

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 :

ALI Ouahiba.

Pour obtenir le diplôme de :

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Préparation des nanoparticules de SnO_2 dopées aux ions cobalt pour des applications photocatalytiques

Soutenu le : 24-06-2024.

Devant le jury :

Pr. DRISSI Mokhtaria	Pr	Présidente
Dr. HENNI Meriem	MCA	Examinatrice
Pr. BENHEBAL Hadj	Pr	Encadrant
Dr. KHARROUBI Abdelmalek	MCA	Co-encadrant

Année universitaire : 2024/2025.

REMERCIEMENTS :

La louange est à Allah l'unique et la paix et le salut sur celui qui n'a point de messenger après lui et sur sa famille, ses compagnons et tous ceux qui suivent son chemin jusqu'au jour de la résurrection.

Je tiens à remercier chaleureusement **mon encadrant** « **Pr. Hadj BENHEBAL** » pour sa disponibilité, ses conseils précieux et son accompagnement constant tout au long de ce mémoire. Je remercie également **mon Co-encadrant** « **Mr, Abdelmalek KHARROUBI** » pour son soutien, ses remarques constructives et son encadrement bienveillant.

Mes remerciements vont aussi aux **membres du jury** : **Pr. DRISSI Mokhtaria, Dr. HENNI Meriem**, qui m'honorent par leur présence et l'intérêt porté à ce travail.

Je souhaite également adresser ma reconnaissance à **l'ensemble des enseignants du département de chimie**, pour la qualité de leur enseignement et leur engagement tout au long de ma formation.

Un grand merci aux **techniciens de laboratoire**, pour leur aide précieuse, leur disponibilité et leur assistance technique indispensable à la réalisation de ce projet.

Je n'oublie pas de remercier du fond du cœur **mes parents**, pour leur amour inconditionnel, leurs encouragements et leur soutien moral tout au long de mon parcours.

Enfin, je remercie **toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail**, par leur aide, leurs conseils ou leur soutien.

DÉDICACE :

Au nom d'ALLAH, le miséricordieux, le compatissant.

Un long chemin fait d'échecs et de réussites fier de notre combat pour réaliser nos rêves.

Un moment que j'ai toujours attendu et rêvé dans une histoire dont les chapitres sont terminés.

*À ma chérie, la prunelle de mes yeux, au cœur qui bat, à celle dont les prières sincères ont été le secret de ma réussite, **ma chère mère**.*

*À celui qui m'a appris à donner sans attendre, à celui dont je porte le nom avec fierté, à celui que Dieu a doté de prestige et de dignité, **mon cher père**.*

*À mon frère **Amine** et ma sœur **Asma**, mon soutien dans la vie.*

À tous les membres de la famille.

À tous mes amies Chaima, Hanen, et Sabrina.

À tous mes collègues et surtout Inès, Imen, et Yasmine.

À tous qui nous ont donné un coup de main.

ALI Ouakiba

SOMMAIRE

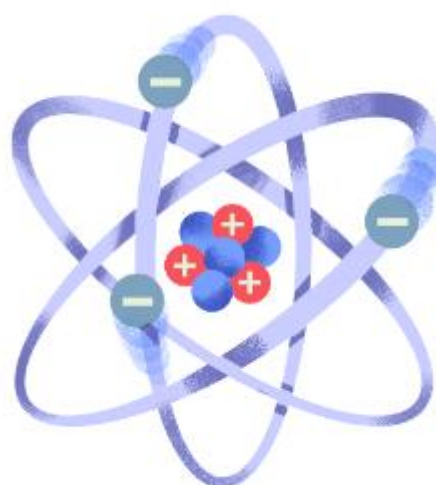


Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux :	
Liste des symboles et abréviations :	
Introduction générale.....	1
□ Références bibliographiques.....	3
I.1 Présentation de Dioxyde d'étain	5
I.2 Structure	5
I.2 Propriétés de SnO ₂	7
I.2.1 Propriétés physico-chimiques	7
I.2.2 Propriétés optiques	8
I.2.3 Propriétés électriques	9
I.3 Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques	11
I.3.1 Méthodes chimiques.....	11
I.3.1.1 Sol-Gel.....	11
□ Étapes de la méthode sol-gel.....	12
□ Les avantages de la méthode sol-gel.....	12
□ Les inconvénients de la méthode sol-gel	12
I.3.1.2 Co-précipitation	13
I.3.1.3 Combustion.....	13
I.3.1.4 Hydrothermale/solvothermale	13
I.3.2 Méthodes physiques	13
I.3.2.1 Ablation laser	13
I.3.2.2 Évaporation-condensation	14
I.3.2.3 Broyage mécanique (haute énergie)	14
I.4 Applications des nanoparticules de SnO ₂	14
I.4.1 Piles au lithium.....	15
I.4.2 Capteurs de gaz.....	15
I.4.3 Photovoltaïque : électrodes transparentes et couches conductrices	15
I.4.4 Peintures et revêtements fonctionnels	15
I.7. Principe de la photocatalyse :	17
I.8 Définition des bactéries	18
□ Les bactéries à Gram positif :	18
□ Les bactéries à Gram négatif :	18
I.9 Mécanisme d'inhibition	19
1. Passage par les porines non spécifiques.....	19
2. Pression mécanique induite par une différence d'osmolalité	19

3. Production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO)	19
□ Références bibliographiques	20
II.1 Matériels et méthode	25
II.1.1. Réactifs utilisés	25
II.1.2 Le méthyle violet 2B	25
II.2 Techniques de caractérisations	26
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	26
□ Appareillage	28
II.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	29
□ Principe	30
A. Appareillage	31
II.2.3 Spectroscopie UV-Visible	31
□ Principe	31
□ Appareillage	32
II.2.4 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	32
□ Principe	32
□ Appareillage	33
II.3 Synthèse des photocatalyseurs	34
□ Synthèse de SnO ₂ pur	34
□ Synthèse de SnO ₂ modifié	35
II.4 Résultats et discussions	37
□ Résultats DRX	37
□ Résultats Infrarouge	46
□ Résultats MEB	50
□ Détermination du pH au point de charge zéro (pH _{PZC}) des matériaux	52
III. L'activité photocatalytique	54
III.1 Résultats de l'étude cinétique de dégradation	55
IV. L'activité antibactérienne	60
IV.1 Présentations des deux souches utilisées	60
a. <i>Staphylococcus aureus</i> :	60
b. <i>Pseudomonas aeruginosa</i> :	60
□ Différences entre <i>Staphylococcus aureus</i> et <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	61
IV.2 Matériel biologique	62
i. Milieux de culture	62
ii. Préparation de l'inoculum	62
IV.3 Technique d'étude du pouvoir antibactérien	62
□ Techniques de diffusion en milieu solide Méthode de puits	62

IV.3 Résultats de l'activité antibactérienne	63
□ Références bibliographiques.....	66
III. Conclusion général.....	70

Liste des figures

Figure I.1 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain.

Figure I.2 : Transmittance en fonction de la longueur d'onde pour le SnO₂ pure et dopé.

Figure I.3 : Représentation schématique du diagramme de bande de SnO₂ en présence de cations Sn²⁺.

Figure I.4 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂.

Figure I.5 : Étapes de synthèse sol_gel des nanoparticules.

Figure I.6 : Méthodes de synthèse des nanoparticules.

Figure I.7 : Applications des nanoparticules de SnO₂.

Figure I.8 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

Figure I.9 : Structure bactérie à Gram positive (à gauche) / à Gram négative (à droite).

Figure II.1 : Structure de méthyle violet.

Figure II.2 : Diffraction des rayons X par une structure cristalline.

Figure II.3 : Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

Figure II.4 : Schéma général d'un spectromètre FTIR.

Figure II.5 : Spectromètre SHIMADZU FTIR-8400.

Figure II.6 : Spectrophotomètre UV-Visible type UV-1650 PC de marque SHIMADZU.

Figure II.7 : Schéma de principe de MEB.

Figure II.8 : Microscope électronique à balayage Thermo scientifique ESEM.

Figure II.9 : Protocole de synthèse de SnO₂ pur.

Figure II.10 : Protocole de synthèse de SnO₂ modifié.

Figure II.11 : Diffractogramme DRX de SnO₂ non dopé calciné à 500°C.

Figure II.12 : Diffractogramme DRX de SnO₂ dopé 2% calciné à 500°C.

Figure II.13 : Diffractogramme DRX de SnO₂ dopé 16% calciné à 500°C.

Figure II.14 : Diffractogramme DRX de SnO₂ dopé 27.5% calciné à 500°C.

Figure II.15 : Diffractogramme DRX de SnO₂ non dopé calciné à 700°C.

Figure II.16 : Diffractogramme DRX de SnO₂ dopé 2% calciné à 700°C.

Figure II.17 : : Diffractogramme DRX de SnO₂ dopé 16% calciné à 700°C.

Figure II.18 : Diffractogramme DRX de SnO₂ dopé 27.5% calciné à 700°C.

Figure II.19 : Superposition des diffractogrammes non dopé à 500°C et 700°C.

Figure II.20 : Superposition des diffractogrammes dopé 2% à 500°C et 700°C.

Figure II.21 : Superposition des diffractogrammes dopé 16% à 500°C et 700°C

Figure II.22 : Superposition des diffractogrammes dopé 27.5% à 500°C et 700°C.

Figure II.23 : Superposition des diffractogrammes à 500°C.

Figure II.24 : Superposition des diffractogrammes à 500°C.

Figure II.25 : Évolution de la taille des grains avec le taux de dopage.

Figure II.26 : Évolution de microstrain avec le taux de dopage.

Figure II.27 : Évolution de densité de dislocation avec le taux de dopage.

Figure II.28 : Spectre IR de SnO₂ non dopé à 500°C.

Figure II.29 : Spectre IR de SnO₂ dopé 2% à 500°C.

Figure II.30 : Spectre IR de SnO₂ dopé 16% à 500°C.

Figure II.31 : Spectre IR de SnO₂ dopé 27.5% à 500°C.

Figure II.32 : Superposition des spectres IR calciné à 500°C.

Figure II.33 : Spectre IR de SnO₂ non dopé à 700°C.

Figure II.34 : Spectre IR de SnO₂ dopé 2% à 700°C.

Figure II.35 : Spectre IR de SnO₂ dopé 16% à 700°C.

Figure II.36 : Spectre IR de SnO₂ dopé 27.5% à 700°C.

Figure II.37 : Superposition des spectres IR calciné à 700°C.

Figure II.38 : Micrographes MEB des échantillons calcinés à 500°C.

Figure II.39 : Micrographes MEB des échantillons calcinés à 700°C.

Figure II.40 : pH_{PZC} de SnO₂ pure à 500°C.

Figure II.41 : Photo du réacteur photocatalytique utilisé.

Figure II.42 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO₂ : Co (16%) à Ph acide.

Figure II.43 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO₂ : Co (16%) à Ph naturel.

Figure II.44 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO₂ : Co (16%) à Ph basique.

Figure II.45 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO₂ pur.

Figure II.46 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO₂ : Co (2%).

Figure II.47 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO₂ : Co (16%).

Figure II.48 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO₂ : Co (27.5%).

Figure II.49 : Taux de dégradation par les poudres calcinées à 500°C.

Figure II.50 : Taux de dégradation par les poudres calcinées à 700°C.

Figure II.51 : *Staphylococcus aureus*.

Figure II.52 : *Pseudomonas aeruginosa*.

Figure II.53 : Photographies de la zone d'inhibition observés.

Figure II.54 : Activité se SnO₂ pur et dopé et calcinés à 500°C et 700°C contre *S. aureus*.

Figure II.55 : Activité se SnO₂ pur et dopé et calcinés à 500°C et 700°C contre *P. aeruginosa*.

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Structures cristallographiques des différentes phases de SnO₂.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du SnO₂.

Tableau II.1 : Réactifs chimiques utilisés.

Tableau II.2 : Propriétés de méthyle violet.

Tableau II.3 : Valeurs de la taille moyenne, microstrain, et densité de dislocation.

Tableau II.4 : Valeurs de Ph_{pzc} des échantillons à 500°C.

Tableau II.5 : Valeurs de Ph_{pzc} des échantillons à 700°C.

Tableau II.5 : Taux de dégradation du colorant VM.

Tableau II.7 : Différences entre *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*.

Liste des symboles et abréviations :

ADN : Acide Désoxyribonucléique

BC : Bande de Conduction

BSE : Électrons Rétrodiffusés

BV : Bande de Valence

CMI : Concentration Minimale Inhibitrice

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

DRX : Diffraction des Rayons X

DSSC : Cellule Solaire à Colorant (*Dye-Sensitized Solar Cell*)

EDS : Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

EDX : Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

E_g : Énergie de la bande interdite (*Band Gap Energy*)

ERO : Espèces Réactives de l'Oxygène

ESEM : *Environmental Scanning Electron Microscope*

FEG : *Field Emission Gun*, Canon à émission de champ

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

G+ : Gram positif

G- : Gram négatif

ICDD : *International Centre for Diffraction Data*

JCPDS : *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (aujourd'hui ICDD)

LAL : Limite d'Acceptabilité Légale

MCT : Mercure-Cadmium-Tellure

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MH : Mueller-Hinton

MT : *The Mass Titration Method*

PH : Potentiel Hydrogène

PHPZC : pH au Point de Charge Nette Zéro (*Point of Zero Charge*)

PI : Pourcentage d'Inhibition

ROS : Espèces Réactives de l'Oxygène (*Reactive Oxygen Species*)

SE : Électrons Secondaires

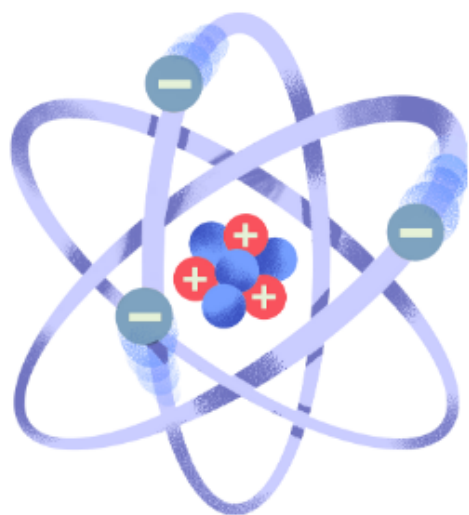
SEM : *Scanning Electron Microscopy*

TCO : Oxyde Conducteur Transparent

UV : Ultraviolet

VM : Violet de Méthyle

INTRODUCTION GÉNÉRALE



Introduction générale

L'eau qu'on croyait ressource inépuisable à laquelle on ne prêtait guère attention est probablement l'élément qui a été le plus utilisé par les nombreuses activités humaines qui ont été, jusqu'à aujourd'hui, peu conséquentes des répercussions possibles. Le besoin vital de l'eau ainsi que ses propriétés particulières de lesquelles découle de nombreuses utilisations industrielles et autres en fait un élément des plus susceptibles à une diminution sensible de sa qualité [1]. Elle est de plus en plus, menacée par des pollutions d'origine accidentelle (naufages occasionnant des marées noires), d'origine agricole (emploi croissant d'engrais et de pesticides), d'origine industrielle (risque de pollutions chimiques, toxiques ou de rejets d'effluents radioactifs, associés au phénomène de caléfaction), d'origine automobile (liée à la pollution de l'air par contamination des précipitations), d'origine démographique (l'extension de l'habitat participe à l'accroissement des rejets d'eaux usées). Si des actions immédiates ne sont pas entreprises, la contamination des eaux souterraines sera à l'origine d'une pénurie d'eau potable dans les années à venir [2,3]. Le traitement biologique, technique largement appliquée pour la dépollution des eaux ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent pour la plupart des composés organiques non biodégradables et/ou bactéricides et pour la plupart persistants. Parmi ces procédés de dépollution, la photocatalyse au contact de semiconducteurs apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application [4]. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques et est réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique. Nombreux semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité photocatalytique et antibactérienne, mais leur utilisation reste limitée à cause de leur large bande interdite et leur faible sensibilité à la lumière visible. Cependant, les recherches consacrées au développement des matériaux photocatalytiques sont devenues un domaine de recherche de grand intérêt en raison de leur importance potentielle dans plusieurs applications telles que le traitement de l'environnement et la production de l'énergie renouvelable [5,6]. Parmi les pistes les plus efficaces ayant été adoptées dans ce contexte est la modification des surfaces des semiconducteurs ordinaires par un traitement thermique approprié ou l'incorporation d'ions souvent métalliques pour créer des niveaux énergétiques secondaires et réduire en conséquence l'énergie de bande interdite [7]. Dans cette perspective, nous avons dans ce travail, synthétiser deux séries de matériaux à base de dioxyde d'étain traités thermiquement à 500°C et 700°C et modifiés par l'ion cobalt. Les matériaux ont été synthétisés par procédé sol-gel et caractérisés par DRX, MEB et FTIR. L'activité

antibactérienne des matériaux a été testée sur deux souches de bactéries alors que leur activité photocatalytique a été réalisée sous rayonnement visible sur la dégradation du colorant violet de méthyle.

