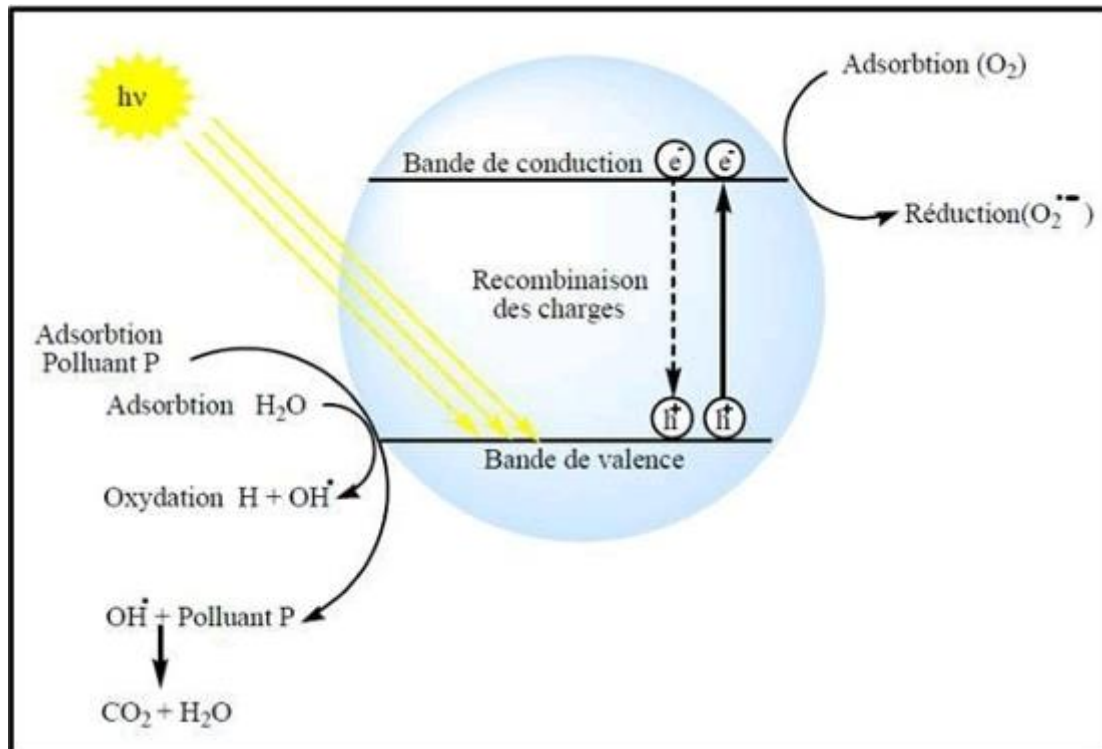


Figure I.10 : principe de la photocatalyse

I.14.2. Paramètres influençant la réaction photocatalytique

-La concentration de catalyseur : Une concentration optimale de catalyseur peut maximiser l'utilisation de la lumière incidente et la génération de paires électron-trou, améliorant ainsi l'efficacité de la réaction.

-Le pH et la concentration des réactifs : Le pH de la solution réactionnelle ainsi que la concentration des réactifs peuvent affecter la cinétique de la réaction et donc l'efficacité globale de la photocatalyse

-La température : La température de la réaction peut influencer la vitesse et la sélectivité des réactions photocatalytiques.

-La durée d'irradiation : La durée pendant laquelle le catalyseur est exposé à la lumière peut influencer la quantité de paires électron-trou générées et par conséquent l'efficacité de la réaction.

-L'intensité lumineuse: La qualité, l'intensité et la longueur d'onde de la lumière peuvent avoir un impact significatif sur l'efficacité de la réaction

-La composition du catalyseur : Les propriétés du matériau semi-conducteur utilisé comme catalyseur, telles que sa bande interdite, son potentiel redox et sa structure cristalline.

-La taille et la forme des particules du catalyseur : La taille et la forme des particules du catalyseur peuvent affecter sa surface spécifique et ses propriétés catalytiques, ce qui peut à son tour influencer l'efficacité de la réaction.

-La présence d'oxygène : L'oxygène peut agir comme un accepteur d'électrons dans la réaction photocatalytique, ce qui peut influencer les produits de réaction et la cinétique de la réaction

I.14.3. Application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est largement utilisée dans divers domaines tels que :

Dépollution de l'air et de l'eau : Les catalyseurs photocatalytiques peuvent décomposer les polluants organiques et inorganiques présents dans l'air et l'eau sous l'action de la lumière solaire ou artificielle.

Autonettoyant de surfaces : Les revêtements photocatalytiques sont utilisés pour rendre les surfaces autonettoyantes en dégradant les contaminants organiques grâce à la lumière.

Production d'hydrogène : La photocatalyse peut être utilisée pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène, offrant ainsi une voie propre et renouvelable pour la production d'hydrogène.

Synthèse organique : La photocatalyse hétérogène peut être utilisée comme méthode de synthèse dans la chimie organique pour des réactions spécifiques, offrant des avantages tels que des conditions douces et une sélectivité accrue.

Applications médicales : La photocatalyse est étudiée pour son potentiel dans la stérilisation de l'eau et des surfaces, ainsi que dans la dégradation des polluants biologiques.

Références bibliographiques

- [1] Rafiq, M. A., Javed, A., Rasul, M. N., Nadeem, M., Iqbal, F., & Hussain, A. (2021). Structural, electronic, magnetic and optical properties of AB₂O₄ (A= Ge, Co and B= Ga, Co) spinel oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123794. (2021).
- [2] W.H. Bragg, The structure of the single group of crystal, *Nature*, 305-315 30 (1915) .
- [3] Quentin, A. Modifications structurales de spinelles sous irradiation (Doctoral dissertation, Université de Caen). (2010).
- [4] Djouama, M. C., Bounouala, M., Ain-Souya, A., & Ghers, M. Caractérisation et préconcentration granulométrique de la matière feldspathique d'Ain-Barbar, Algérie. In *Journal de Physique IV (Proceedings)*. EDP sciences. 124, 103-109. (2005).
- [5] Wang, Z., Downs, R. T., Pischedda, V., Shetty, R., Saxena, S. K., Zha, C. S., ... & Waskowska, A. High-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel CoFe₂O₄. *Physical Review B*, 68, 094101. (2003).
- [6] S.M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed & A.K.M. Zakaria, J. M. M. M 40–50 (2002).
- [7] H. A. Colorspin, "Optical properties of spineloxides", *Journal of Materials Science*, 3057-3074, (1990).
- [8] T. Hoshia, H. Aruga Katoria, M. Kosaka & H. Takagi, J. M. M. M, vol 310-e448-e450 (2007).
- [9] D. Guin, B. Baruwati, S.V. Manorama, A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe₂O₄ (A = Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene, *J. Mol. Catal.A:Chem.* 26331 242 (2005).
- [10] D.R. Rolison, J.W. Long, J.C. Lytle, A.E. Fischer, C.P. Rhodes, T.M. McEvoy, M.E. Bourga, A.M. Lubersa, Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev.* 226-25238 (2009).
- [11] C. Zhao, F. Ren, X. Xue, W. Zheng, X. Wang, L.Chang, A high-performance asymmetric supercapacitor based on Co(OH)₂/ graphene and activated carbon electrodes, *J. Electroanal.Chem.* 983102782 (2016).
- [12] V.T. Le, H. Kim, A. Ghosh, J. Kim, J. Chang, Q.A. Vu, D.T. Pham, J. Lee, S.W. Kim,

Y.H. Lee, Coaxial Fiber Supercapacitor Using All-Carbon Material Electrodes, ACS Nano. 594035947 7(2013).

[13] NgnintedemYonti, Cedrik. Synthèse verte de nanoparticules d'oxydes par co-précipitation en utilisant l'huile de palmiste. Prom. :Delcorte, Arnaud ; Lambi Ngolui, John

[14] Ying, S., et al., Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. Environmental Technology & Innovation, 102336.(2022).

[15] Ehsan Nazarzadeh Zare , Pooyan Makvandi , Franklin R. Tay, Recent progress in the industrial and biomedical applications of tragacanth gum: A review, 212 (2019).

[16] Sima Balaghi, Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian Astragalus,25 (2011).

[17]Alina, Hadi., Anjum, Nawab., Feroz, Alam., K., Zehra, Alginate/aloe vera films reinforced with tragacanth gum. Food Chemistry: Molecular Sciences, 100105 (2022).

[18]Mohammad, Ehsan, Gum Tragacanth (GT): A Versatile Biocompatible Material beyond Borders.. Molecules, 26061510. (2021).

[19]Mohammad, Nejatian., Soleiman, Abbasi., Fatemeh, Azarikia, Gum Tragacanth: Structure, characteristics and applications in foods.. International Journal of Biological Macromolecules, 846-860 (2020).

[20]Lin, Yung, Hsiang., Yao, Tsai, Han, Use of a gum tragacanth composition for reducing skin sagging and improving skin brightness (2020).

[21]Diako, Khodaei., Kristina, Oltrogge., Kristina, Oltrogge., Zohreh, Hamidi-Esfahani, Preparation and characterization of blended edible films manufactured using gelatin, tragacanth gum and, Persian gum. Lwt - Food Science and Technology, 108617 (2019).

[22]Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zanoni M, Kajitvichyanukul P, Krishnan-Ayer R Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. J PhotochemPhotobiol, 171–1929 (2008).

[23] Rehman S, Ullah R, Butt AM, Gohar ND Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. J Hazard Mater, 569170 (2009).

[24]Fujishima A, Rao TN, Tryk DA Titanium dioxide photocatalysis. J PhotochemPhotobiol 21 (2000).

[25]E. Casbeer, V. K. Sharma , X. Z Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferritesunder visible light: A review, Separation and Purification Technology. 1314 87(2012).

[26] C. Bai, L. Hong, Z Xiao-Chong, L. Jian-Bao, L. Wen-Di, Visible Light, Visible Light Induced Photocatalytic Activity of ZnCo₂O₄ Nanoparticles 27 (2011).



Chapitre I I

Etude expérimentale

Partie A : Biosynthèse des nanoparticules de MMn_2O_4 (M :Zn, Sr)

II.1 Introduction

Dans ce travail, les spinelles MMn_2O_4 (M :Zn, Sr) ont été biosynthétisées par une méthode sol-gel en utilisant un polymère biocompatible connu sous le nom de gomme a tragacathe (TG) (adragante) comme agent stabilisant peu coûteux pour une utilisation dans des applications photocatalytiques.

Dans cette partie, nous présentons tout d’abord les produits utilisés, la méthode de synthèse des nanoparticules des spinelles MMn_2O_4 (M :Zn, Sr). Par la suite nous présentons les résultats de caractérisation obtenus par les techniques d’analyses (DRX, FTIR, UV-Vis).

II.2. Matériel et méthodes

II.2.1. Produits utilisés

Les produits qui ont été utilisé dans la synthèse des spinelles MMn_2O_4 (M :Zn,Sr) ainsi que leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.1

Tableau II.1: Caractéristiques des produits utilisés pour la biosynthèse de MMn_2O_4 (M :Zn,Sr) .

Nom	Nitrate de zinc hexa hydrate	Nitrate de strontium	Manganèse(II) nitrate tetra hydrate	gomme tragacathe (TG)
Formule chimique	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Sr(NO_3)_2$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	
Masse molaire (g/mol)	297.47	211.63 g/mol	251.01	
Image				

II.3. Biosynthèse du spinelle MMn_2O_4 (M : Zn ,Sr)

Chapitre 2 : Etude expérimentale et résultats avec discussion

Initialement, 3,634 g (0.0122mol) de sel Zn (NO₃)₂.6H₂O et 6.124g (0.0244mol) de Mn(NO₃)₂.4H₂O ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée et agité à température ambiante pendant 20 min. Simultanément, 1 g de la gomme de tragacathe « TG » (la gomme adragante) avec de l'eau distillé est agité à 50°C pendant 100 min jusqu'à obtenir une solution claire et incolore. Le TG a été utilisé comme agent de contrôle de la taille des particules de spinelles. Ensuite, une solution de nitrate de Zinc et nitrate de Manganèse a été ajoutée goutte à goutte à la solution de TG. Afin de concentrer la solution du mélange lors de l'étape suivante, elle a été agitée à 80 ° C pendant 12 h et convertie en aérogel. Pour terminer le processus de séchage et éliminer le solvant, l'aérogel a été placé dans un four et chauffé à 180 ° C pendant 2 h. Le résultat de ce processus était un gel séché qui faisait office de précurseur de catalyseur, qui a été calciné à des températures de 300, 400, 500 et 600 ° C pendant 2 h, pour obtenir la poudre de couleur noire des nanoparticules de ZnMn₂O₄. Le même protocole a été adopté pour la biosynthèse de SrMn₂O₄ avec 1,571 g de sel Sr (NO₃)₂ et 4.713g de Mn(NO₃)₂.4H₂O comme il est montré sur la figure II.1.

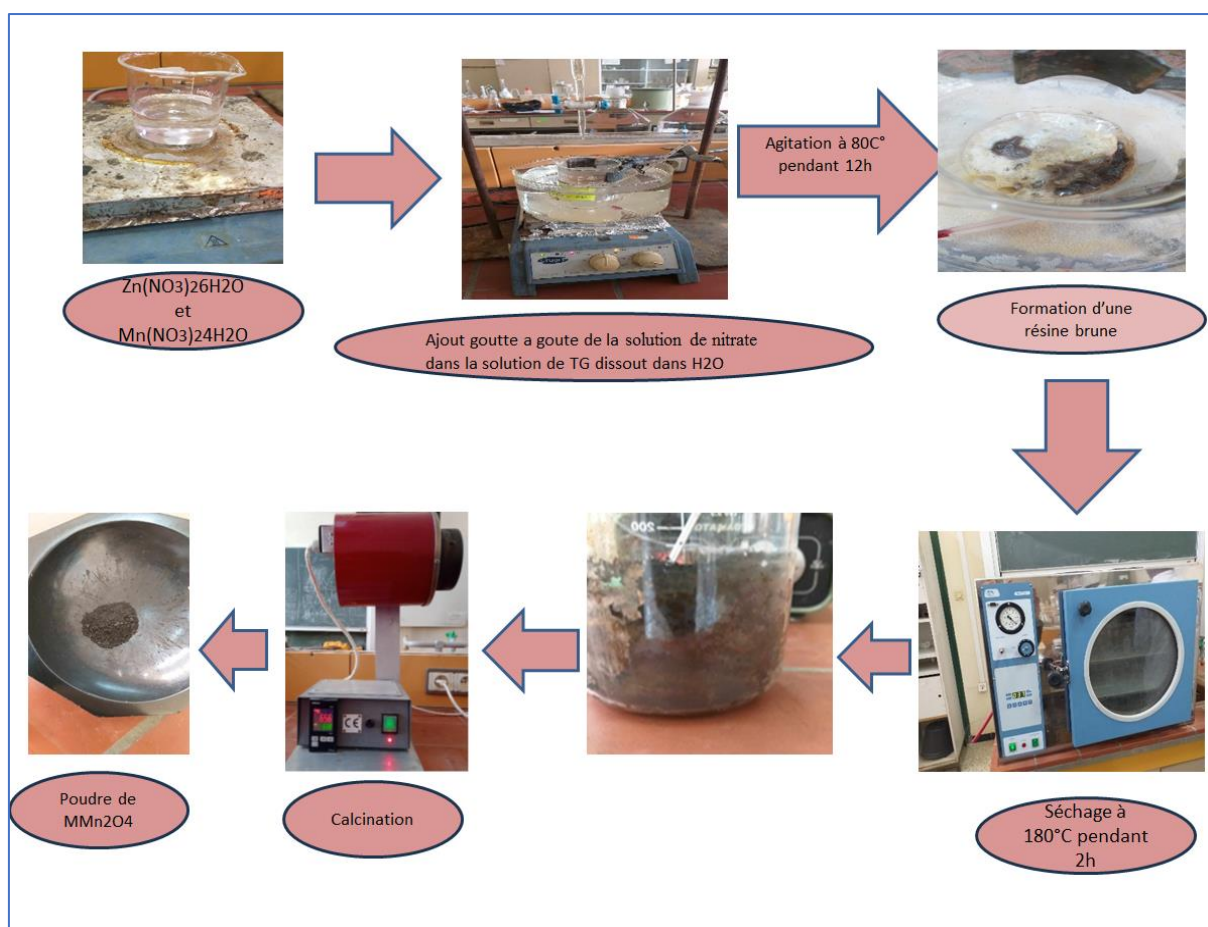


Schéma II.1. Protocole de synthèse MMn₂O₄ M :(Zn, Sr).