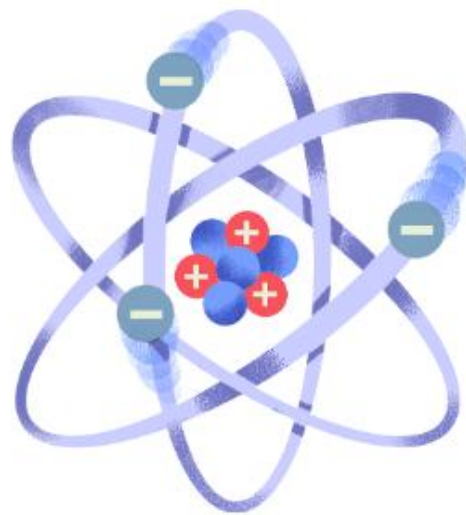
La structure du mémoire est organisée en deux grandes parties:

1. La première partie contient des informations bibliographiques sur; la pollution de l'eau et les différentes méthodes de traitement, la photocatalyse comme une technique émergente et prometteuse, les oxydes métalliques et en particulier, l'oxyde d'étain.
2. La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale; en commençant par l'élaboration des matériaux, les techniques de caractérisations employées, l'activité antibactérienne, les tests photocatalytiques et enfin les résultats obtenus et leurs interprétations.

✓ Références bibliographiques

- [1] Patricia Hugonin. Eau: Introduction aux thématiques ; © ISE, Unige, 2011.
- [2] Liu, Z., Ying, J., He, C. *et al.* Scarcity and quality risks for future global urban water supply. *Landsc Ecol* **39**, 10 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10980-024-01832-0>.
- [3] Anja du Plessis., Persistent degradation: Global water quality challenges and required actions. *One Earth*. 5(2022)129-131. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2022.01.005>.
- [4] Hadj Benhebal, Messaoud Chaib, Angélique Léonard, Stéphanie D. Lambert, Michel Crine., Synthesis, characterization and photocatalytic properties of alkali metals doped tin dioxide. *Journal of Molecular Structure* 1004 (2011) 222–226.
- [5] Yu, Z., Wang, B., Gui, L. *et al.* Development of photocatalytic and electrocatalytic coatings via thermal spraying for environmental and energy storage applications: a short review. *Surf. Sci. Tech.* **2**, 7 (2024). <https://doi.org/10.1007/s44251-023-00030-5>
- [6] Tang, S., Mu, B., Li, Y. *et al.* Advances in TiO₂-enhanced photocatalytic building materials: applications in cement and asphalt for environmental purification. *Low-carbon Mater. Green Constr.* **2**, 26 (2024). <https://doi.org/10.1007/s44242-024-00059-1>.
- [7] A. Sadeh, S. Sladkevich, F. Gelman, P. Prikhodchenko, I. Baumberg, O. Berezin, O. Lev, *Anal. Chem.* **79** (2007) 5188–5195.][T. Giannakopoulou, N. Todorova, C. Trapalis, T. Vaimakis, *Mater. Lett.* **61** (2007)4474–4477.

FONDEMENTS THEORIQUES



I.1 Présentation de Dioxyde d'étain

Dans la nature, le dioxyde d'étain (SnO_2), également appelé oxyde stannique, se rencontre principalement sous forme de cassitérite, principal minerai exploité pour l'extraction de l'étain. Ce minéral se distingue par son éclat adamantin et présente une large gamme de couleurs, allant du jaune au noir, en passant par des teintes rouge-brun. Il cristallise généralement sous forme de macles caractéristiques, connues sous le nom de « bec d'étain ». La cassitérite est un oxyde caractérisé par une dureté élevée (6,5 sur l'échelle de Mohs), une densité importante (environ 7) et un point de fusion élevé, atteignant 1630°C . L'aspect le plus pertinent de cet oxyde pour nos travaux réside dans sa nature de semi-conducteur de type n, associée à une large bande interdite d'énergie (E_g) d'environ 3,6 eV[1]. Sa conductivité électrique est principalement due à la présence de lacunes d'oxygène, qui agissent comme des donneurs d'électrons[2]. Grâce à ses bonnes propriétés optiques, chimiques et électroniques, le SnO_2 est largement utilisé dans divers domaines tels que : les capteurs de gaz (détection de CO , NO_2 , H_2 , etc.), la photocatalyse (dégradation de polluants organiques), les électrodes transparentes (notamment dans les cellules solaires ou les écrans à cristaux liquides)[3].

I.2 Structure

Le dioxyde d'étain (SnO_2) cristallise à l'état normal dans une structure tétragonale de type rutile (groupe d'espace $P4_2/mnm$), où chaque ion Sn^{4+} est coordonné octaédriquement à six ions O^{2-} , formant un réseau dense et stable. Cette configuration confère au matériau une grande stabilité thermique et chimique, ainsi qu'une bande interdite large, située entre 3,6 et 4,1 eV, ce qui lui donne une transparence dans le domaine visible [4].

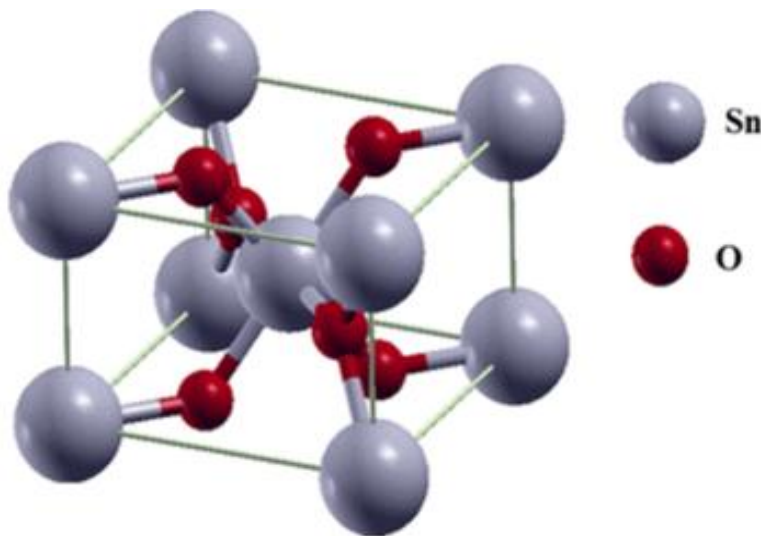
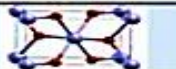
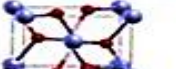


Figure I.1: Maille élémentaire d'oxyde d'étain[5].

Cette structure reste stable jusqu'à environ 12 GPa. À cette pression, le SnO_2 subit une transition de phase vers une structure orthorhombique de type CaCl_2 (Pnmm), induite par une légère distorsion des octaèdres SnO_6 sans rupture du réseau cristallin[5]. Lorsque la pression atteint environ 20 GPa, une nouvelle phase est observée : la structure de type $\alpha\text{-PbO}_2$ (Pbcn), marquée par un changement plus profond de la topologie cristalline[6]. Avec une pression croissante, le SnO_2 peut adopter une structure de type pyrite (cuboïde, $\text{Pa}\bar{3}$) aux alentours de 25–28 GPa, bien que cette phase soit moins fréquemment observée et souvent prédite par calculs ab initio[7]. À 30–35 GPa, la phase évolue vers une structure orthorhombique de type ZrO_2 Phase I (Pbca), caractérisée par un compactage plus prononcé du réseau atomique[8]. Une transition supplémentaire peut conduire à une structure de type fluorite ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), hautement symétrique et dense, où les ions Sn sont entourés de huit ions O, typique des environnements à très haute pression[10]. Enfin, au-delà de 40 GPa, le SnO_2 adopte une structure orthorhombique cotunnite de phase II (Pnma), considérée comme l'une des formes les plus compactes et mécaniquement robustes du matériau[11].

Ces transitions successives sont liées à l'optimisation du volume et de l'énergie libre du système sous contrainte. Elles ont été confirmées par des expériences de diffraction des rayons X sous cellule à enclume de diamant, ainsi que par des simulations ab initio utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[12], [13], [14].

Tableau I.1: Structures cristallographiques des différentes phases de SnO_2 [14].

Phase	Space group number	Structure type	Space group	Lattice system	Point group (Schönflies Notation)	Scheme of the structures by the ref. ^{1,2,4}
Phase I	136	Rutile-type	$\text{P4}_2/\text{mnm}$	Tetragonal	D_{2h}^{14}	
Phase II	58	CaCl_2 -type	Pnmm	Orthorhombic	D_{2h}^{12}	
Phase III	60	$\alpha\text{-PbO}_2$ -type	Pbcn	Orthorhombic	D_{2h}^{14}	
Phase IV	205	Pyrite-type (modified fluorite)	$\text{Pa}\bar{3}$	Cubic	T_h^6	
Phase V	225	Fluorite-type	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Cubic	O_h^5	
Phase VI	61	ZrO_2 -type	Pbca	Orthorhombic	D_{2h}^{15}	
Phase VII	62	Cotunnite-type	$\text{Pnam} / \text{Pnma}$	Orthorhombic	D_{2h}^{16}	

I.2 Propriétés de SnO₂

I.2.1 Propriétés physico-chimiques

Le dioxyde d'étain (SnO₂) est un oxyde métallique incolore, thermiquement stable avec un point de fusion de 1127 °C[15]. Il présente une grande inertie chimique, une dureté mécanique élevée, et se distingue par sa transparence optique dans le domaine du visible, ce qui en fait un candidat de choix pour les applications en optoélectronique et en capteurs[16]. Ce matériau est insoluble dans l'eau, mais il devient soluble dans les acides forts chauds tels que l'acide chlorhydrique, formant des complexes chlorés[17].

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques du SnO₂.

Propriétés	Valeur	Unité/détail	Références
formule chimique	SnO ₂	-	[18]
Nom IUPAC	Dioxyde d'étain	-	[18]
Aspect	Poudre blanche à grise	Solide cristallin	[19]
Couleur	Incolore à blanc	Translucide sous forme dense	[20]
Masse molaire	150.71	g/mol	[18]
Densité	6.95	g/cm ³ (à 25°C)	[21]
Point de fusion	1127	°C	[22]
Point d'ébullition	~1800	°C	[22]
Solubilité dans l'eau	Insoluble	-	[18]
Solubilité dans l'acide	Soluble dans HCl chaud	Formation de complexes chlorés	[23]
Structure cristalline	Tétragonale (cassitérite)	Groupe d'espace P4 ₂ /mm	[24]
Conductivité électrique	Semi-conducteur de type n	Variable selon dopage	[25]
Bande interdite (gap)	3.6-4.0	eV	[26]
Dureté	6-7	-	[19]
Stabilité thermique	Très bonne	Jusqu'à ~600°C en air	[21]
Réactivité	Faible (inertie chimique)	Réagit peu avec l'air sec	[18]

I.2.2 Propriétés optiques

Le dioxyde d'étain (SnO_2) possède des propriétés optiques remarquables qui le rendent particulièrement adapté à des applications dans les dispositifs optoélectroniques, notamment les cellules photovoltaïques, les capteurs transparents et les écrans à cristaux liquides. Il s'agit d'un matériau transparent dans le domaine du visible, grâce à sa large bande interdite indirecte située entre 3,6 et 4,0 eV[27]. Ce qui empêche l'absorption des photons dans la gamme visible, tout en laissant passer la lumière. En tant que semi-conducteur de type n, SnO_2 présente également une réflectance significative dans l'infrarouge lorsqu'il est dopé avec des éléments tels que le fluor ou l'antimoine, ce qui le rend utile pour les vitrages à contrôle solaire[28]. Les films minces de SnO_2 dopés conservent une transparence optique élevée (>80 %) dans le visible, tout en affichant une conductivité électrique notable, ce qui en fait l'un des matériaux les plus utilisés pour les électrodes transparentes conductrices (TCO)[29]. Par ailleurs, les propriétés optiques du SnO_2 peuvent être modulées par la taille des particules, le niveau de dopage ou les conditions de synthèse. Par exemple, à l'échelle nanométrique, une augmentation de l'absorption dans l'ultraviolet est observée, attribuée à l'effet de confinement quantique. Cette capacité d'ajuster les propriétés optiques sans compromettre la stabilité chimique et thermique renforce l'intérêt du SnO_2 dans des domaines allant de la photocatalyse à la détection optique.

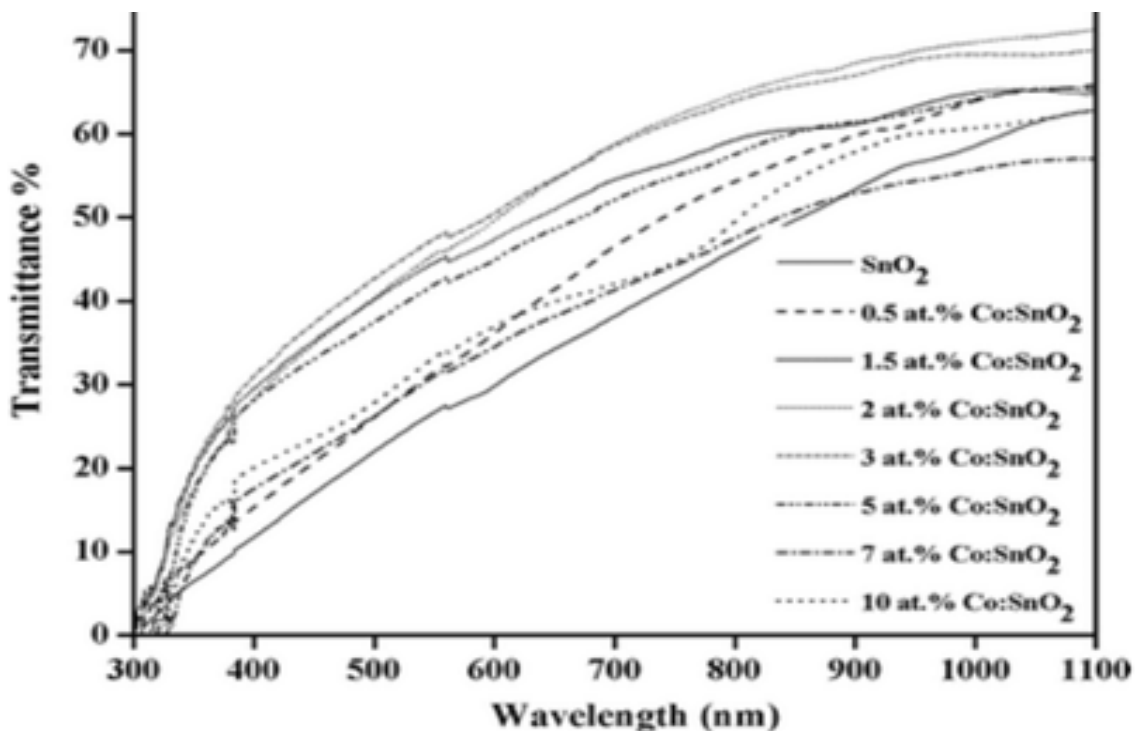


Figure I.2: Transmittance en fonction de la longueur d'onde pour le SnO_2 pur et dopé[30].

I.2.3 Propriétés électriques

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un semi-conducteur de type n, principalement en raison de la présence de lacunes d'oxygène qui agissent comme des donneurs d'électrons[31]. À température ambiante, le SnO_2 pur présente une faible conductivité électrique, mais cette dernière peut être fortement améliorée par le dopage avec des éléments tels que le fluor (F), l'antimoine (Sb), ou encore le Cobalt(Co)[32].

Ces dopants introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite, augmentant la densité de porteurs de charge libres et donc la conductivité électrique. Par exemple, lorsque le fluor remplace l'oxygène dans le réseau, un électron libre est libéré, ce qui augmente la conductivité [33]. La résistivité électrique du SnO_2 pur varie entre 10^5 et $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, tandis que celle des films dopés peut descendre jusqu'à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, ce qui les rend adaptés pour les applications de couches transparentes conductrices (TCO) [34]. En outre, SnO_2 présente une forte sensibilité à certains gaz réducteurs, comme le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H_2) ou le méthane (CH_4), ce qui en fait un excellent matériau pour capteurs à gaz. Cette sensibilité est liée aux variations de la conductivité de surface dues à l'adsorption ou la désorption de gaz réactifs à la surface du matériau [35].

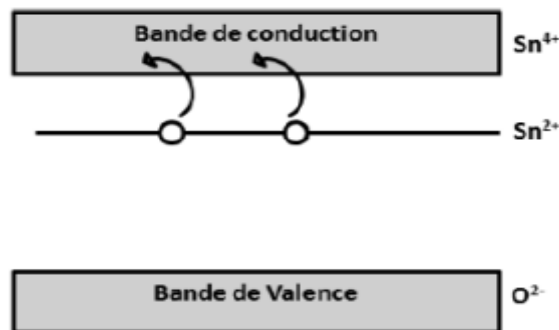


Figure I.3: Représentation schématique du diagramme de bande de SnO_2 en présence de cations Sn^{2+} [36].

Afin de mieux comprendre le comportement semi-conducteur du SnO_2 , notamment la nature de sa bande interdite, nous présentons dans la figure suivante un diagramme simplifié des niveaux d'énergie, mettant en évidence les bandes de valence, de conduction et la largeur du gap énergétique.

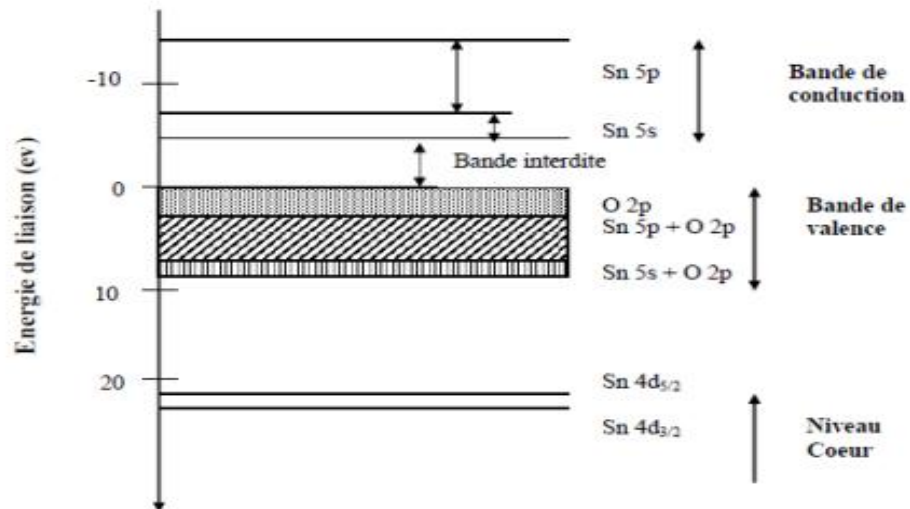


Figure I.4: Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂.