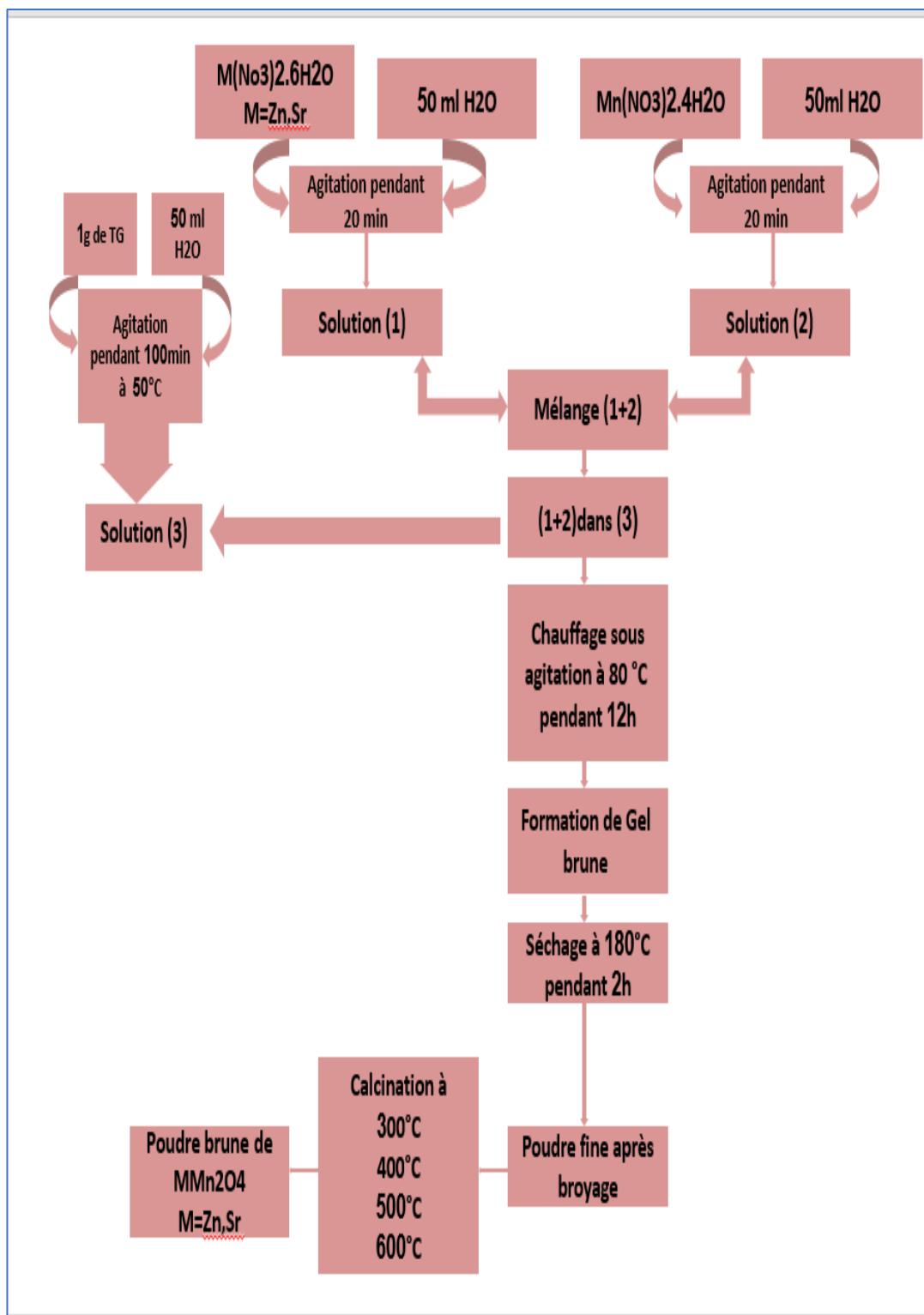


Figure II.1: Organigramme de biosynthèse de nanocomposites MMn₂O₄ (M=Zn, Sr)

II.4. Caractérisation des nanoparticules MMn_2O_4

II.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

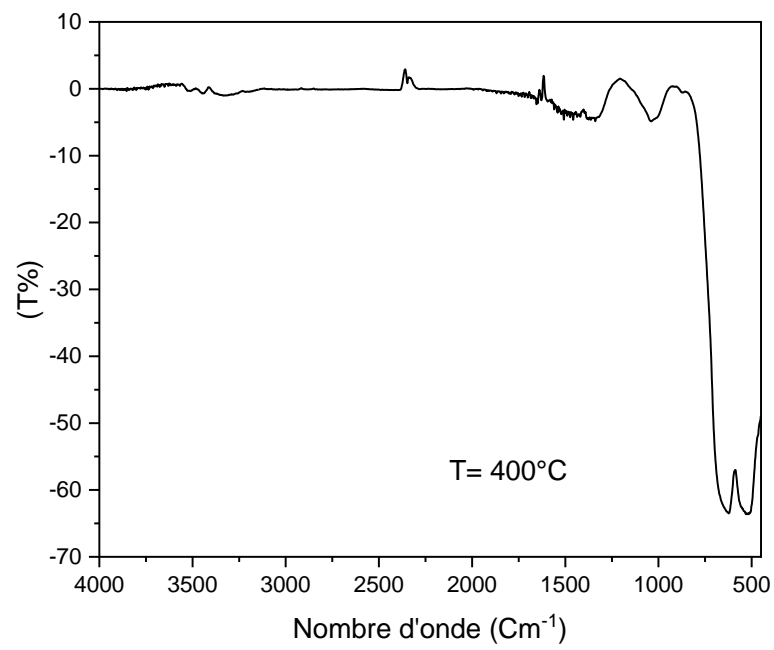
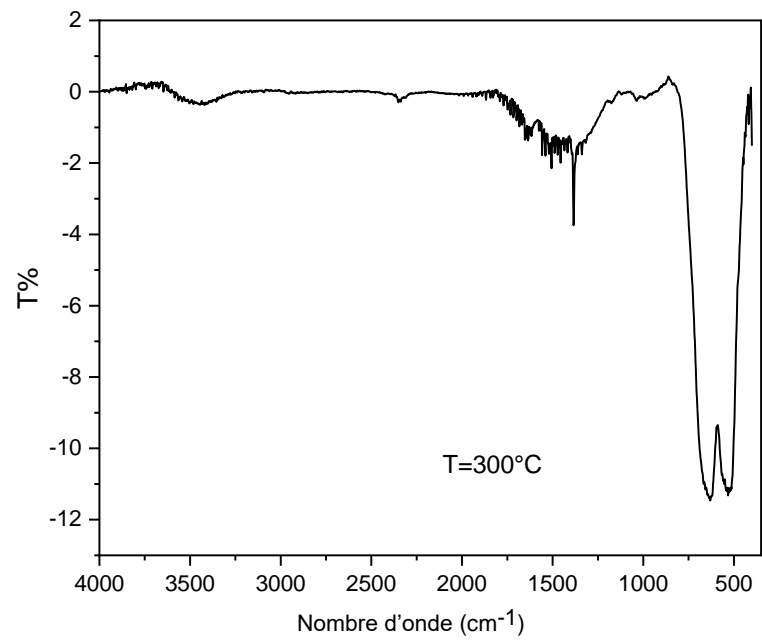
Les spectres infrarouges relatives aux oxydes synthétisés ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU, installé au niveau du laboratoire de recherche de Génie Physique. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (0.002 g de l'échantillon pour 0.2 g de KBr).

Dans les spectres FTIR des spinelles (figure II.2 et II.3) existent deux principaux pics d'absorption caractéristiques, qui sont liés à des vibrations intrinsèques des liaisons oxygène avec des cations métalliques sur les sites A et B du spinelle [1] d'après Roya et coll [2] les deux principales bandes caractéristiques observées vers 400 et 600 cm^{-1} dans le spectre FTIR correspondent aux modes vibrationnels des groupes octaédriques $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-}$ et tétraédriques $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-}$, respectivement

Un pic est présenté autour de 520 cm^{-1} (figure II.2 et II.3) qui est lié à la vibration du groupe fonctionnel Mn-O pour la coordination tétraédrique des ions MnO_2 et des bandes vers 625 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de M-O du spinelle MMn_2O_4 . (Zn, Sr). L'apparition de ces deux bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre FTIR des nanostructures confirme leur structure spinelle monophasée. On remarque que ces deux pics ne sont pas assez grands dans le cas du spinelle SrMn_2O_4 (figure II.3) contrairement au cas de ZnMn_2O_4 (figure II.2). Cela pourrait être dû à la taille des cations et de leur compatibilité avec la structure du spinelle. Les ions Zn^{2+} et Mn^{3+} ont des tailles similaires, renforçant leurs substitutions dans le réseau spinelle, favorisant la formation de ZnMn_2O_4 . En revanche, Sr^{2+} et Mn^{3+} présentent des écarts de taille plus importants, ce qui gêne la substitution et rend SrMn_2O_4 moins favorable.

La large bande d'absorption apparue entre 3000 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} (figure II.2 et II.3) correspond à la vibration d'étirement du groupe O-H provenant des molécules H_2O physiquement adsorbées à la surface du matériau.

Dans les spectres FTIR des spinelles SrMn_2O_4 qui a été calciné à la température 600°C (figure II.3) le pic observé à 1460 cm^{-1} est attribué aux carbonates CO_3^{2-} espèces libres [3].



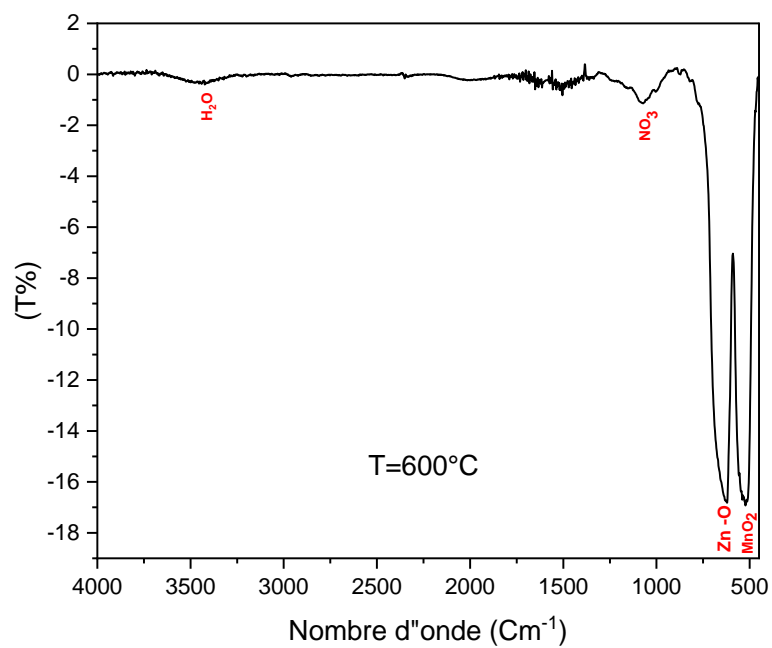
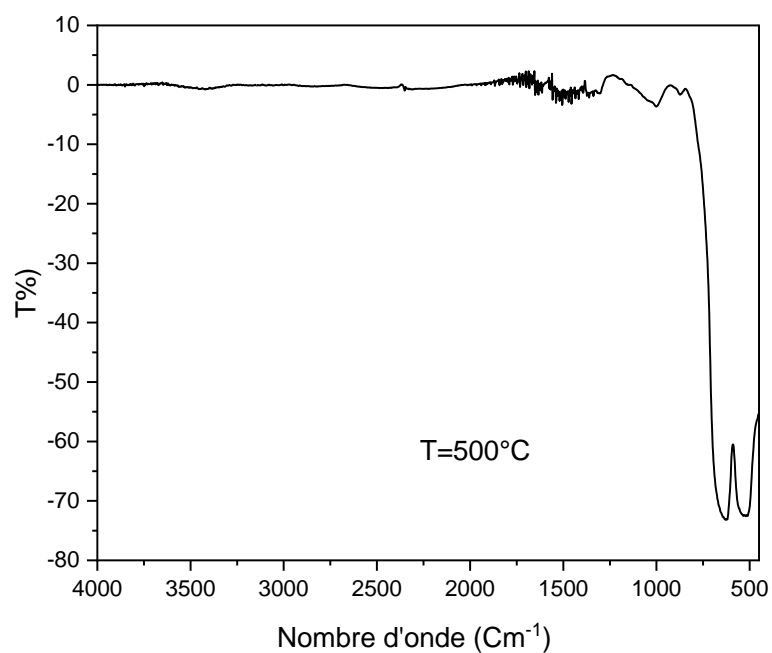


Figure II.2 : FTIR des composés ZnMn_2O_4 Calciné a différente température biosynthésé

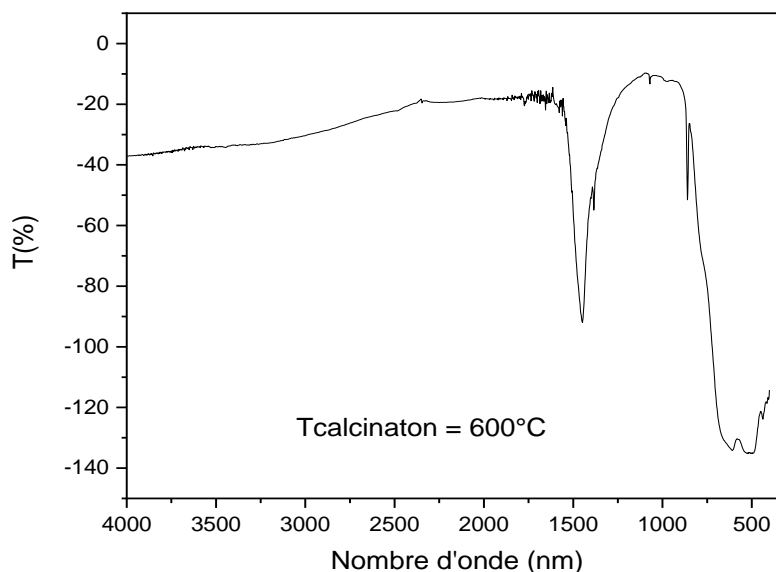


Figure II.3: Spectres d'absorption FTIR du spinelle SrMn_2O_4

II.4.2. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases cristallines des différents échantillons synthétisés et calcinés pendant 2 heures par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation $\text{Cu.K}\alpha$ ($\lambda=1.5406$) à une vitesse de balayage de 5° min^{-1} au niveau de laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret

Les diagrammes DRX de la poudre de ZnMn_2O_4 sont représentés dans les figures ci-dessous. Dans les diagrammes XRD de ZnMn_2O_4 , on a trouvé que les pics correspondent bien aux données des de la carte **JCPDS n° 01-077-0470** en utilisant le logiciel X'Pert High Score plus. Les pics de réflexion ont été observés aux valeurs de 2θ de 18.13° , 29.20° , 32.87° , 36.34° , 44.72° , 51.93° , 54.42° , 60.74° , 65.18° , 70.62° , 74.88° Correspondent aux plans (101), (112), (103), (211), (220) (105), (312), (224), (400), (305), (413).

Dans les diagrammes XRD de SMn_2O_4 , on a trouvé que les pics correspondent aux données des de la carte **JCPDS n° 00-024-1221** et la carte **JCPDS n° 00-081-0966** en utilisant le logiciel X'Pert High Score plus. Les pics de réflexion ont été observés aux valeurs de 2θ de 32.639° , 35.972° , 43.98° , 45.56° , 60.06° Correspondent aux plans (005), (112), (106) (007), (009). La différence de la structure spinelle ZnMn_2O_4 et SrMn_2O_4 réside dans la composition des cations. ZnMn_2O_4 a Zn^{2+} occupant des sites tétraédriques et Mn^{3+} dans des

Chapitre 2 : Etude expérimentale et résultats avec discussion

sites octaédriques, cette répartition des cations est favorisée par la compatibilité de la taille entre Zn^{2+} et Mn^{3+} permettant une meilleure stabilité de la structure spinelle. En revanche dans $SrMn_2O_4$ le cation Sr^{2+} occupe les sites tétraédriques et Mn^{3+} octaédriques. Cependant, la différence de taille importante entre Sr^{2+} et Mn^{3+} rend cette substitution moins favorable, rendant la formation $SrMn_2O_4$ plus difficile que celle de $ZnMn_2O_4$.