Pour comprendre les propriétés électro-optiques du dioxyde d'étain (SnO₂), il est essentiel d'analyser sa structure de bandes électroniques. Les configurations électroniques des ions constitutifs sont les suivantes :

Pour l'étain Sn⁴⁺ (Z = 50), la configuration est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$

Les orbitales 5s et 5p étant vides ($5s^0 5p^0$)

Pour l'ion oxygène O²⁻ (Z = 8), elle est : $1s^2 2s^2 2p^6$

Les niveaux supérieurs étant également inoccupés ($3s^0 \dots$).

Le diagramme de bande du SnO₂ révèle une large bande interdite directe, dont la valeur varie entre 3,6 et 4,0 eV à température ambiante, et peut atteindre jusqu'à 5 eV dans certaines conditions expérimentales (Figure 4). La bande de valence (BV) est principalement constituée d'états p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction (BC) est dominée par des états s de l'étain. Cette configuration permet aux électrons excités dans la bande de conduction d'acquérir une forte mobilité, ce qui est favorable pour les applications électroniques et optoélectroniques.

Enfin, les niveaux profonds du cœur électronique, correspondant aux états Sn 4d^{5/2} et Sn 4d^{3/2}, sont situés respectivement à des énergies de 22,2 eV et 23,2 eV, contribuant à la structure spectroscopique caractéristique de ce matériau[37].

I.3 Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques

La synthèse des nanoparticules peut être réalisée principalement selon deux approches complémentaires : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Les premières, dites « top-down », consistent à réduire un matériau massif en particules nanométriques à l'aide de techniques physiques telles que le broyage à haute énergie, l'ablation laser ou la pulvérisation cathodique. Les secondes, appelées « bottom-up », reposent sur l'assemblage d'atomes ou de molécules en structures nanométriques par des réactions chimiques ou physico-chimiques, comme la précipitation, la réduction chimique ou la méthode sol-gel. Le choix de la méthode dépend fortement des propriétés souhaitées pour les nanoparticules, de la nature des matériaux, ainsi que des contraintes économiques et environnementales liées au procédé.

I.3.1 Méthodes chimiques

I.3.1.1 Sol-Gel

La méthode sol-gel est une technique chimique de synthèse douce largement utilisée pour élaborer des nanoparticules d'oxydes métalliques en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa capacité à contrôler précisément la composition et la morphologie des matériaux obtenus. Cette méthode consiste en la transformation d'un précurseur métallique (souvent un alcoxyde ou un sel métallique) dissous dans un solvant (généralement un alcool) en un gel, par des réactions d'hydrolyse et de condensation successives[38]. L'expression « sol-gel » résulte de la contraction des termes « solution » et « gélification », décrivant un procédé au cours duquel un système initialement liquide évolue vers un état solide. Avant d'atteindre l'état de gel, le système se présente sous forme d'un mélange liquide, composé d'oligomères colloïdaux, de petites macromolécules et, en fonction de l'avancement de la réaction de polymérisation, de monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide constitue ce que l'on appelle un sol. Pour que cette dispersion demeure stable, la taille des particules solides — plus denses que le liquide — doit être suffisamment réduite afin que les forces de dispersion (forces de répulsion électrostatique ou stériques) l'emportent sur les effets de la gravité. La formation du gel correspond à la mise en place d'un réseau tridimensionnel d'oxyde imprégné de solvant, dans lequel des liaisons chimiques (covalentes ou de Van der Waals) assurent la cohésion et la rigidité de l'ensemble. Ce matériau devient alors non fluide et présente un comportement élastique sans viscosité macroscopique apparente. Le moment où le sol se transforme en gel est défini par le temps de gel, aussi appelé point de gélification, et constitue une étape clé dans le procédé sol-gel[39].

➤ Étapes de la méthode sol-gel

Les étapes principales de la méthode sol-gel utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent être résumées comme suit :

- Préparation de la solution.
- Hydrolyse.
- Condensation.
- Formation du sol.
- Gélification.
- Vieillissement.
- Séchage.
- Calcination

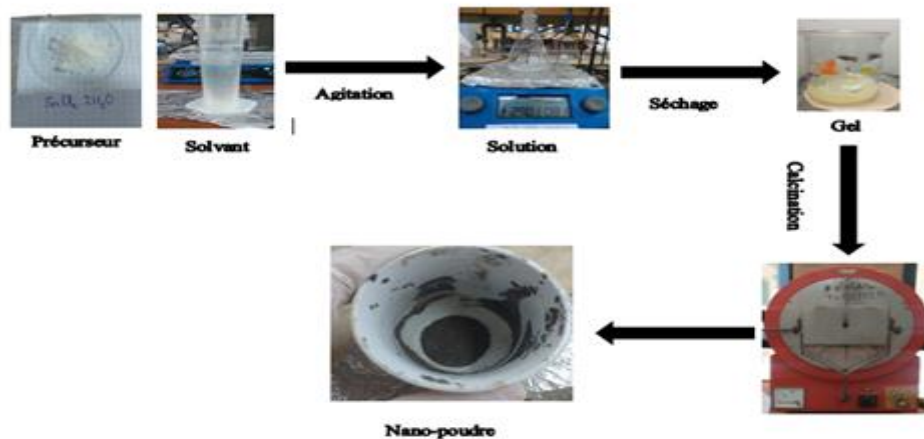


Figure I.5: Étapes de synthèse Sol-Gel des nanoparticules.

➤ Les avantages de la méthode sol-gel

1. Synthèse à base température [40].
2. Contrôle précis de la composition chimique [41].
3. Grande pureté des produits obtenus [42].
4. Taille et morphologie contrôlées à l'échelle nanométrique [42].
5. Flexibilité de mise en forme [41].

➤ Les inconvénients de la méthode sol-gel

1. Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
2. Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
3. Manipulation d'une quantité importante de solvants.

I.3.1.2 Co-précipitation

La méthode de co-précipitation est l'une des techniques les plus répandues pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa capacité à produire des matériaux en grande quantité. Elle repose sur la précipitation simultanée de plusieurs ions métalliques en solution, généralement par l'ajout d'une base (comme NH_4OH ou NaOH), suivie d'un traitement thermique pour obtenir la phase oxyde désirée. Cette méthode permet une bonne homogénéité chimique des matériaux, notamment dans les systèmes multi composants ou dopés[43]. Toutefois, le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules est plus délicat en raison de la rapidité de la précipitation, ce qui peut conduire à des agrégats ou à la formation de phases secondaires si les conditions de synthèse ne sont pas bien maîtrisées[44].

I.3.1.3 Combustion

La méthode de combustion est une technique synthétique rapide et efficace utilisée pour obtenir des nanoparticules d'oxydes métalliques, basée sur une réaction exothermique auto-entretenu entre un comburant (souvent un nitrate métallique) et un combustible organique (comme l'urée, la glycine ou le citrate). Ce procédé permet la formation de poudres nanostructurées en peu de temps, généralement à température ambiante ou modérée, grâce à la chaleur dégagée lors de la combustion. Il offre une grande pureté des produits, un bon contrôle de la composition chimique, ainsi qu'une bonne homogénéité à l'échelle nanométrique[45].

I.3.1.4 Hydrothermale/solvothermale

Les méthodes ; hydrothermale et solvothermale consistent à cristalliser des oxydes métalliques à partir de solutions aqueuses ou organiques, sous température et pression élevées, dans des autoclaves. Elles permettent d'obtenir des nanoparticules bien cristallisées, avec un bon contrôle de leur taille et de leur morphologie[46].

I.3.2 Méthodes physiques

I.3.2.1 Ablation laser

L'ablation laser est une méthode physique de synthèse de nanoparticules qui repose sur l'irradiation d'une cible solide par un laser de haute intensité, généralement dans un liquide (Laser Ablation in Liquids – LAL). Sous l'effet du faisceau, la surface de la cible est vaporisée, créant un plasma et conduisant à la formation de nanoparticules en phase liquide. Cette technique permet d'obtenir des matériaux ultra purs sans recourir à des agents chimiques[47]. Elle offre un excellent contrôle sur la composition, la taille et la cristallinité des nanoparticules,

en jouant sur des paramètres comme la durée d'impulsion, l'énergie du laser ou la nature du liquide[48].

I.3.2.2 Évaporation-condensation

Cette méthode consiste à chauffer une matière première (souvent métallique ou oxydée) jusqu'à évaporation, puis à condenser les vapeurs dans une atmosphère inerte ou réactive pour former des nanoparticules. Elle permet d'obtenir des particules pures, sans contamination par des solvants ou agents réducteurs[49].

I.3.2.3 Broyage mécanique (haute énergie)

Le broyage mécanique, ou ball milling, est une méthode top-down dans laquelle un matériau est fragmenté en nanoparticules par des forces mécaniques dans un broyeur à boulets. Cette technique est simple, à faible coût, et permet de produire de grandes quantités, mais elle peut induire des défauts cristallins et une contamination métallique[50].

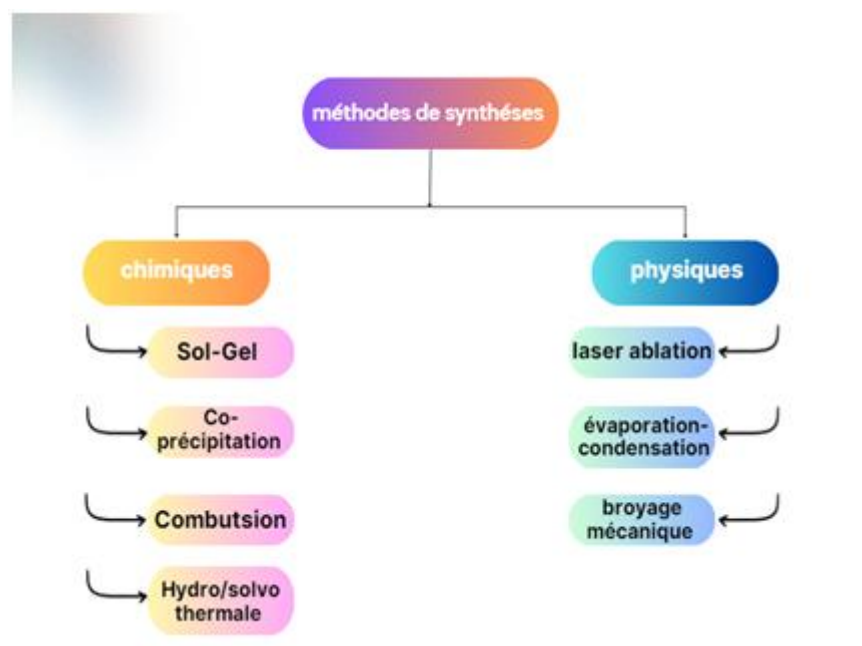


Figure I.6: Méthodes de synthèse des nanoparticules.

I.4 Applications des nanoparticules de SnO₂

L'oxyde d'étain (SnO₂) est un matériau semi-conducteur particulièrement attractif en raison de sa faible résistivité électrique combinée à une excellente transparence optique dans le domaine du visible. Sous forme nanométrique, ces propriétés sont encore amplifiées grâce à l'augmentation de la surface spécifique et à la modification des propriétés de surface. Ces caractéristiques remarquables font des nanoparticules de SnO₂ des candidats de choix pour de nombreuses applications technologiques, notamment dans les cellules solaires, la

photocatalyse, les capteurs de gaz, le domaine biologique ou encore le stockage d'énergie. Dans ce qui suit, nous présenterons quelques-unes des principales applications des nanoparticules de SnO_2 .

I.4.1 Piles au lithium

Le SnO_2 est un matériau prometteur pour les électrodes d'anodes dans les batteries lithium-ion, en raison de sa capacité théorique élevée ($\sim 782 \text{ mAh/g}$), bien supérieure à celle du graphite ($\sim 372 \text{ mAh/g}$). Cependant, son utilisation à l'état massif est limitée par les importantes variations de volume ($\sim 300 \%$) lors de l'insertion/extraction des ions lithium, ce qui entraîne la dégradation rapide de l'électrode. L'utilisation de nanoparticules permet de réduire ces contraintes mécaniques, d'améliorer la conductivité et de faciliter la diffusion ionique[51].

I.4.2 Capteurs de gaz

Le SnO_2 est l'un des matériaux les plus utilisés dans la fabrication de capteurs de gaz à semiconducteurs. À température de fonctionnement (entre 200°C et 400°C), la résistance électrique du SnO_2 varie en fonction des gaz adsorbés à sa surface. Cette sensibilité est accrue par la taille nanométrique, qui augmente la surface de contact avec le gaz cible[52]. Les nanoparticules de SnO_2 sont particulièrement sensibles aux gaz comme le CO , H_2 , CH_4 , NO_2 et peuvent être dopées (par Pd , Co , Fe , etc.) pour améliorer la sélectivité et abaisser la température de fonctionnement [53].

I.4.3 Photovoltaïque : électrodes transparentes et couches conductrices

Le SnO_2 est aussi utilisé comme oxyde conducteur transparent (TCO) dans les cellules solaires, notamment celles à colorant (DSSC) ou à pérovskite. Grâce à sa bonne transparence optique dans le visible ($>80 \%$) et à sa conductivité électrique, il sert d'électrode transparente [54].

I.4.4 Peintures et revêtements fonctionnels

Les nanoparticules de SnO_2 sont également intégrées dans des peintures et revêtements intelligents pour conférer diverses propriétés fonctionnelles : Antibactériennes, Antistatiques, Anti-UV, Autonettoyantes[55].

I.5 Photocatalyse

L'industrie textile, très consommatrice d'eau, est l'une des principales sources de pollution en raison du rejet dans les rivières d'eaux usées chargées de détergents, métaux lourds et colorants souvent insolubles. Sur plus de 10 000 colorants utilisés, environ 15 % sont

déversés dans les eaux usées, représentant près de 100 tonnes annuelles à l'échelle mondiale[56], [57]. Parmi ces colorants, les synthétiques, notamment les azotés, sont les plus polluants. Malgré les efforts de traitement, seulement 60 % des eaux usées sont réellement épurées, le reste étant rejeté directement dans l'environnement. Les colorants synthétiques sont privilégiés pour leur durabilité et leur éclat, contrairement aux colorants naturels issus de végétaux ou d'animaux. La présence persistante de ces polluants dans l'eau, même à faibles concentrations, est très visible et pose des risques avérés pour la santé humaine.

La photocatalyse apparaît alors comme une technique prometteuse, reposant sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs capables, sous irradiation lumineuse, de générer des espèces réactives oxydantes qui décomposent ces polluants en composés inoffensifs. Parmi ces matériaux, les nanoparticules de dioxyde d'étain (SnO_2) se distinguent par leur grande surface spécifique, leur stabilité chimique et thermique, ainsi que leur large bande interdite qui leur confère une bonne activité photocatalytique. De nombreuses études ont démontré l'efficacité des nanoparticules de SnO_2 dans la dégradation de colorants textiles tels que le Malachite Green, la Rhodamine B ou le Methyl Orange, avec des taux de dégradation souvent supérieurs à 80 % sous irradiation UV ou visible[57], [58].

Le dopage du dioxyde d'étain (SnO_2) avec des ions cobalt (Co^{2+}) a démontré une amélioration significative de ses performances photocatalytiques, en particulier dans la dégradation de colorants organiques issus des eaux usées textiles. Cette amélioration est attribuée à la réduction de l'énergie de la bande interdite et à la diminution du taux de recombinaison des paires électron-trou, ce qui favorise la génération d'espèces réactives sous irradiation lumineuse. Une étude récente a montré qu'un dopage optimal de SnO_2 avec 0,8 mmol de Co^{2+} permettait de réduire la bande interdite de 3,455 eV à 1,910 eV, augmentant ainsi l'absorption dans le domaine du visible. Le matériau dopé a atteint un taux de dégradation de 65,43 % du colorant Rhodamine B en 90 minutes sous lumière UV, contre seulement 24 % pour le SnO_2 non dopé[59]. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt du dopage au cobalt pour améliorer les performances photocatalytiques du SnO_2 dans le traitement des eaux usées.

I.6 Biologie

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est également étudié pour ses propriétés antibactériennes, notamment sous forme de nanoparticules. Grâce à leur petite taille et leur grande surface spécifique, les nanoparticules de SnO_2 peuvent interagir efficacement avec les membranes bactériennes, provoquant des dommages cellulaires et inhibant la croissance bactérienne.

Utilisation du SnO_2 comme agent antibactérien :

- **Action contre les bactéries pathogènes** : Les nanoparticules de SnO_2 ont montré une activité inhibitrice contre plusieurs bactéries Gram-positives et Gram-négatives, telles que *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, et *Pseudomonas aeruginosa*.
- **Mécanisme d'action** : L'activité antibactérienne est souvent attribuée à la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) qui endommagent les membranes cellulaires, à la perturbation de la perméabilité cellulaire, et à l'interaction directe avec l'ADN bactérien.
- **Applications biomédicales** : En raison de leur efficacité et faible toxicité relative, les nanoparticules de SnO_2 sont explorées dans les revêtements antibactériens pour dispositifs médicaux, ainsi que dans le traitement des infections bactériennes.



Figure I.7: Applications des nanoparticules de SnO_2 .