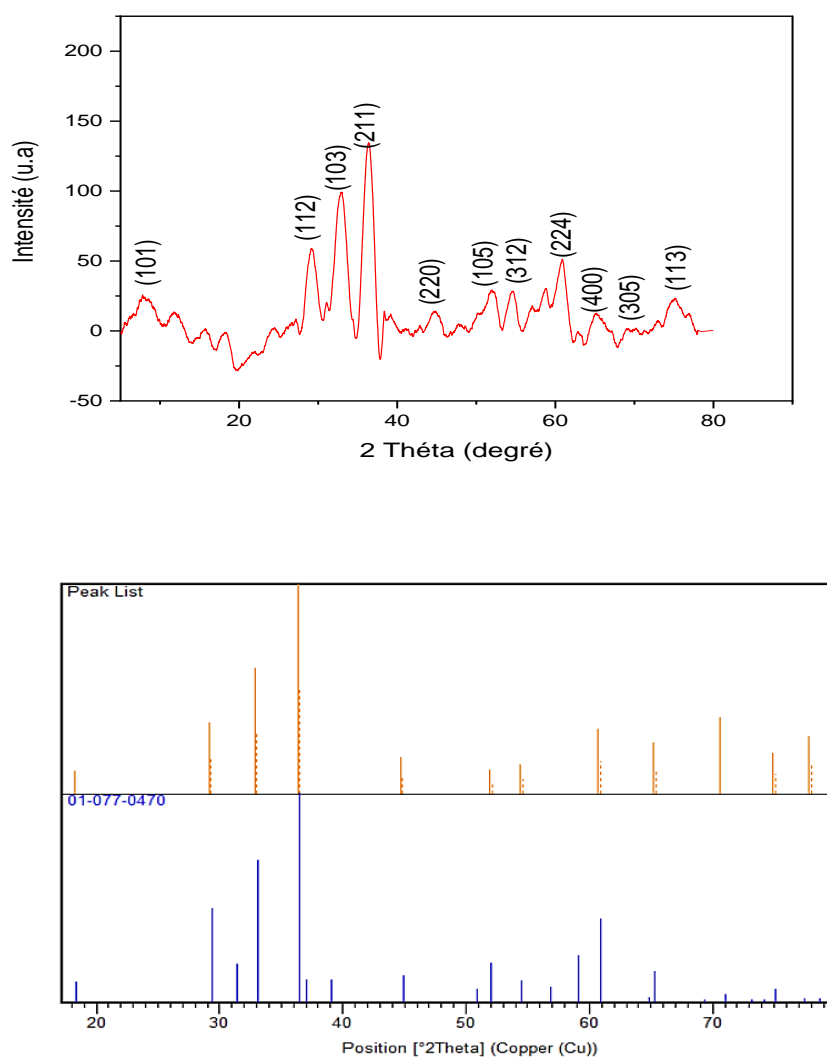


Figure II.4: Spectre DRX de nanocomposite $ZnMn_2O_4$ calciné à $600^\circ C$

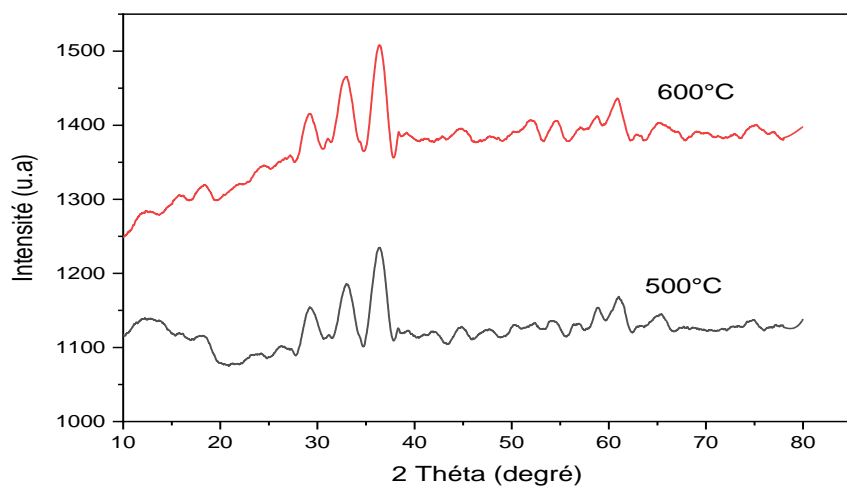


Figure II.5: Spectre DRX de nanocomposite $ZnMn_2O_4$ calciné à 600°C et à 500°C.

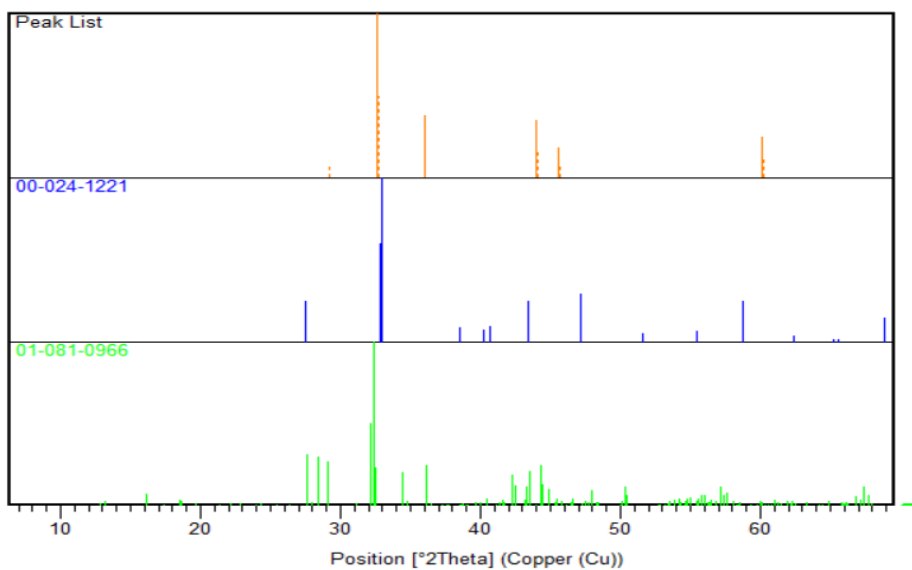
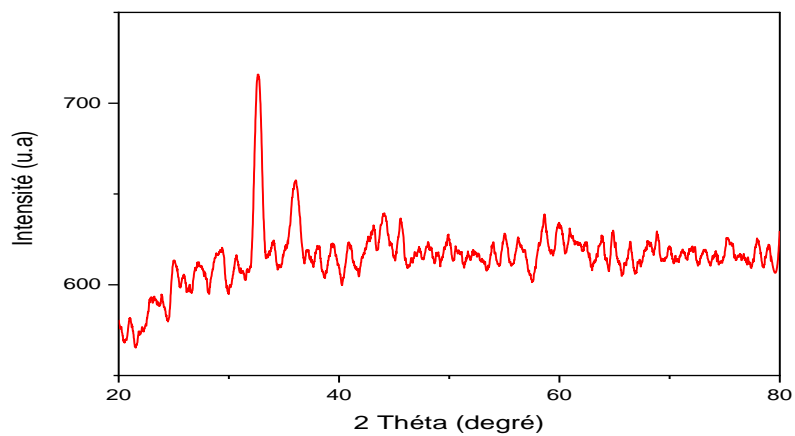


Figure II.6: Spectre DRX de nanocomposite $SrMn_2O_4$ calciné à 600°C

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites des grains des spinelles synthétisés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer appliquée à la raie de diffraction la plus intense [4] :

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq.II.1})$$

$K=0.9$

$\lambda = 1.548 \text{ \AA}$

β est la largeur à mi-hauteur

θ : l'angle de diffraction.

Tableau II.2: la taille moyenne des cristallites de MMn_2O_4

Echantillon	Taille des crstallitesD (nm)	Taille des cristallites D_{moy} (nm)
ZnMn_2O_4	$T_{\text{calcinaton}} = 500^\circ\text{C}$	13.945
ZnMn_2O_4	$T_{\text{calcinaton}} = 600^\circ\text{C}$	17.705
SrMn_2O_4	$T_{\text{calcinaton}} = 600^\circ\text{C}$	15.2

II.4.3. Détermination du gap optique de MMn_2O_4 (M=Zn, Sr)

Le gap optique est une grandeur physique défini comme la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, il peut être obtenu à partir du spectre de transmission et en se basant sur la relation de Tauc.

L'énergie de la bande interdite a été mesurée à l'aide d'une technique de réflectance en appliquant la théorie de Tauc [5]

Pour obtenir la valeur de E_g , nous utilisons la relation de Tauc :

$$\alpha h\nu = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Où : α_0 est une constante,

E_g est l'énergie de gap et α est le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha = 2.303 A/d \quad (\text{Eq.II.3})$$

Où : (d) est l'épaisseur de l'échantillon (de notre cas d de la cuve est : 1 cm)

(A) est l'absorbance

($h\nu$) est l'énergie du photon d'ou :

$$h\nu \text{ (eV)} = 1240 / (\lambda) \quad \text{(Eq.II.4)}$$

λ : Longueur d'onde incidente (nm)

On trace un graphe de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $(h\nu)$ (Figures II.7 et I.8 les courbes de Tauc) on obtient une ligne droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite (le gap optique du semi-conducteur). Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en extrapolant la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu) = 0$ ont montré que la bande interdite du ZnMn_2O_4 biosynthétisé est de 1,45 Ev et du SrMn_2O_4 est de 1.34 eV. Nos résultats sont proches a ceux qui ont été trouvé pour des nanoparticules de ZnMn_2O_4 synthétisées par la méthode hydrothermale et qui ont montré un gap d'énergie de 1.54eV [6].