I.7. Principe de la photocatalyse :

La photocatalyse est un processus d'oxydoréduction activé par la lumière, dans lequel un photocatalyseur semi-conducteur absorbe des photons pour initier des réactions chimiques sans être consommé dans le processus[60]. Elle repose sur l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction du photocatalyseur lorsqu'il est exposé à une source lumineuse d'énergie suffisante, généralement supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (band gap). Cette excitation génère des paires électron-trou (e^-/h^+), qui migrent vers la surface du matériau et réagissent avec des espèces adsorbées, comme l'eau ou l'oxygène, pour produire des espèces réactives de l'oxygène (ROS) capables de dégrader des polluants organiques ou d'inactiver des agents pathogènes. Ce mécanisme est largement utilisé dans les

domaines de la dépollution de l'air et de l'eau, la désinfection, et plus récemment dans la production d'hydrogène par photolyse de l'eau [61].

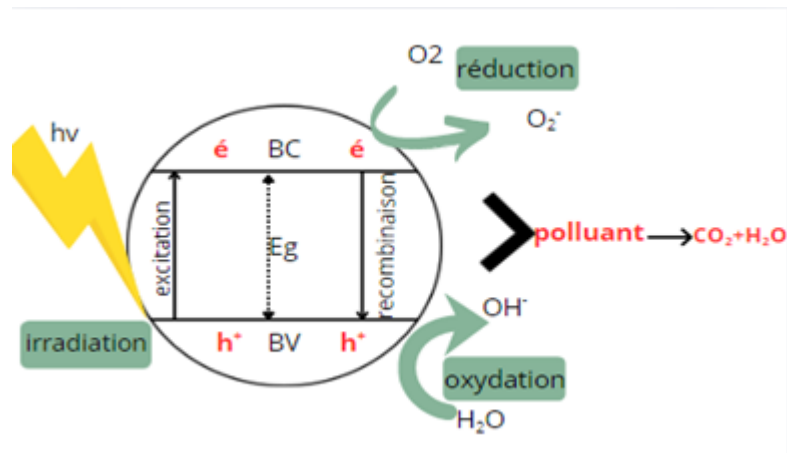


Figure I.8: Principe de la photocatalyse hétérogène.

I.8 Définition des bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires dont la structure cellulaire est relativement simple comparée à celle d'autres êtres vivants. Elles ne possèdent ni noyau ni organites délimités par des membranes. Leur matériel génétique est constitué d'une unique boucle d'ADN, appelée chromosome, qui assure le contrôle des fonctions cellulaires. En plus de ce chromosome principal, certaines bactéries possèdent des fragments d'ADN circulaire supplémentaires appelés plasmides. Ces plasmides portent souvent des gènes conférant un avantage sélectif, tels que des gènes de résistance à certains agents antimicrobiens ou biocides, ce qui permet à la bactérie de survivre dans des environnements hostiles.

Dans le cadre de cette étude, nous avons eu recours à deux souches bactériennes distinctes.

- **Les bactéries à Gram positif :** se caractérisent par une paroi cellulaire épaisse, riche en peptidoglycane. Comme illustré dans la figure 16, cette structure particulière explique leur rétention du colorant lors de la coloration de Gram, en raison de la diffusion lente du solvant. Certaines de ces bactéries ont également la capacité de former des spores, leur conférant une résistance accrue aux conditions environnementales extrêmes et pouvant entraîner des phénomènes de recontamination.
- **Les bactéries à Gram négatif :** possèdent une paroi plus mince en peptidoglycane, mais sont dotées d'une membrane externe supplémentaire. Cette membrane agit comme

une barrière de perméabilité, nécessitant l'intervention de systèmes spécifiques de transport pour permettre l'échange de substances avec l'environnement[63].

I.9 Mécanisme d'inhibition

Le mécanisme exact de pénétration des nanoparticules dans les bactéries reste encore mal compris. En effet, les interactions entre les nanoparticules et la paroi bactérienne ont été peu explorées, et leur capacité à traverser cette barrière rigide demeure incertaine. Plusieurs hypothèses ont été proposées :

1. **Passage par les porines non spécifiques** de la membrane externe. Toutefois, cette voie semble peu probable, car le diamètre des porines (environ 2 nm) est trop petit pour laisser passer des particules de plusieurs nanomètres.
2. **Pression mécanique induite par une différence d'osmolalité** entre les milieux interne et externe, permettant un passage forcé. Cependant, des mesures ont montré que l'osmolalité des suspensions de nanoparticules est très faible, excluant cette possibilité.
3. **Production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO)** par les nanoparticules en contact avec la membrane bactérienne. Ces ERO pourraient altérer la membrane, y créer des lésions ou des pores, facilitant ainsi l'entrée des nanoparticules dans le périplasme ou le cytoplasme[64].

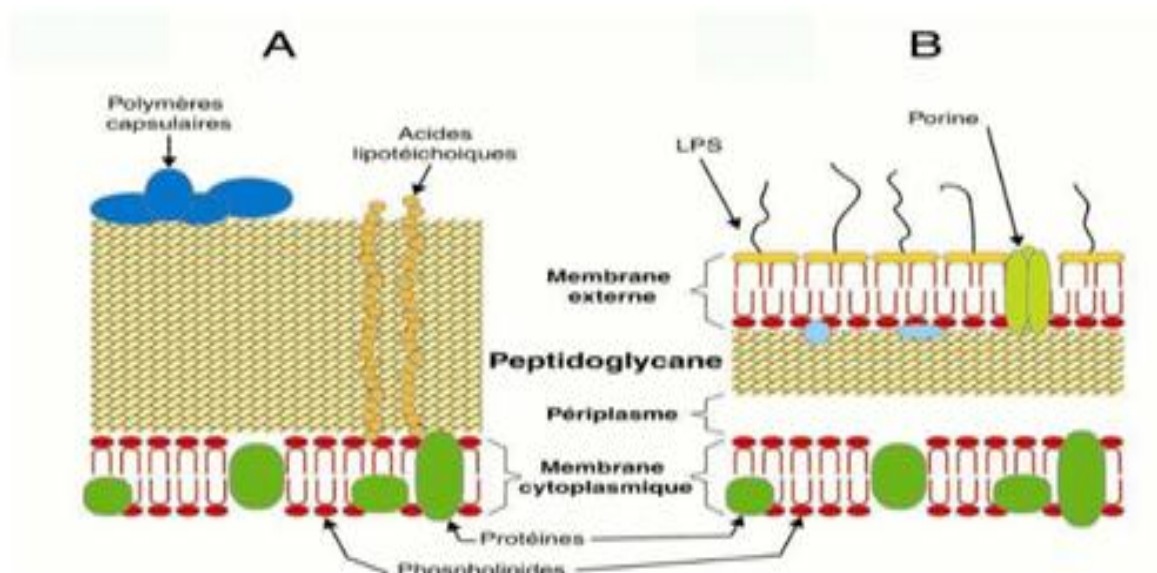


Figure I.9 : Structure bactérie à Gram positive (à gauche) / à Gram négative (à droite)[65].

✓ **Références bibliographiques**

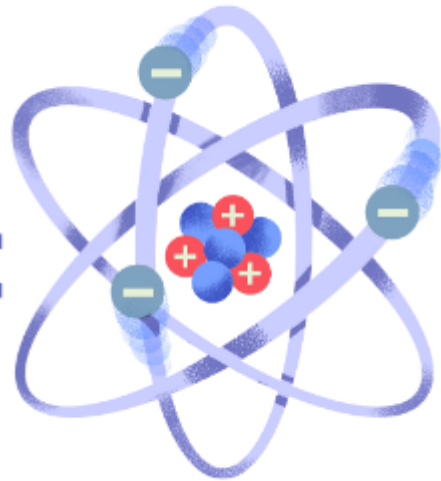
- [1] M. Dumoulin, « Verres nanostructurés par séparation de phases dans le système silice-oxyde d'étain: Elaboration par voie sol-gel et caractérisation microstructurale », PhD Thesis, Limoges, 2013.
- [2] « Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines... - Google Scholar ».
- [3] P. H. Suman *et al.*, « 1D Hybrid Tin Oxide Nanostructures: Synthesis and Applications », in *1D Semiconducting Hybrid Nanostructures*, 1^{re} éd., A. Kumar, D. K. Aswal, et N. Joshi, Éd., Wiley, 2023, p. 97-125. doi: 10.1002/9783527837649.ch5.
- [4] M. Karmaoui *et al.*, « One-Step Synthesis, Structure, and Band Gap Properties of SnO₂ Nanoparticles Made by a Low Temperature Nonaqueous Sol-Gel Technique », *ACS Omega*, vol. 3, n° 10, p. 13227-13238, oct. 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b02122.
- [5] J. Shi, T. Chen, M. Song, et X. Sun, « Insight on the effect of Ni and Ni-N co-doping on SnO₂ anode materials for lithium-ion batteries », *RSC Adv.*, vol. 12, n° 22, p. 13971-13974, 2022.
- [6] E. H. Abderrahim, « Etude des propriétés physiques des couches minces de différents matériaux déposés par technique spray pyrolyse pour l'optoélectronique et photovoltaïque », 2020,
- [7] I. Erdem, H. H. Kart, et T. Cagin, « High pressure phase transitions in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations », *J. Alloys Compd.*, vol. 587, p. 638-645, 2014.
- [8] S. R. Shieh, A. Kubo, T. S. Duffy, V. B. Prakapenka, et G. Shen, « High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 1, p. 014105, janv. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.014105.
- [9] S. Ono, K. Funakoshi, A. Nozawa, et T. Kikegawa, « High-pressure phase transitions in SnO₂ », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 7, 2005,
- [10] J. Shin, S. Kim, D. Lee, et J. Kim, « A parallel multigrid method of the Cahn-Hilliard equation », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 71, p. 89-96, 2013.
- [11] Y. Li *et al.*, « Optical Properties of the High-Pressure Phases of SnO₂: First-Principles Calculation », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, n° 2, p. 1052-1059, janv. 2010, doi: 10.1021/jp909021r.
- [12] K. Balakrishnan, V. Veerapandi, et P. Vajeeston, « High pressure structural phase transition and thermodynamic properties of SnO₂ polymorphs: First principles calculation », *Mater. Today Proc.*, vol. 64, p. 1798-1802, 2022.
- [13] I. Erdem, H. H. Kart, et T. Cagin, « High pressure phase transitions in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations », *J. Alloys Compd.*, vol. 587, p. 638-645, 2014.
- [14] Y. Li *et al.*, « Optical Properties of the High-Pressure Phases of SnO₂: First-Principles Calculation », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, n° 2, p. 1052-1059, janv. 2010, doi: 10.1021/jp909021r.
- [15] H. T. Girao, « Pressure-induced disorder in bulk and nanometric SnO₂ », PhD Thesis, Université de Lyon, 2018.
- [16] C. H. Bartholomew et R. J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons, 2011.
- [17] A. Gurlo, « Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen », *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 10, p. 2041-2052, oct. 2006, doi: 10.1002/cphc.200600292.

- [18] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, et M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley & Sons, 1999.
- [19] R. G. Ewing, « Ion Mobility Spectrometry, 2nd Edition By Gary A. Eiceman (New Mexico State University, Las Cruces, NM) and Zeev Karpas (Nuclear Research Center, Beer-Sheva, Israel). CRC Press (an imprint of Taylor and Francis Group): Boca Raton, FL. 2005. xvi + 350 pp. ISBN 0-8493-2247-2. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 16, p. 5585-5586, avr. 2006, doi: 10.1021/ja0598560.
- [20] C. H. Bartholomew et R. J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons, 2011
- [21] A. Gurlo, « Interplay between O₂ and SnO₂ : Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen », *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 10, p. 2041-2052, oct. 2006, doi: 10.1002/cphc.200600292.
- [22] M. Batzill et U. Diebold, « The surface and materials science of tin oxide », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, n° 2-4, p. 47-154, 2005.
- [23] N. N. Greenwood et A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.
- [24] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, et M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley & Sons, 1999.
- [25] A. K. Yadav et P. Singh, « A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 83, p. 67583-67609, 2015.
- [26] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, et Z. L. Wang, « Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 10, p. 1869-1871, 2002.
- [27] Z. M. Jarzebski et J. P. Marton, « Physical properties of SnO₂ materials: I. preparation and defect structure », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 7, p. 199C, 1976.
- [28] Z. M. Jarzebski et J. P. Marton, « Physical properties of SnO₂ materials: I. preparation and defect structure », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 7, p. 199C, 1976.
- [29] A. Gurlo, « Interplay between O₂ and SnO₂ : Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen », *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 10, p. 2041-2052, oct. 2006, doi: 10.1002/cphc.200600292.
- [30] M. Batzill et U. Diebold, « The surface and materials science of tin oxide », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, n° 2-4, p. 47-154, 2005.
- [31] T. Indira Gandhi, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, et M. Arivanandhan, « Electrical and optical properties of Co²⁺:SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 2, p. 1662-1669, févr. 2016, doi: 10.1007/s10854-015-3938-7.
- [32] M. Batzill et U. Diebold, « The surface and materials science of tin oxide », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, n° 2-4, p. 47-154, 2005.
- [33] A. Gurlo, « Interplay between O₂ and SnO₂ : Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen », *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 10, p. 2041-2052, oct. 2006, doi: 10.1002/cphc.200600292.
- [34] Z. M. Jarzebski et J. P. Marton, « Physical properties of SnO₂ materials: I. preparation and defect structure », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 7, p. 199C, 1976.

- [35] J. Singh, S. Kumar, et N. K. Verma, « Effect of Ni-doping concentration on structural, optical and magnetic properties of CdSe nanorods », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26, p. 1-6, 2014.
- [36] E. Comini, M. Ferroni, V. Guidi, G. Faglia, G. Martinelli, et G. Sberveglieri, « Nanostructured mixed oxides compounds for gas sensing applications », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 84, n° 1, p. 26-32, 2002.
- [37] K. Daoudi, « ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux », PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [38] « Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs Non Dopées Et Dopées Par Voie Sol-gel ».
- [39] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [40] D. Technique, « Le Procédé Sol-Gel », *Rescoll Cent. Technol.*, 2004.
- [41] L. L. Hench et J. K. West, « The sol-gel process », *Chem. Rev.*, vol. 90, n° 1, p. 33-72, janv. 1990, doi: 10.1021/cr00099a003.
- [42] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, et M. Popall, « Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 35-36, p. 3559-3592, 2005.
- [43] B. Lebeau et P. Innocenzi, « Hybrid materials for optics and photonics », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n° 2, p. 886-906, 2011.
- [44] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, Y. Zhang, G. Li, et Q. Yin, « Effects of K₄CuNb₈O₂₃ on the structure and electrical properties of lead-free 0.94 (Na_{0.5}K_{0.5}) NbO₃-0.06 LiNbO₃ ceramics », *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, n° 10, p. 1963-1967, 2009.
- [45] O. Jandl, M. Soell, E. Springmann, et B. Streibl, « Stress analysis of the tape-wound toroidal field magnet concept for ZEPHYR », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, n° 5, p. 2113-2116, 1981.
- [46] K. C. Patil, S. T. Aruna, et T. Mimani, « Combustion synthesis: an update », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, n° 6, p. 507-512, 2002.
- [47] M. Z. Hossain, S. A. Nayem, M. S. Alam, M. I. Islam, G. Seong, et A.-N. Chowdhury, « Hydrothermal ZnO Nanomaterials: Tailored Properties and Infinite Possibilities », *Nanomaterials*, vol. 15, n° 8, p. 609, 2025.
- [48] V. Amendola et M. Meneghetti, « Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 20, p. 3805-3821, 2009.
- [49] S. Barcikowski et G. Compagnini, « Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 9, p. 3022-3026, 2013.
- [50] T. T. Kodas et M. J. Hampden-Smith, « Aerosol processing of materials », *No Title*, 1999,
- [51] C. Suryanarayana, « Mechanical alloying and milling », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 1-2, p. 1-184, 2001.
- [52] J. S. Chen et X. W. (David) Lou, « SnO₂ -Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries », *Small*, vol. 9, n° 11, p. 1877-1893, juin 2013, doi: 10.1002/smll.201202601.

- [53] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, et R. Gao, « Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors », *sensors*, vol. 10, n° 3, p. 2088-2106, 2010.
- [54] G. Korotcenkov, « Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 139, n° 1, p. 1-23, 2007.
- [55] K. Ellmer, « Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes », *Nat. Photonics*, vol. 6, n° 12, p. 809-817, 2012.
- [56] A. S. Kumar, G. Madhu, E. John, S. V. Kuttinarayanan, et S. K. Nair, « Optical and antimicrobial properties of silver nanoparticles synthesized via green route using honey », *Green Process. Synth.*, vol. 9, n° 1, p. 268-274, juin 2020, doi: 10.1515/gps-2020-0029.
- [57] N. Manjula, G. Selvan, et A. R. Balu, « Photocatalytic Performance of SnO₂:Mo Nanopowders Against the Degradation of Methyl Orange and Rhodamine B Dyes Under Visible Light Irradiation », *J. Electron. Mater.*, vol. 48, n° 1, p. 401-408, janv. 2019, doi: 10.1007/s11664-018-6720-9.
- [58] D. Venkatesh, S. Pavalamalar, et K. Anbalagan, « Selective Photodegradation on Dual Dye System by Recoverable Nano SnO₂ Photocatalyst », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, n° 3, p. 939-953, mai 2019, doi: 10.1007/s10904-018-01069-w.
- [59] N. Manjula, G. Selvan, et A. R. Balu, « Photocatalytic Performance of SnO₂:Mo Nanopowders Against the Degradation of Methyl Orange and Rhodamine B Dyes Under Visible Light Irradiation », *J. Electron. Mater.*, vol. 48, n° 1, p. 401-408, janv. 2019, doi: 10.1007/s11664-018-6720-9.
- [60] N. Pertiwi, H. Sanjaya, et M. Patriela, « Enhanced Photocatalytic Activity of Co Doped SnO₂ Nanoparticles for the Degradation of Rhodamine B », *J. Res. Educ. Chem.*, vol. 7, n° 1, p. 48-48, 2025.
- [61] A. Fujishima et K. Honda, « Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode », *nature*, vol. 238, n° 5358, p. 37-38, 1972.
- [62] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 115-129, 1999.
- [63] R. Dadi, « Synthèse de nanoparticules d 'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne », PhD Thesis, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2019.
- [64] Z. A. Boumaaza Sara Guebai Dorra, « Activité antibactérienne des nanoparticules métalliques (Ag₂O, ZnO-Al, TiO₂) vis-à-vis de quelque bactérie pathogène », 2013.
- [65] C. Morlot, « Etude structurale de PBP3 et localisation des six «Penicillin-Binding Proteins» de Streptococcus pneumoniae: implication dans la croissance et la division bactérienne. », PhD Thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2003.