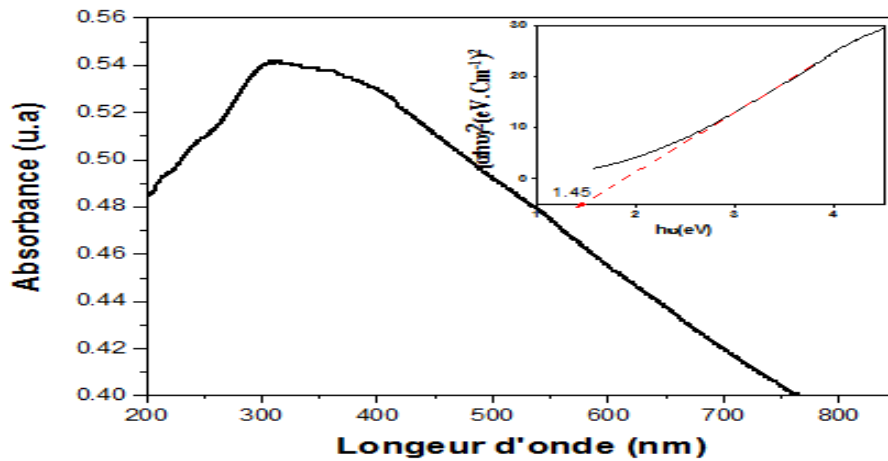


Figure II.7 : Courbes de Tauc des NPs ZnMn_2O_4

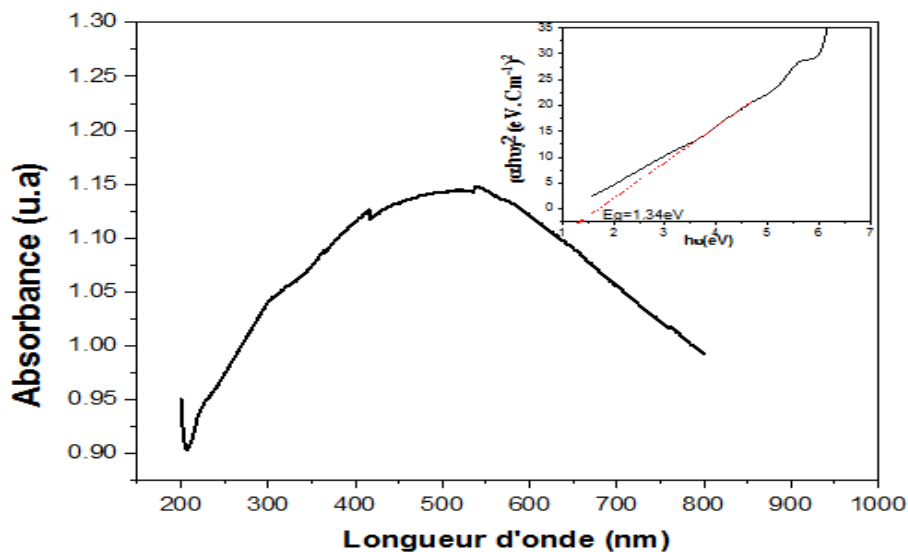


Figure II.8 : Courbes de Tauc des NPs SrMn_2O_4

Partie B : Etude des propriétés Photocatalytiques

II.5. Etude de propriétés Photocatalytiques

II.5.1. Description du réacteur de la photodégradation

Le réacteur de photodégradation est composé d'un récipient de 1L contenant la solution colorée ainsi qu'une quantité prédéfinie du photocatalyseur. Une lampe comme source d'irradiation visible (160W) est placée au-dessus du récipient au centre. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique. Le réacteur est muni d'un système de refroidissement comme montre la figure II.8



Figure II.10: Montage de la dégradation de RC

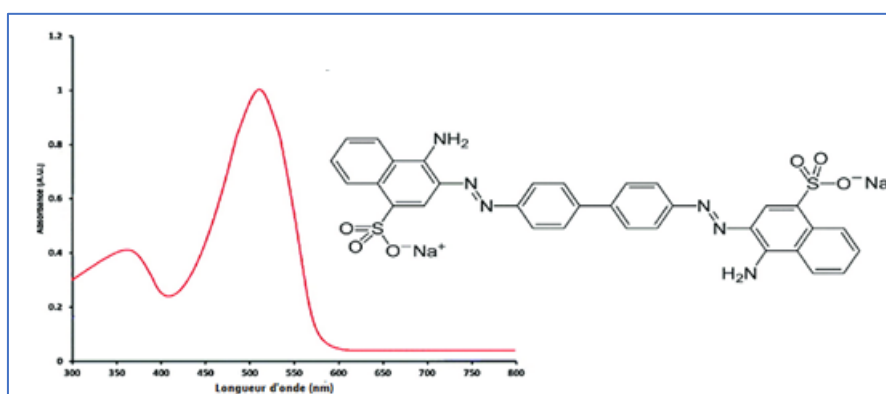


Figure II.11 : Spectre d'absorption du colorant RC [7]

II.5.2. Colorant rouge de congo

Le modèle polluant, qui a été utilisé est le rouge de congo qui un colorant organique toxique. Les propriétés physico-chimiques du RC sont rassemblées dans le tableau II.4



Figure II.12 : Verre de l'acide Orange10 (Orange G)4

Tableau II.3: Propriétés du rouge de congo (RC).

Nom	Rouge de Congo
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
Masse molaire (g/mol)	696,7 g mol ⁻¹ .
λ max	496nm
T° de fusion	>360°C
Solubilité	25 g·L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C

II.5.2.1. Protocole expérimental de la photocatalyse

Dans une fiole on dissout une masse $m= 7\text{mg}$ de RC dans 500ml d'eau distillée à la température ambiante, l'agitation se fait à l'obscurité pendant 24h. La solution mère été conserve de la lumière au cours de tout notre étude. La solution de rouge de congo (RC) à concentration bien définie en pH fixe est préparée la réaction se déroule à une température ambiante. On laisse le mélange sous l'agitation à l'obscurité pendant 30 min pour atteindre l'équilibre d'absorption/désorption ensuite en effectue un prélèvement. On allume la lampe pour initier le processus de photodégradation au cours de la réaction, des prélèvements s'effectuent à chaque 30 min. Après, on fait une centrifugation pour éliminer les particules solides des spinelles. À la fin, on mesure l'absorbance de RC à une longueur d'onde de 498 nm (figure II.11) la durée de l'expérience est de 180 min.

Nous avons étudié la dégradation de rouge de congo (RC) par les spinelles ZMn_2O_4 , la présence d'une source de lumière, tout en évaluant l'influence des facteurs suivants sur la photodégradation du RC:

- Effet de concentration de colorant.
- Effet de la quantité (concentration) de catalyseur.

L'étude de l'activité photocatalytique des poudres d'oxydes sur le rouge de congo (RC) a été réalisée grâce à l'analyse des solutions aqueuses avant et après expérimentations à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Les figures II.13, II.15, II.16, II.17 montrent la variation temporelle des spectres d'absorbances *UV-visible* du colorant, RC sous irradiation visible. On remarque que l'intensité des pics d'absorptions du colorant à 496nm a diminué progressivement avec l'allongement du temps, indiquant une considérable dégradation du colorant notamment avec les spinelles selon le type de spinelle.

Le taux de la dégradation est calculé par la relation suivante :

$$D(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq.II.6})$$

A_0 : l'absorbance maximale qui correspond au temps zéro.

A_t : l'absorbance maximale qui correspond aux différents temps d'irradiation.

II.5.3. Effet du temps sur la dégradation du rouge Congo

Le spectre UV-Vis du rouge Congo a été pris en compte pour suivre le processus de dégradation en présence de NPs $ZnMn_2O_4$ comme photocatalyseur à différents intervalles de temps sous l'irradiation visible. De toute évidence, le pic d'absorption maximal du rouge Congo se situe à 496nm, avec une diminution évidente de l'intensité avec l'augmentation du temps d'irradiation (Figure II.13). Environ 62,41 % du rouge Congo est dégradé en 210 min pendant la photocatalyse du RC par $ZnMn_2O_4$ avec $m_{RC}=14\text{mg L}^{-1}$, $m_{ZnMn_2O_4}= .1\text{g/l}$. Cette preuve illustre un résultat important selon lequel les NPs de $ZnMn_2O_4$ ont une activité photocatalytique à la lumière visible dans la dégradation du colorant rouge Congo. L'effet de la photocatalyse du RC par $SrMn_2O_4$ n'a pas été remarqué (Figure II.15) cela pourrait être dû au spinelle qui n'est pas bien formé selon le spectre IR (figure II.3).