PARTIE EXPERIMENTALE



II.1 Matériels et méthode

II.1.1. Réactifs utilisés

Au cours de cette recherche, divers produits chimiques ont été utilisés pendant les différentes phases de la synthèse des nanoparticules. Chaque élément a été choisi pour son rôle précis dans le processus, que ce soit en tant que précurseur, stimulateur, solvant, ou même stabilisant. Ces produits, employés dans un environnement maîtrisé, ont favorisé une synthèse efficace et reproductible des matériaux. Dans le tableau suivant, nous avons présenté une liste de ces produits, en montrant leurs noms systématiques, leurs formules chimiques, leur pureté et leurs sources.

Tableau II.1: Réactifs chimiques utilisés.

Réactifs	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Chlorure d'étain	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.99%	Sigma Aldrich
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95%	Biochem
Nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99 \%$	Merck
Hydroxyde de sodium	NaOH	99%	Specilab
Chlorure de sodium	NaCl	$\geq 99 \%$	Biochem
Acide chlorhydrique	HCl	37%	Honeywell

II.1.2 Le méthyle violet 2B

Le Méthyle Violet 2B, aussi appelé Cristal Violet, est un colorant basique de type cationique utilisé dans de nombreuses applications industrielles. Sa structure moléculaire contenant des groupes aminés quaternaires lui confère une charge positive stable, même en milieu basique[1]. Cela explique son affinité pour les surfaces chargées négativement, comme celles des oxydes métalliques. Ce colorant est également toxique pour l'environnement, avec des effets potentiellement mutagènes et cancérogènes, et il nuit à la vie aquatique en perturbant la photosynthèse et l'équilibre en oxygène[2].

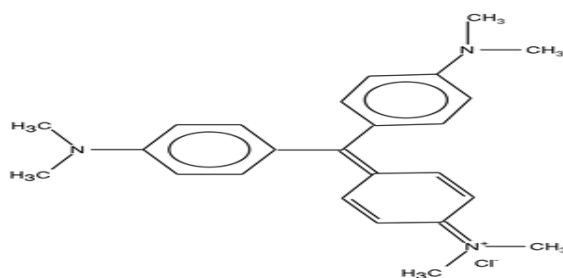


Figure II.1 : Structure de méthyle violet.

Tableau II.2 : Propriétés de méthyle violet.

Propriété	Valeur / Description
Nom IUPAC	Hexaméthylpararosaniline chloride
Formule chimique	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire	407.98 g/mol
Solubilité dans l'eau	Soluble (formation d'une solution violette)
Solubilité dans l'alcool	Partiellement soluble
pKa	Environ 1.0 à 1.6 (dépend du solvant)
Charge	Cationique (+)
λ max (absorption UV-Vis)	Environ 588 nm
Stabilité thermique	Stable jusqu'à ~200 °C
Toxicité	Mutagène, potentiellement cancérigène, toxique pour les organismes aquatiques
Utilisation courante	Colorant textile, colorant biologique (coloration de Gram), traceur

II.2 Techniques de caractérisations

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X, aussi appelée DRX, est une technique de caractérisation physico-chimique qui illustre la structure de la matière. Cette technique est extrêmement utile pour l'examen des solides cristallins, bien que des recherches par DRX soient également réalisées sur des verres et même des liquides. Cette méthode permet d'acquérir des données structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, arrangement des atomes dans la maille élémentaire), texturales (taille des cristallites, contraintes internes du réseau) et de composition (analyses qualitative et quantitative, en comparant la localisation et l'amplitude des pics de diffraction mesurés). La diffraction des rayons X est sensible au nuage électronique : plus un élément est lourd, plus elle fournit d'informations à son sujet [3].

❖ Principe

La diffraction des rayons X repose sur l'interaction du rayonnement X avec la matière cristalline. Ce phénomène peut être interprété comme une réflexion du faisceau incident sur des ensembles de plans atomiques au sein du réseau cristallin. Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé vers un matériau cristallisé, une partie de ce rayonnement est absorbée, tandis qu'une autre fraction est réfléchiée par les plans réticulaires.

Sous l'effet du rayonnement incident, les électrons des atomes sont mis en mouvement, ce qui entraîne une réémission d'ondes électromagnétiques de même nature, principalement par diffusion élastique, aussi appelée diffusion Rayleigh. Les ondes réémises interfèrent entre elles de manière constructive ou destructive, selon les angles d'incidence et les distances interréticulaires. Dans certaines directions, ces interférences donnent lieu à une intensité renforcée du rayonnement diffusé : Ce phénomène directionnel constitue la diffraction des rayons X.

Le rayonnement diffusé par les différents plans atomiques d'un cristal peut interférer de manière constructive, conduisant à l'apparition de pics de diffraction, correspondant à des maxima d'intensité. La condition nécessaire à cette interférence constructive est définie par la loi de Bragg, qui établit une relation entre la distance interréticulaire des plans cristallins notés par les indices de Miller (hkl), l'angle d'incidence θ , la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé, ainsi que l'ordre de diffraction n. Cette loi s'exprime par la relation suivante [4] :

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

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance inter -réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques d'une même famille (distance entre les plans atomiques).

$\theta_{(hkl)}$: demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur "faisceau diffracté") (angle d'incidence du faisceau) (angle de Bragg).

n : ordre de diffraction (nombre entier).

λ : longueur d'onde des rayons X.

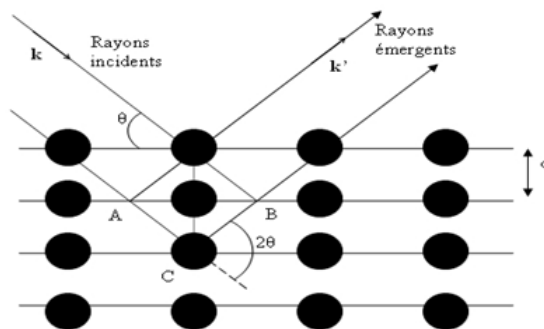


Figure II.2: Diffraction des rayons X par une structure cristalline.

❖ Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées au sein du Laboratoire de Synthèse et Catalyse, rattaché à la Faculté des Sciences de la Matière de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type *Rigaku MiniFlex600*. Cet appareil utilise un rayonnement X caractéristique du cuivre, correspondant à la raie $K\alpha$, dont la longueur d'onde est de $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Le fonctionnement du diffractomètre est assuré sous une tension d'accélération de 45 Kv, ce qui permet d'obtenir une intensité de rayonnement suffisante pour la détection précise des pics de diffraction. Ce dispositif est bien adapté à l'analyse structurale des matériaux en poudre et permet l'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons étudiés.

Pour chaque analyse, les échantillons ont été préparés sous forme de poudres homogènes, afin d'assurer une distribution uniforme des particules et d'éviter les effets de texture. Les poudres ont été déposées sur un porte-échantillon en verre, et leur surface a été soigneusement nivelée pour garantir une orientation aléatoire des cristaux. Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur une plage angulaire de 2θ variant de 10° à 80° , avec un pas de balayage de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 1 seconde par point. Cette configuration a permis d'obtenir une résolution suffisante pour l'identification des pics de diffraction et l'analyse des structures cristallines. Les conditions de mesure, comprenant une tension d'accélération de 45 kV et une intensité de courant de 15 mA, ont été optimisées pour obtenir des spectres précis, permettant ainsi une caractérisation détaillée des phases cristallines présentes dans les échantillons.



Figure II.3: Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

II.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques au sein de l'échantillon [5].

Un spectromètre FTIR (Fourier Transform Infrared) se compose principalement des éléments suivants :

- **Source de rayonnement infrarouge** : génère un faisceau lumineux couvrant une large gamme de longueurs d'onde.
- **Interféromètre de Michelson** : modifie la différence de chemin optique pour produire des interférences nécessaires à l'acquisition de l'interférogramme.
- **Compartiment échantillon** : conçu pour accueillir différents types d'accessoires (porte-échantillons), en fonction du mode de mesure choisi, qu'il s'agisse de réflexion ou de transmission.
- **Détecteurs photosensibles** : chargés de mesurer l'intensité du rayonnement transmis ou réfléchi par l'échantillon. Ces détecteurs peuvent être de deux types:
 - **Pyroélectrique** : comme le détecteur DTGS (*Deuterated Triglycine Sulfate*), qui produit un courant électrique proportionnel à la variation de température entre ses deux faces.

- **Photoélectrique** : tel que le détecteur MCT (*Mercurie Cadmium Tellure*), constitué d'un monocristal de HgCdTe déposé sur un support inerte, générant une tension lorsqu'il absorbe des photons.
- **Convertisseur analogique-numérique (CAN)** : interroge régulièrement le détecteur, transforme le signal analogique en signal numérique, et le transmet au système informatique pour traitement et affichage du spectre.

❖ Principe

Elle repose sur le fait que les molécules vibrent à des fréquences spécifiques en fonction de leurs liaisons chimiques et de leur structure. Lorsqu'un rayonnement infrarouge est dirigé vers un échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées, provoquant des transitions vibratoires caractéristiques. Chaque type de liaison (O-H, C=O, N-H, etc.) possède une signature spectrale propre [6]. La particularité de la FTIR réside dans l'utilisation d'un interféromètre de Michelson, qui module l'ensemble des longueurs d'onde en un seul faisceau. Le signal obtenu, appelé interférogramme, est ensuite transformé mathématiquement (via une transformée de Fourier) pour obtenir un spectre en fonction des nombres d'onde (cm^{-1}), représentant l'intensité d'absorption en fonction de la fréquence [7]. Cette approche permet une acquisition rapide, une haute résolution et une excellente sensibilité.

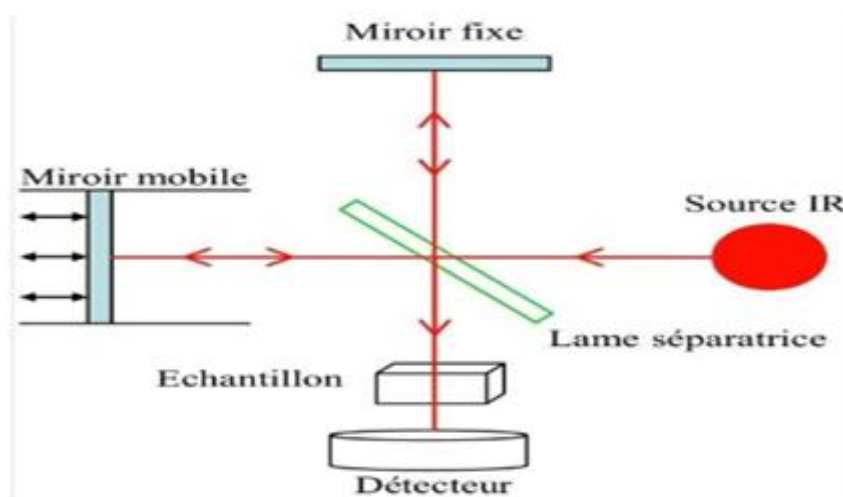


Figure II.4: Schéma général d'un Spectromètre FTIR.

A. Appareillage

L'analyse infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU de type FTIR-8400, disponible au sein du laboratoire de génie physique de la Faculté des Sciences de la Matière – Université de Tiaret. L'appareil opère dans une gamme spectrale allant de 4000 à 400 cm^{-1} .



Figure II.5: Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.

II.2.3 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique basée sur l'absorption de la lumière dans les régions ultraviolettes (200–400 nm) et visible (400–800 nm) du spectre électromagnétique. Elle permet de déterminer la structure électronique des molécules, d'étudier les transitions électroniques et d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives de divers composés organiques ou inorganiques [8].

❖ Principe

Le principe de cette méthode repose sur l'absorption du rayonnement par les électrons d'une molécule lorsqu'ils passent d'un niveau d'énergie fondamental à un niveau excité. Ces transitions concernent principalement les électrons $\pi \rightarrow \pi^*$ (dans les liaisons multiples) et $n \rightarrow \pi^*$ (électrons non liants vers orbitales anti-liantes), ce qui rend cette technique particulièrement utile pour l'étude des composés conjugués et des ions métalliques de transition [9].

Le spectre UV-Visible d'un échantillon est obtenu en mesurant l'intensité de la lumière transmise à travers la solution, comparée à un blanc, en fonction de la longueur d'onde. L'absorbance (A) est reliée à la concentration par la loi de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l_A \dots\dots\dots (2)$$

Où ϵ est le coefficient d'extinction molaire, c est la concentration et l la longueur du trajet optique.

❖ Appareillage

L'appareil utilisé pour les analyses UV-Visible dans ce travail est un spectrophotomètre de type UV-1650 PC de marque SHIMADZU.



Figure II.6: Spectrophotomètre UV-Visible type UV-1650 PC de marque SHIMADZU.

II.2.4 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB), ou Scanning Electron Microscopy (SEM), est une technique d'imagerie permettant d'obtenir des images haute résolution de la surface des matériaux. Contrairement aux microscopes optiques, le MEB utilise un faisceau d'électrons pour sonder la surface de l'échantillon, ce qui permet d'atteindre des grossissements de plusieurs centaines de milliers de fois, avec une profondeur de champ élevée [10].

❖ Principe

Le principe du MEB repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé et la surface de l'échantillon. Lorsqu'ils frappent la surface, les électrons génèrent différents signaux (électrons secondaires, rétrodiffusés, rayons X), qui sont collectés par des détecteurs pour reconstruire une image ou analyser la composition chimique du matériau [11].

Composants principaux :

- Canon à électrons

Génère un faisceau d'électrons à haute énergie (1–30 keV). On utilise souvent une cathode en tungstène, LaB₆ ou une source à émission de champ.

- **Colonnes électromagnétiques**

Composées de lentilles magnétiques qui focalisent et dirigent le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

- **Chambre d'échantillon**

Contient une platine motorisée où est placé l'échantillon, souvent sous vide poussé.

- **Détecteurs**

- **Électrons secondaires (SE)** : pour l'imagerie topographique.

- **Électrons rétrodiffusés (BSE)** : pour le contraste de composition.

- **Rayons X (EDS/EDX)** : pour l'analyse élémentaire.

- **Système de balayage et d'affichage** : Contrôle le déplacement du faisceau ligne par ligne et affiche les signaux reçus sous forme d'images numériques.

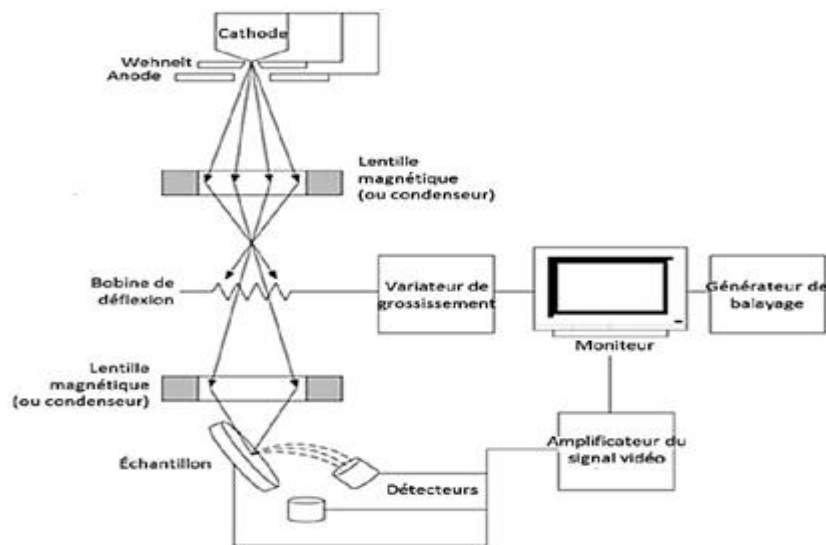


Figure II.7: Schéma de principe de MEB [12].

❖ Appareillage

Le Quattro ESEM dispose d'un canon à émission de champ (FEG), qui assure une excellente résolution, tandis que ses trois modes de vide offrent la flexibilité nécessaire pour accueillir une large gamme d'échantillons.



Figure II.8 : Microscope électronique à balayage Thermo Scientifique Quattro ESEM.

II.3 Synthèse des photocatalyseurs

Le choix de la méthode de synthèse joue un rôle crucial dans le contrôle des propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux, ce qui a un impact direct sur leur performance photocatalytique. En effet, la taille des particules, la surface spécifique, la cristallinité et la morphologie peuvent être ajustées selon le procédé utilisé [13]. Dans cette étude, la méthode sol-gel a été sélectionnée en raison de sa simplicité, de son faible coût, de la possibilité d'obtenir des nanoparticules homogènes à température modérée et de son efficacité pour incorporer des éléments dopants tels que le cobalt [14].