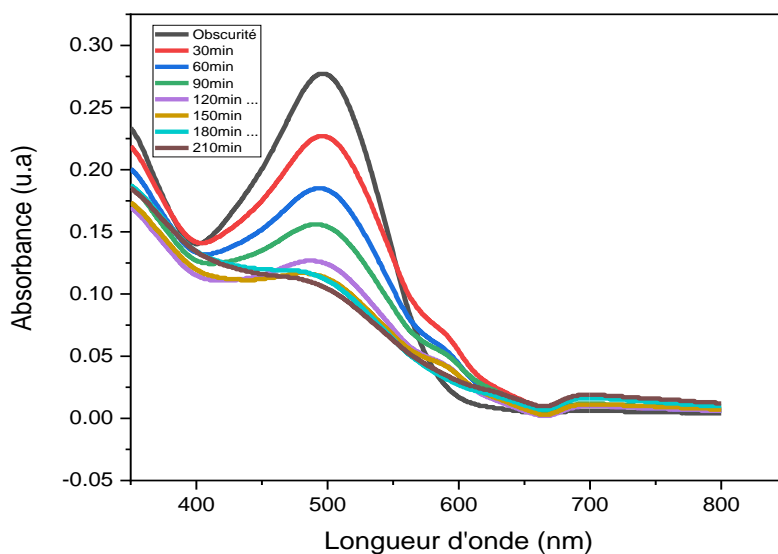


Figure II.13 : Dégradation photocatalytique du RC par $ZnMn_2O_4$ biosynthétisé

$$m_{RC}=14mgL^{-1}, m_{ZnMn_2O_4}= .1g/l$$

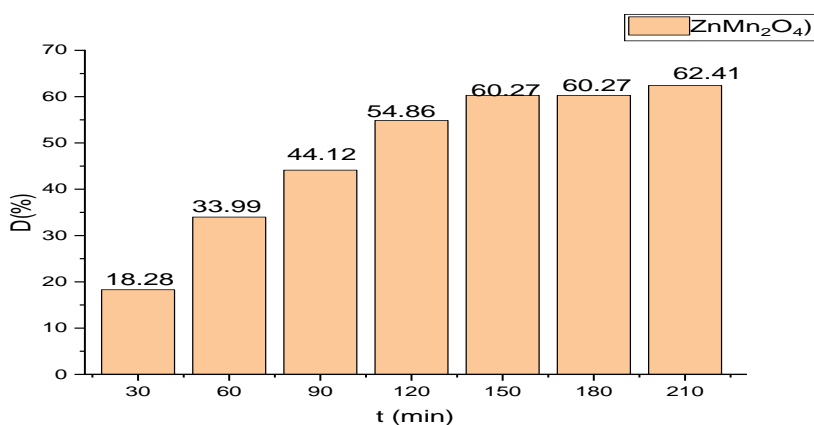


Figure II.14 : Taux de dégradation du RC en fonction du temps d'irradiation par

$$ZnMn_2O_4 m_{RC}=14mgL^{-1}, m_{ZnMn_2O_4}= .1g/l$$

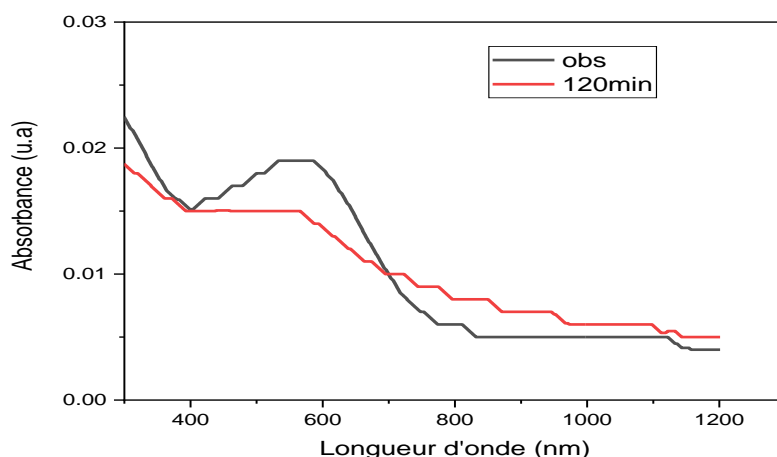


Figure II.15 : Dégradation photocatalytique du RC par SrMn₂O₄ biosynthétisé
 $m_{RC}=7\text{mgL}^{-1}$, $m_{SrMn_2O_4}= .1\text{g/l}$

II.5.4. Effet de la concentration de RC sur la dégradation du rouge Congo

L'effet de la concentration de RC sur la dégradation photocatalytique du colorant a été étudiée en faisant varier la concentration de RC, avec une masse de ZnMn₂O₄ fixe de 1g.L⁻¹. Les résultats sont présentés sur les figure (II.16 et II.17). Environ 82 % du rouge Congo est dégradé en 30 min pour pendant la photocatalyse du RC par ZnMn₂O₄ (figure II.16), cette preuve illustre un résultat important selon lequel les NPs de ZnMn₂O₄ ont une activité photocatalytique particulière à la lumière visible dans la dégradation du colorant rouge Congo. Le degré de dégradation du RC a diminué avec l'augmentation de la concentration du RC 44% (figure II.18)

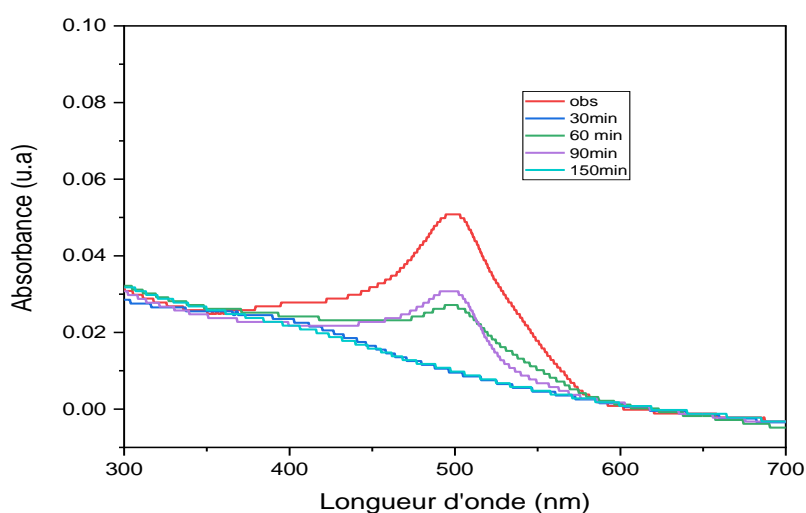


Figure II.16 : Dégradation photocatalytique du RC par ZnMn₂O₄ $m_{RC}=7\text{mg L}^{-1}$,
 $m_{ZnMn_2O_4}= 1\text{g L}^{-1}$

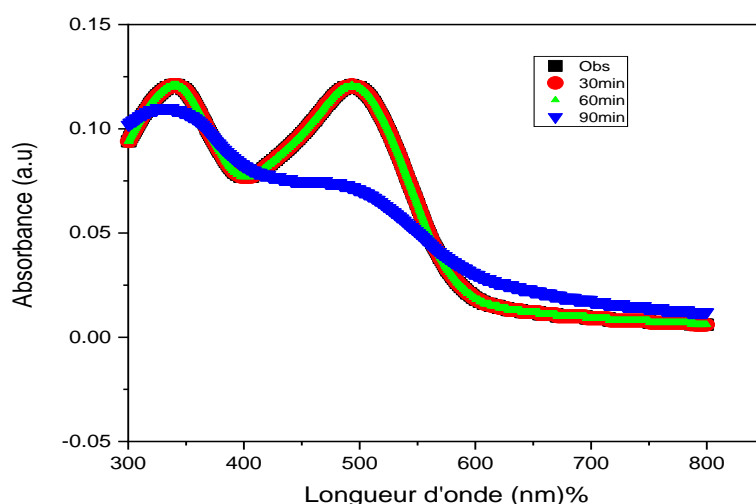


Figure II.17 : Dégradation photocatalytique du RC par ZnMn₂O₄ $m_{RC}=14\text{mg L}^{-1}$,
 $m_{ZnMn_2O_4}= .0.062 \text{ g L}^{-1}$

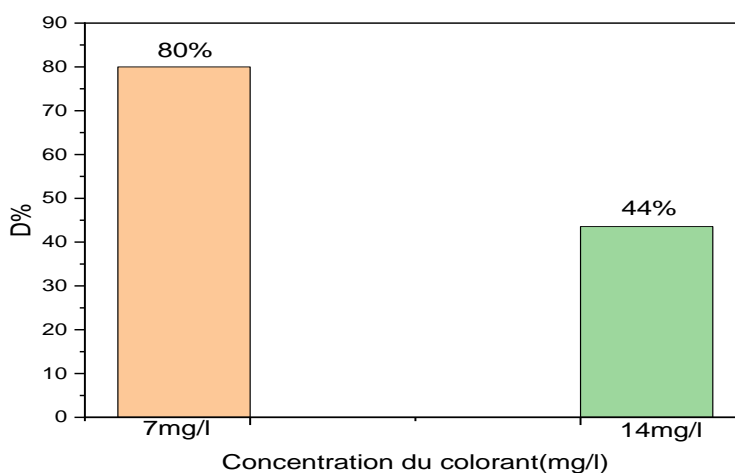


Figure II.18: Taux de dégradation du RC du a l'influence de la masse de catalyseur ZnMn₂O₄ sur la photodégradation de RC. $m_{ZnMn_2O_4}=1\text{g L}^{-1}$, , pH= 5.5, T ambiant, 30min sous la lumière).

II.5.5. Effet de la quantité du catalyseur sur la dégradation du rouge Congo

La figure II.19, montre l'effet la masse de catalyseur ZnMn₂O₄ sur la photodégradation de RC un taux de dégradation de 62.41% est trouvé pour une masse de ZnMn₂O₄ de 1g. En diminuant la masse du catalyseur le taux a diminué jusqu'à 44%.

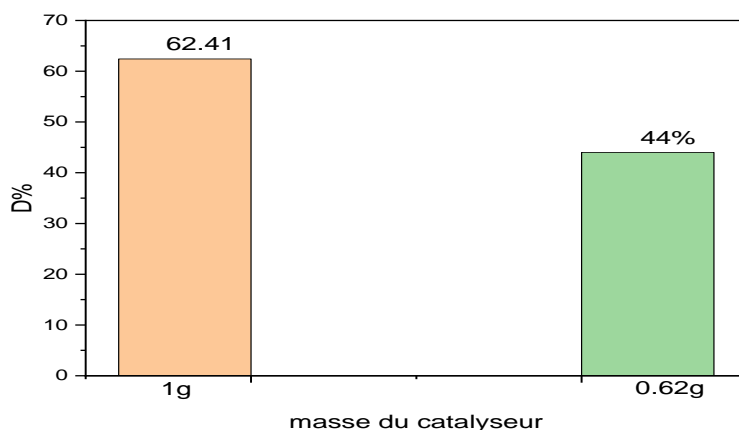


Figure II.19: Taux de dégradation du RC du a l'influence de la masse de catalyseur ZMn_2O_4 sur la photodégradation de RC. ($[RC] = 140mg.L^{-1}$, , pH= 5.5, T ambient, 210min sous la lumière).

Tableau II.4 : Comparaison de la photodégradation du rouge Congo avec les deux spinelles biosynthétisés

spinelle	Méthode de synthèse	Concentration du coloron (mg/l)	Temps irradiation (min)	Masse du spinelle	Taux de dégradation
ZnMn ₂ O ₄	Biosynthèse	14mg/L	210	1g/L	62.42%
ZnMn ₂ O ₄	Biosynthèse	7mg/L	30	1g/L	80%
SrMn ₂ O ₄	Biosynthétisé	7mg/L	210	1g/L	0%

II.5.7. Conclusion

L'évaluation de l'activité photocatalytique des spinelles qui ont été biosynthétisé pour dégrader le rouge de congo sous l'irradiation visible, a montré l'efficacité du photocatalyseur $ZnMn_2O_4$ contrairement au $SrMn_2O_4$.