Pour élaborer ce matériau, le protocole expérimental suivant a été mis en œuvre :

➤ Synthèse de SnO_2 pur

Une masse de **8,37 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** a été dissoute dans **100 ml d'éthanol absolu**. Le mélange a ensuite été chauffé à **80°C pendant 2 heures** dans un bécher fermé, afin de favoriser l'hydrolyse et la formation d'un précurseur homogène. Après cette étape, le récipient a été ouvert et la solution a été maintenue sous agitation tout en poursuivant le chauffage jusqu'à l'**évaporation complète du solvant**, conduisant à la formation d'une poudre préliminaire. Cette poudre a ensuite été reprise dans **50 ml d'éthanol**, et le mélange a été de nouveau chauffé sur plaque tout en ajoutant de l'**eau distillée goutte à goutte** afin de favoriser la réorganisation structurale du gel. À l'issue de cette étape, une poudre fine a été obtenue, puis soumise à un **séchage** avant d'être **calcinée à deux températures différentes (500 °C et 700 °C)**, dans le but d'étudier l'effet de la température sur la cristallinité et la morphologie des nanoparticules de SnO_2 .

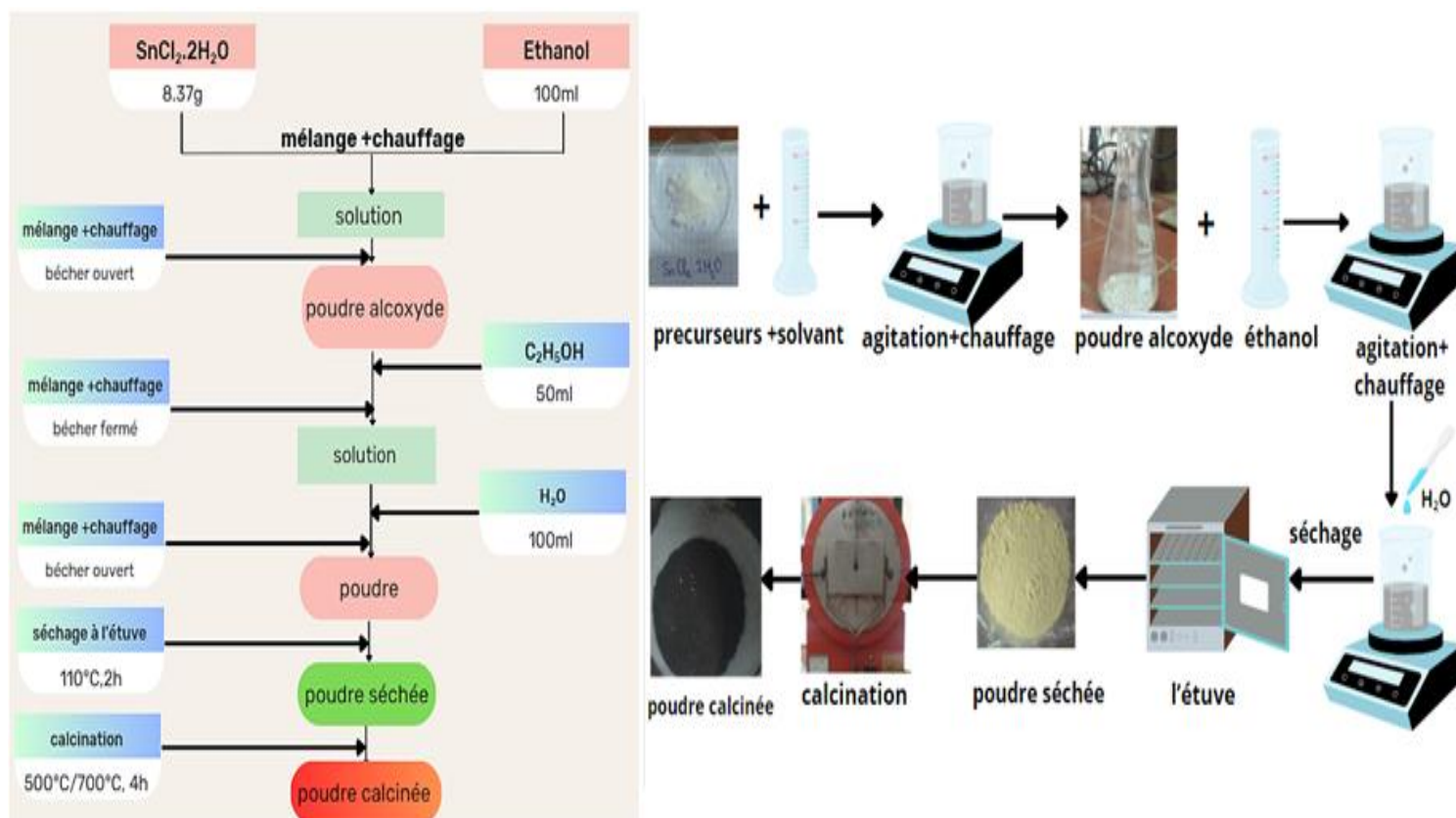


Figure II.9 : Protocole de synthèse de SnO_2 pur.

➤ Synthèse de SnO_2 modifié

La synthèse des nanoparticules de SnO_2 dopé au cobalt a été réalisée à l'aide d'une méthode sol-gel modifiée. Une masse de **3,37 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** a été dissoute dans **100 ml d'éthanol absolu** sous agitation magnétique. Le mélange a ensuite été chauffé à **80 °C pendant 2 heures** dans un bécher fermé afin de favoriser l'hydrolyse du précurseur. Après cette étape, le récipient a été ouvert et la solution a été maintenue sous agitation et chauffage jusqu'à l'**évaporation complète de l'éthanol**, conduisant à la formation d'une poudre intermédiaire. Par la suite, une masse **M g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** a été dissoute dans **100 ml d'eau distillée**. La solution obtenue a été ajoutée progressivement à la poudre précédemment obtenue, puis le mélange a été chauffé sur une plaque tout en étant agité, permettant l'incorporation du cobalt dans le réseau du SnO_2 . À l'issue de cette étape, une poudre humide a été obtenue, ensuite **séchée**, puis **calcinée à deux températures (500 °C et 700 °C)**.

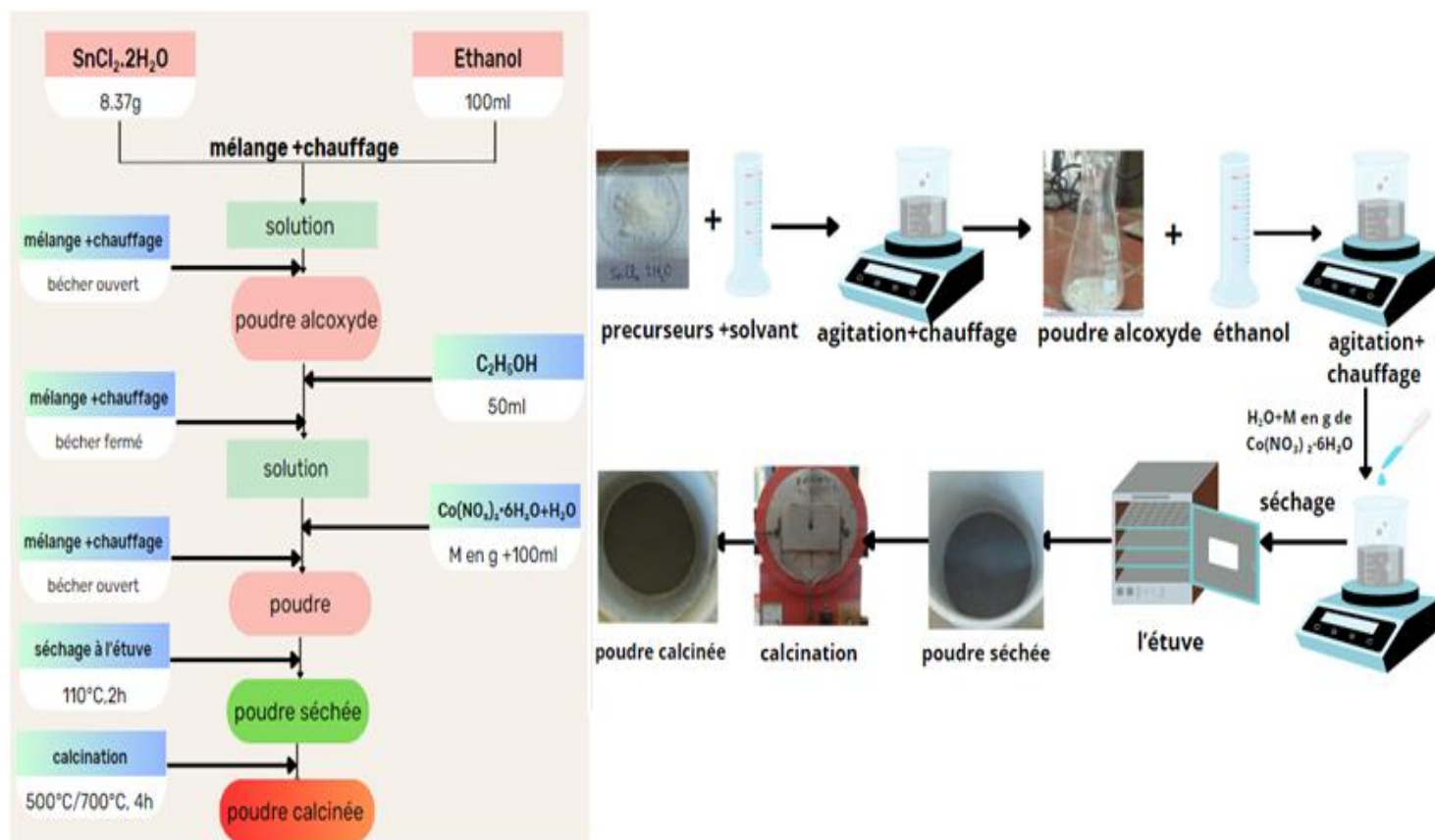


Figure II.10 : Protocole de synthèse de SnO₂ modifié.

II.4 Résultats et discussions

➤ Résultats DRX

Les structures cristallines et la composition de phase des échantillons préparés ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons en utilisant un mini diffractogramètre Rigaku (DRX) avec un rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5416\text{\AA}$) à une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{min}$ dans la plage de balayage de 0 à 80° . L'identification cristallographique des structures des échantillons a été réalisée en comparant les diffractogrammes de DRX expérimentaux aux normes respectées fournies par le Comité mixte sur la diffraction des poudres et les normes (ICDD). Les figures II.11-18, montrent les diffractogrammes de diffraction des rayons X de poudres de SnO_2 modifiées par le cobalt préparé par procédé sol-gel et recuites à 500 et 700°C . On peut noter que ces poudres de SnO_2 sont polycristallines avec des structures tétraгонаles. Les pics correspondant aux directions (110), (101), (200), (211) et (220) sont compatibles avec les données standard JCPDS (n° :41-1445) [15]. Nous avons remarqué que l'incorporation des ions cobalt engendre la formation d'une nouvelle phase cristalline correspondant à phase spinelle de Co_3O_4 (groupe d'espace F-43m, JCPDS card N°. 42-1467), dont l'intensité des réflexions augmente de façon considérable avec l'augmentation du taux d'incorporation de l'ion cobalt. Ces pics sont principalement identifiés aux angles 31.46° , 37.02° et 44.95° , dont les plans sont (220), (311) et (400), respectivement [16]. Aucun décalage relatif des positions des pics n'a été observé observés dans les spectres XRD du SnO_2 dopé, ce qui confirme que l'incorporation des ions cobalt a provoqué la formation d'une nouvelle phase et n'a pas était introduite dans le réseau cristallin de SnO_2 .

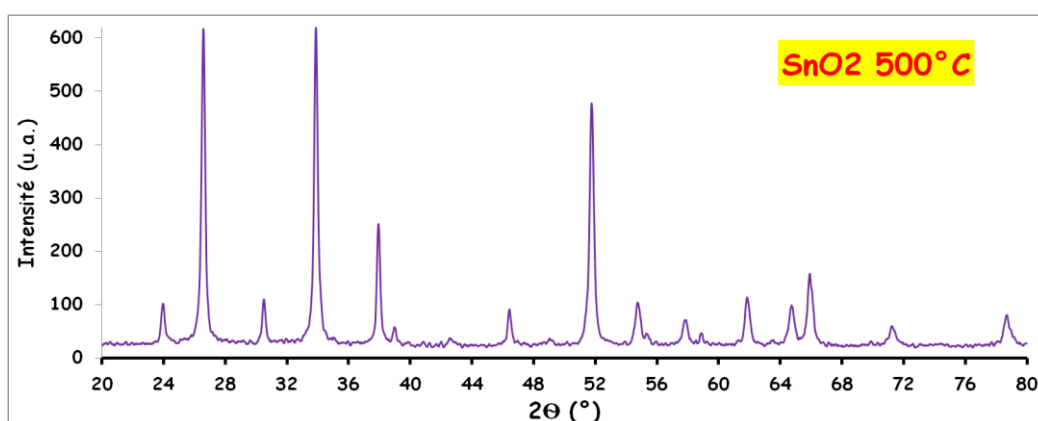


Figure II.11 : Diffractogramme DRX de SnO_2 non dopé calciné à 500°C .

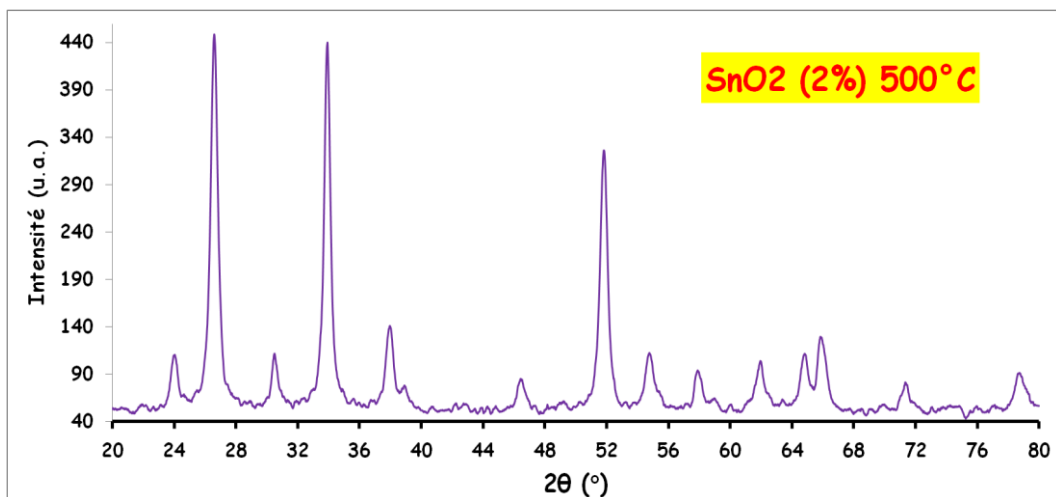


Figure II.12: Diffractogramme DRX de SnO_2 dopé 2% calciné à 500°C .

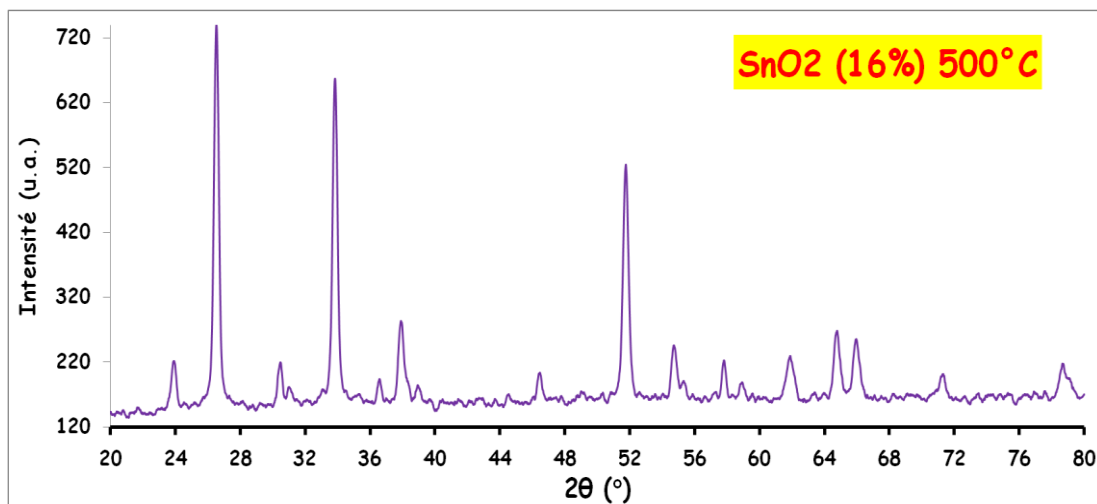


Figure II.13 : Diffractogramme DRX de SnO_2 dopé 16% calciné à 500°C .