Références bibliographiques

- [1] M. Abbas, B. Parvatheeswara Rao, S.M. Naga, M. Takahashi, C. Kim., Synthesis of high magnetization hydrophilic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles in single reaction- surfactantless polyol process *Ceramics International* 39 7605–7611, (2013).
- [2] A. Roya, M. Ghoshb, Study on charge storage mechanism in working electrodes fabricated by solgel derived spinel NiMn_2O_4 nanoparticles for supercapacitor application, *Applied Surface Science* 463, 513–525, (2019).
- [3] M.T. Dieng, B.D. Ngom, P.D. Tall , M. Maaza, Biosynthesis of $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ from *Arachis Hypogaea* Shell (Peanut Shell) and Its Conversion to ZnO Nanoparticles *American Journal of Nanomaterials*, Vol. 7, No. 1, 1-9, (2019).
- [4] G. Bergeret, P. Gallezot, in : G. Ertl, H. Knozinger and J.Weitkamp(eds), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Wiley-VCH, Weinheim, p. 439 (1997).
- [5] Nouri J., Khoshravesh T., Khanahmadzadeh S., ET AL.: ‘Synthesis, characterization and optical band gap of lithium cathode materials: $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$ and LiMn_2O_4 nanoparticles’, *Int. J. Nano Dimens.*, 7, pp. 15–24, (2016).
- [6]S.Vijaya Lakshmi1 , S. Pauline, structural, morpological and optical Properties of Hetarolite- ZnMn_2O_4 Nano Particle by Hydrothermal Method, *Int. J. of Science and Research (IJSR)*, 4, pp. 14–18, (2014).



Conclusion
Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif est synthétisé des spinelles MMn_2O_4 ($M=Zn, Sr$) par voie verte et l'application de ces derniers dans les tests photocatalytiques de dégradation et d'élimination des colorants notamment le rouge de Congo.

La biosynthèse des spinelles MMn_2O_4 ($M=Zn, Sr$) a été effectuée par procédé sol-gel, en utilisant la gomme tragacathe (TG), ensuite les oxydes $ZnMn_2O_4$ et $SrMn_2O_4$ ont été caractérisés par de multiples techniques telles que : DRX, IR, UV-Vis.

Les résultats d'analyse par la spectroscopie infrarouge ont montré

L'apparition de deux principales bandes d'absorption caractéristiques des spinelles principales bandes caractéristiques observées vers 400 et 600 cm^{-1} . Un pic est présenté autour de 520 cm^{-1} qui caractérise le groupe fonctionnel Mn-O pour la coordination tétraédrique des ions MnO_2 et seconde bande vers 625 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'allongement de M-O du spinelle MMn_2O_4 . (Zn, Sr). Donc ces résultats montrent que les deux spinelles sont synthétisés avec succès notamment le $ZnMn_2O_4$.

Les caractérisations par DRX ont permis d'observer que la formation de phase de $ZnMn_2O_4$ ou les pics correspondent bien aux données de la carte JCPDS n° 01-077-0470 caractéristique du Système cristallin tétragonal. La taille moyenne de cristallite de 17.70 nm pour les NPs $ZnMn_2O_4$ et 15.2 nm pour les NPs $SrMn_2O_4$. La différence de taille importante entre Sr^{2+} et Mn^{3+} rend cette substitution moins favorable, rendant la formation $SrMn_2O_4$ plus difficile que celle de $ZnMn_2O_4$.

Le gap optique des spinelles $ZnMn_2O_4$ et $SrMn_2O_4$ correspondent à 1.45 eV et 1.34 eV respectivement sont proches à ceux qui ont été obtenues pour des NPs de $ZnMn_2O_4$ synthétisées par la méthode hydrothermale.

Par ailleurs, l'application des spinelles synthétisés nous a permis de voir que le taux de dégradation du rouge de Congo est considérable avec le spinelle $ZnMn_2O_4$ en contrepartie le $SrMn_2O_4$ n'a montré aucun effet photocatalytique en vers le même colorant. Environ 82 % du rouge Congo s'est dégradé en 30 min pendant la photocatalyse pour des quantités de RC de 7 mg L^{-1} et de $ZnMn_2O_4$ qui est de 1 g L^{-1} sous l'irradiation visible.

La conséquence obtenue indique que ce photocatalyseur ZnMn_2O_4 peut être utilisé pour purifier l'eau de diverses industries.

Comme perspective, ces matériaux peuvent être utilisés pour l'application en activité anti bactérienne ou bien pour la formation d'une électrode ZnMn_2O_4 ou SrMn_2O_4 dans LiOH et testé sa capacité spécifique pour l'application dans batteries rechargeables.

ANNEXE

Reference code: 01-077-0470
Compound name: Zinc Manganese Oxide
ICSD name: Zinc Manganese Oxide
Empirical formula: Mn_2O_4Zn
Chemical formula: $ZnMn_2O_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/amd
Space group number: 141

a (Å): 5.7200
b (Å): 5.7200
c (Å): 9.2400
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 5.26
Volume of cell (10⁶ pm³): 302.32
Z: 4.00

RIR: 3.15

Subfiles and Quality

Subfiles: Corrosion
Inorganic
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 039196
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 039196

Calculated Pattern Original Remarks: REM J Cell constants not printed in text were supplied by th
Calculated Pattern Original Remarks: REM authors.
Calculated Pattern Original Remarks: REM J Line broadening due to small crystal size was
observed
Temperature Factor: ITF.

References

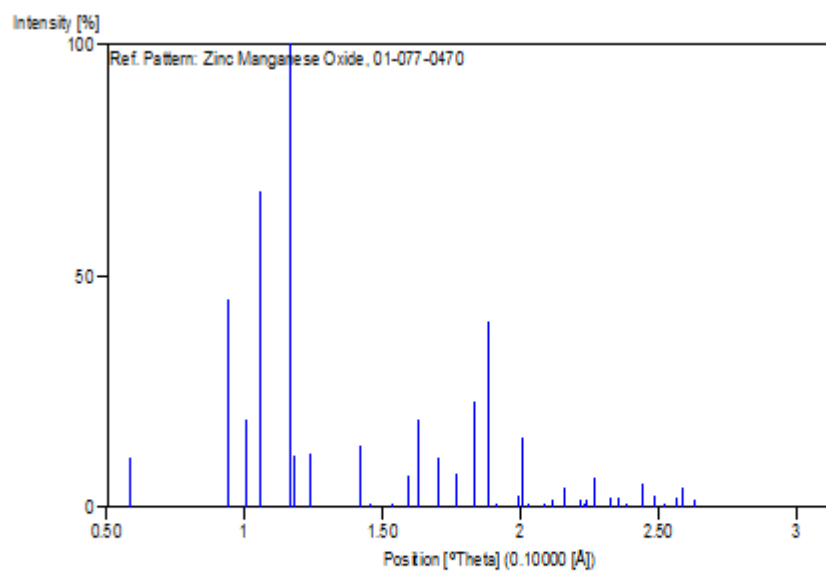
Primary reference:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure:

Yamamoto, N., Kawano, S., Achiwa, N., Higashi, S., *Funtai oyobi Funmatsu Yakin*, **30**, 48, (1983)

Stick Pattern



Résumé

Les oxydes $ZnMn_2O_4$ et $SrMn_2O_4$ de type spinelles ont été biosynthétisés par la méthode sol-gel en utilisant la gomme tragacathe (TG) et appliqué en photocatalyse pour la dégradation de rouge de congo. Les résultats de spectroscopies Infrarouge et la diffraction des rayons X montrent que les deux spinelles sont synthétisés avec succès notamment le $ZnMn_2O_4$. Le spinelle synthétisé $ZnMn_2O_4$ a une efficacité photocatalytique.

Abstract

Spinel-type oxides $ZnMn_2O_4$ and $SrMn_2O_4$ were biosynthesized by the sol-gel method using gum tragacanth (TG) and applied in photocatalysis for the degradation of Congo red. The results of infrared spectroscopy and X-ray diffraction show that the two spinels are successfully synthesized, notably $ZnMn_2O_4$. The synthesized spinel $ZnMn_2O_4$ has photocatalytic efficiency.

ملخص

تم تصنيع أكاسيد الإسبنيل من نوع $ZnMn_2O_4$ و $SrMn_2O_4$ حيويًا بطريقة sol-gel باستخدام صمغ الكثيراء (TG) و تم تطبيقها في التحفيز الضوئي لتحلل أحمر الكونغو. تظهر نتائج التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية أن السبينيلين قد تم تصنيعهما بنجاح و لا سيما $ZnMn_2O_4$ يتمتع الإسبنيل المركب $ZnMn_2O_4$ بكفاءة التحفيز الضوئي.