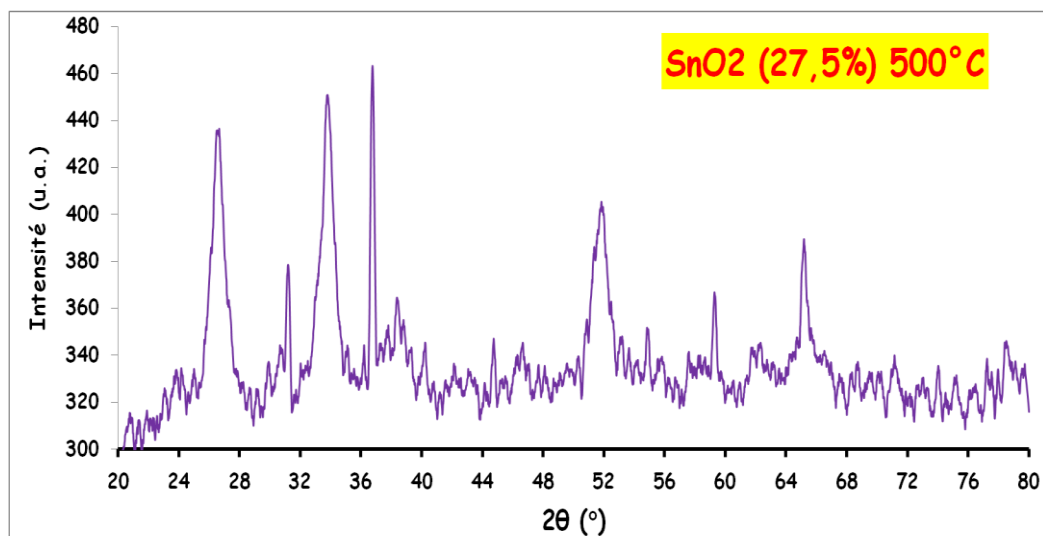


Figure II.14 : Diffractogramme DRX de SnO_2 dopé 27,5% calciné à 500°C .

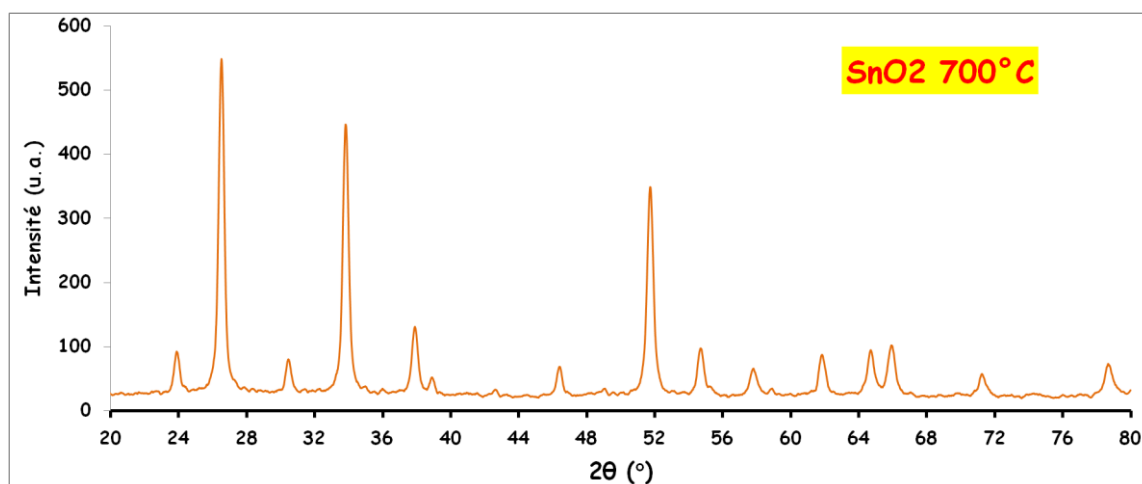


Figure II.15 : Diffractogramme DRX de SnO_2 non dopé calciné à 700°C .

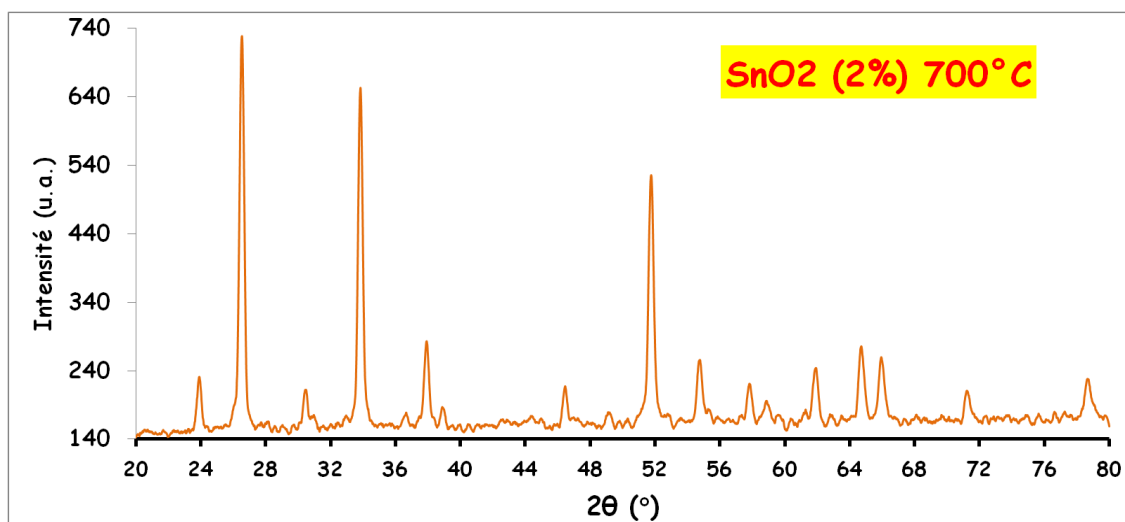


Figure II.16 : Diffractogramme DRX de SnO_2 dopé 2% calciné à 700°C .

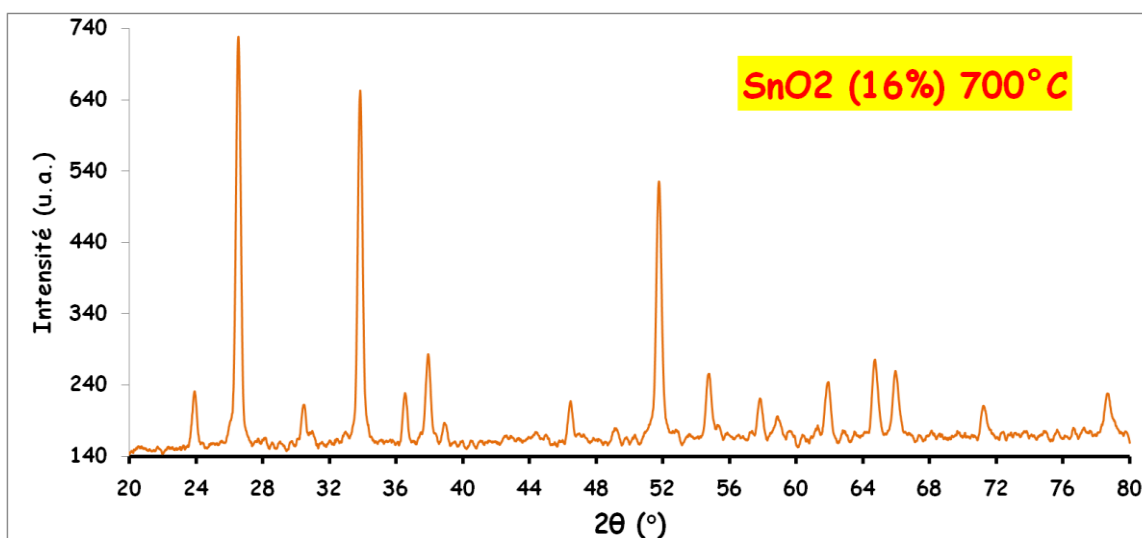


Figure II.17 : Diffractogramme DRX de SnO_2 dopé 16% calciné à 700°C .

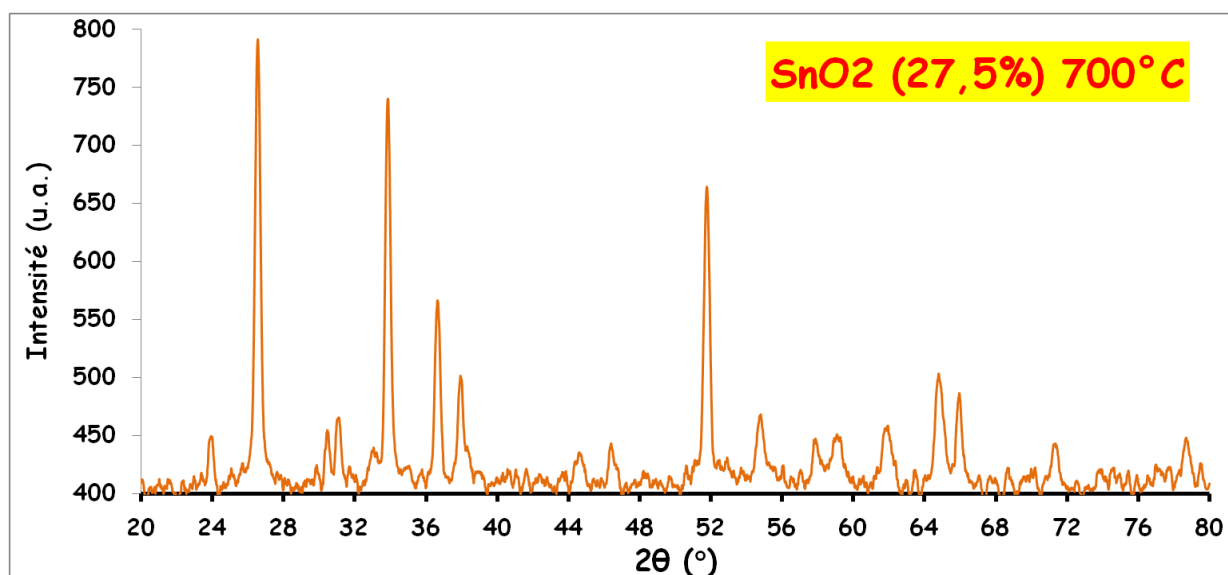


Figure II.18 : Diffractogramme DRX de SnO₂ dopé 27.5% calciné à 700°C.

Comme illustré sur les figures II.19-22, l'augmentation de la température de recuit (T_a) améliorera la structure cristalline en augmentant légèrement l'intensité des plans. Une telle amélioration de la structure cristalline pourrait être en accord avec l'augmentation de la taille des cristallites car les petites nanoparticules qui se rejoignent les uns les autres dans les plans et s'agglomèrent avec l'augmentation de la température de recuit, comme indiqué dans le tableau (1). Les matériaux recuits à une température de 700 °C montrent une forte orientation de croissance préférentielle le long du plan (110) et les pics de diffraction des poudres devenant plus nets, à leur tour conduit à un accroissement des cristallites, provoquant une amélioration de la cristallinité des matériaux [17], [18], [19]. D'autre part, il a été démontré que la température de frittage affecte les joints de grains du SnO₂, ce qui entraîne une modification de la surface [20], cette constatation est en accord avec d'autres [21].

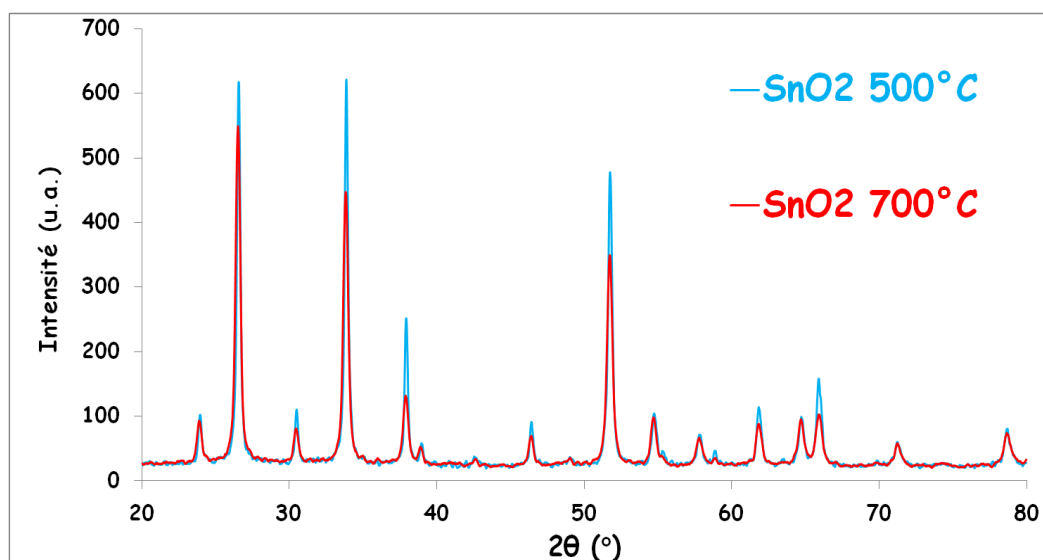


Figure II.19 : Superposition des diffractogrammes non dopé à 500°C et 700°C.

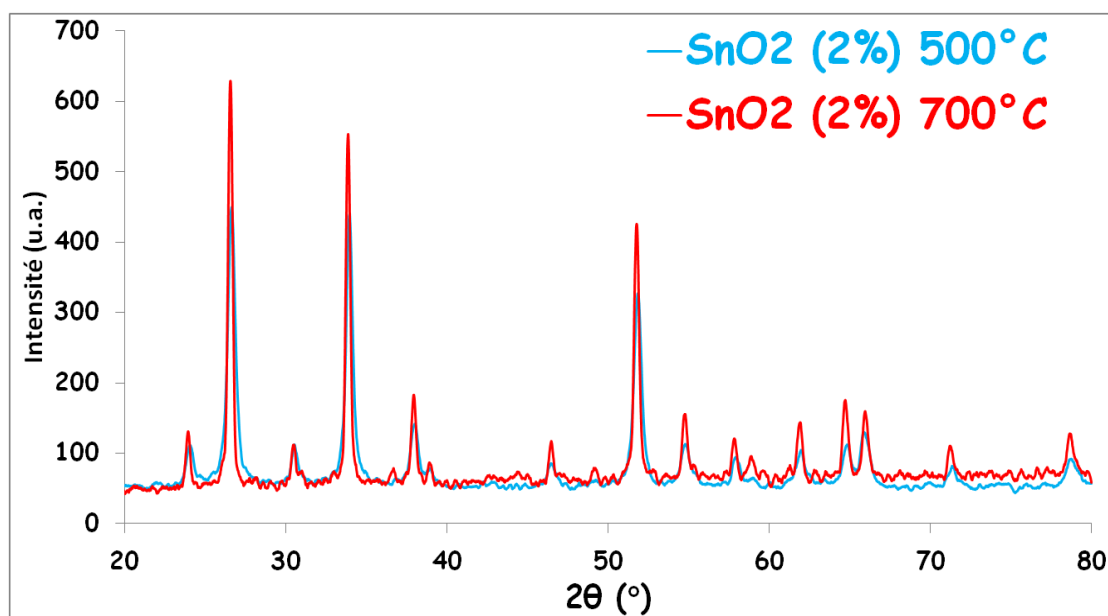


Figure II.20 : Superposition des diffractogrammes dopé 2% à 500°C et 700°C.

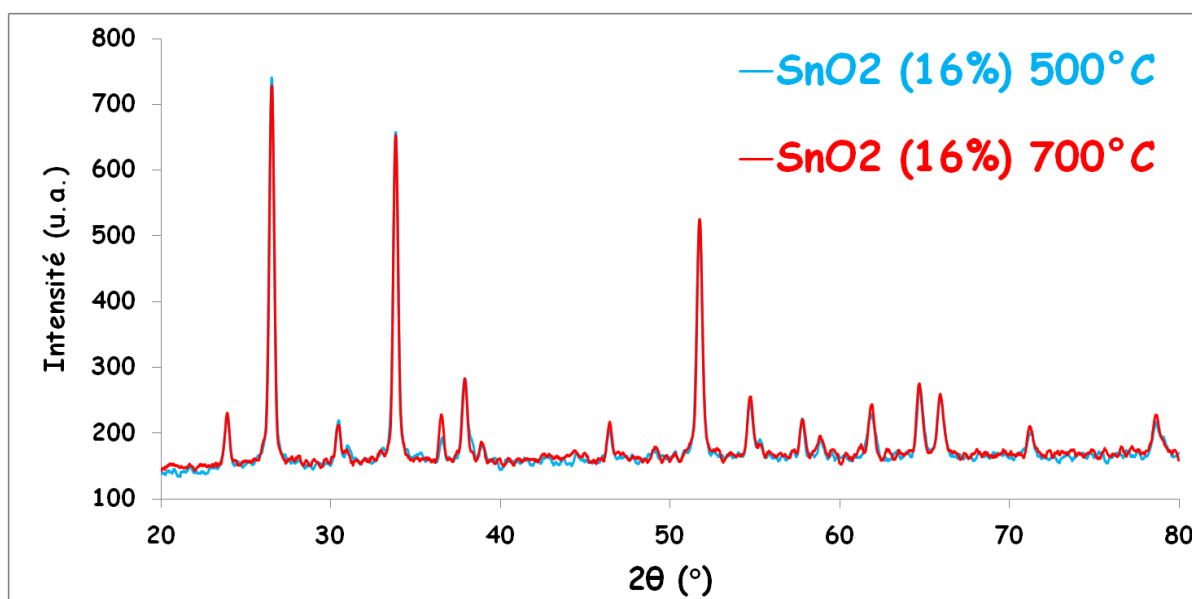


Figure II.21 : Superposition des diffractogrammes dopé 16% à 500°C et 700°C.

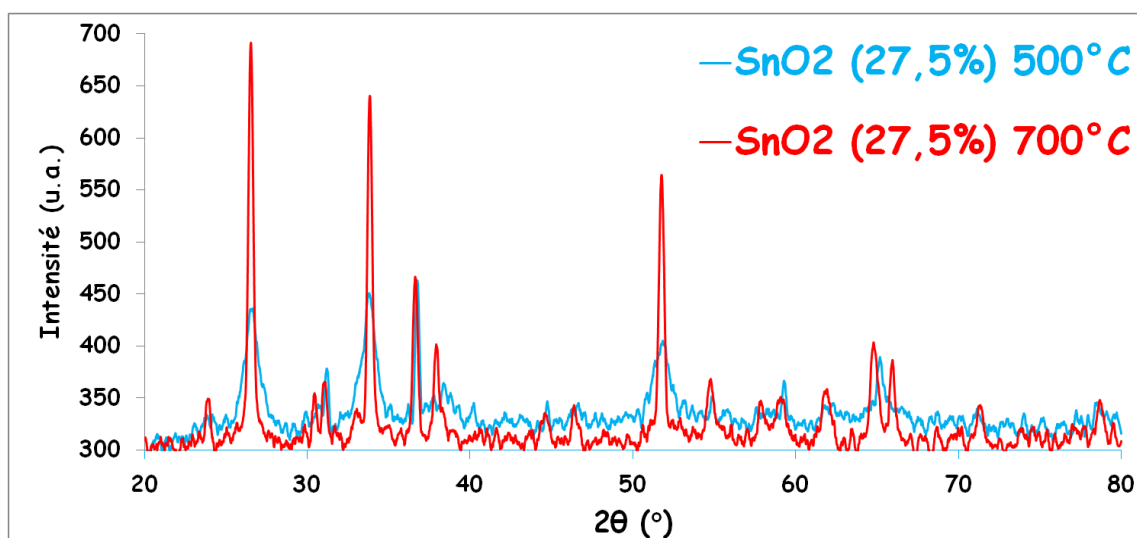


Figure II.22 : Superposition des diffractogrammes dopé 27.5% à 500°C et 700°C.

Cependant, l'augmentation du taux d'incorporation du cobalt entraîne une diminution progressivement de l'intensité des pics de SnO_2 tandis que l'intensité des pics de Co_3O_4 augmente (figure II.23,24). L'ensemble des pics s'élargissent, sans décalage de la position initiale, indiquant une réduction de la cristallinité [22].

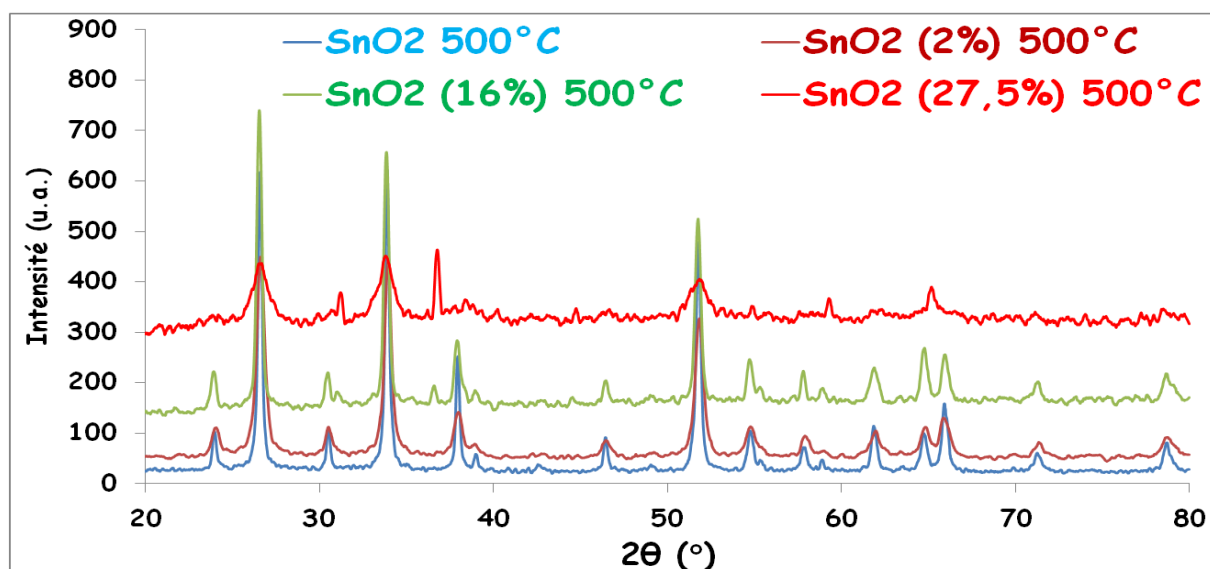


Figure II.23: Superposition des diffractogrammes à 500°C.

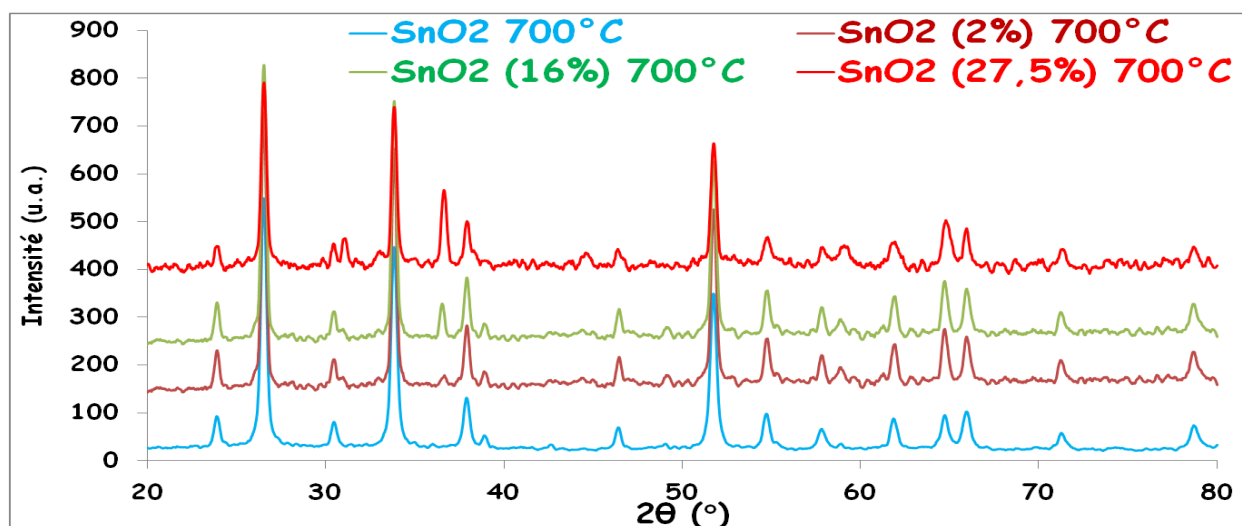


Figure II.24 : Superposition des diffractogrammes à 700°C.

La diffraction des rayons X est une méthode convenable et pratique pour la détermination de la taille moyenne des cristallites des matériaux nanocristallins [23]. La taille des cristallites (D) des différents matériaux préparés est calculée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer traduite par l'équation (3) [24] :

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \dots\dots\dots (3)$$

Où D est la taille du cristal, calculée à partir de la largeur à mi-hauteur β de toutes les réflexions intenses, λ est la longueur d'onde du rayonnement $\text{CuK}\alpha$ et k est la constante d'élargissement variant avec l'habitus cristallin et choisie à 0,9.

La microcontrainte (ϵ) et la densité de dislocations (δ) différents matériaux ont été calculées à l'aide des équations (4) et (5), respectivement [25] :

$$\epsilon = \beta / (4 \tan \theta) \dots \dots \dots (4)$$

$$\delta = n / D^2 \dots \dots \dots (5)$$

Où D est la taille des grains et n est un facteur presque égal à l'unité pour la densité minimale de dislocations.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.1 et illustrés sur les figures II.25-27:

Tableau II.3: Valeurs de la taille moyenne, microstrain, et densité de dislocation.

Echantillons	Taille moyenne des cristallites D (nm)	Microstrain ϵ	Densité de dislocation δ (nm ⁻²)
SnO ₂ (500°C) 0%	28,11	3,65 10 ⁻³	1,26 10 ⁻³
SnO ₂ (500°C) 2%	15,92	7,36 10 ⁻³	3,94 10 ⁻³
SnO ₂ (500°C) 16%	22,31	5,19 10 ⁻³	2,01 10 ⁻³
SnO ₂ (500°C) 27,5%	10,71	1,48 10 ⁻³	8,70 10 ⁻³
SnO ₂ (700°C) 0%	20,29	5,61 10 ⁻³	4,92 10 ⁻³
SnO ₂ (700°C) 2%	23,37	4,87 10 ⁻³	1,83 10 ⁻³
SnO ₂ (700°C) 16%	23,94	4,86 10 ⁻³	1,74 10 ⁻³
SnO ₂ (700°C) 27,5%	22,22	5,16 10 ⁻³	2,02 10 ⁻³

La figure II.25 montre que la taille des cristallites de SnO₂ pur diminue avec l'augmentation de la température. La taille des cristallites diminue de 28,11 nm à 20,29 nm lorsque la température de recuit passe de 500°C à 700 °C. Cependant, la taille des cristallites des échantillons modifiés par le cobalt augmente avec l'augmentation de la température à cause de la formation probable d'agglomérats. Les figures II.26 et 27, présente l'évolution du microstrain et la densité de dislocation des matériaux préparés en fonction du taux d'incorporation du cobalt et la température de calcination.

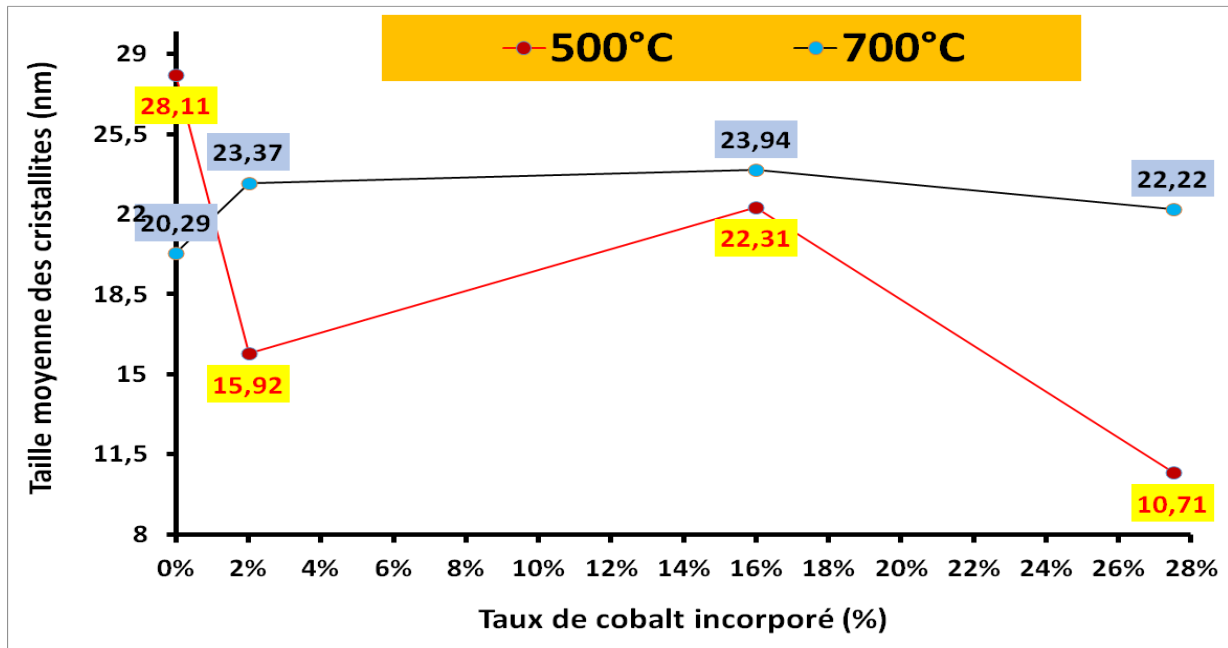


Figure II.25 : Évolution de la taille des grains avec le taux de dopage.

Le microstrain, autant que mesure de la distorsion du réseau d'un matériau, peut être influencé au même temps par la température de frittage et le dopage. Il a été prouvé expérimentalement, que l'augmentation de la température entraîne souvent une diminution du microstrain. En revanche, une introduction d'impuretés (dopage), peut causer un déséquilibre du réseau et engendre en conséquence, une augmentation du microstrain, en particulier à des niveaux de dopage élevés.

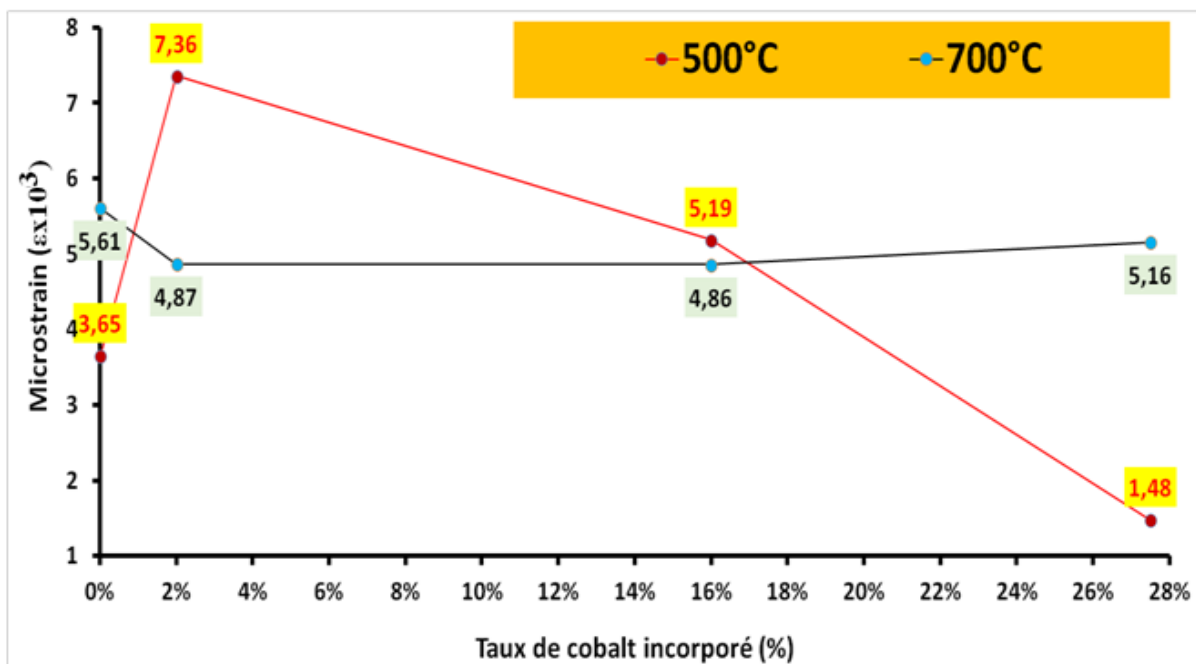


Figure II.26 : Évolution de microstrain avec le taux de dopage.

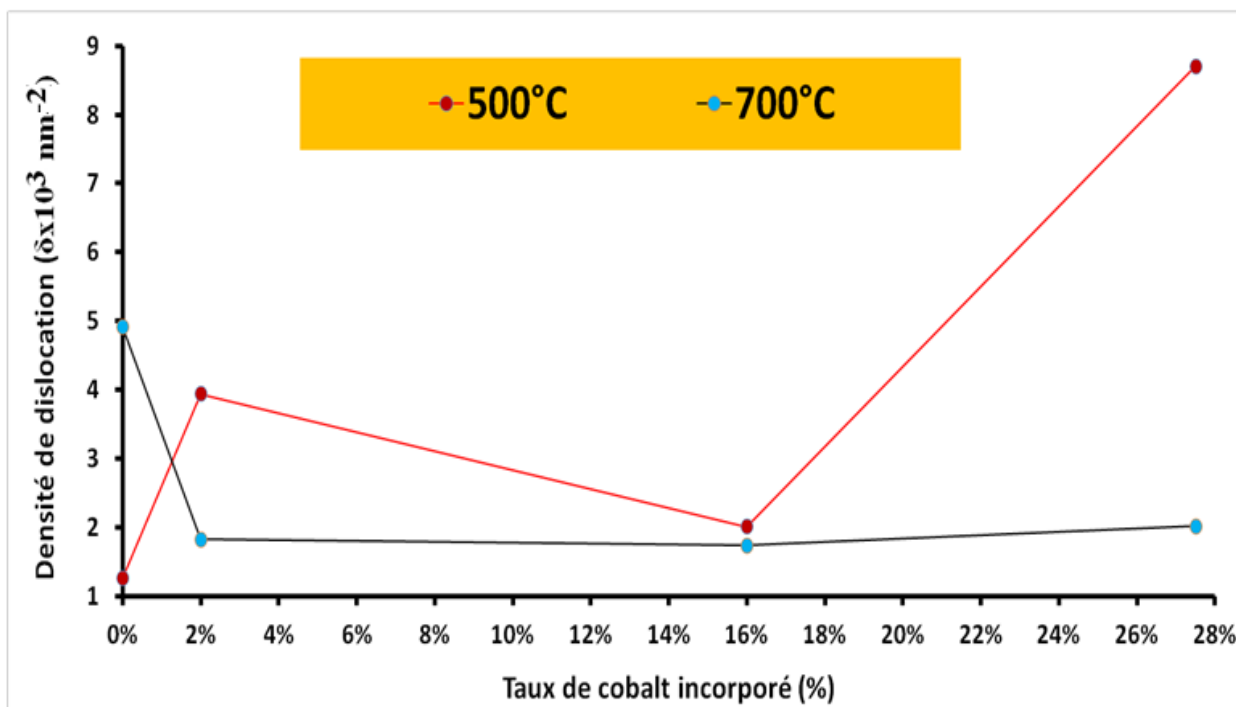
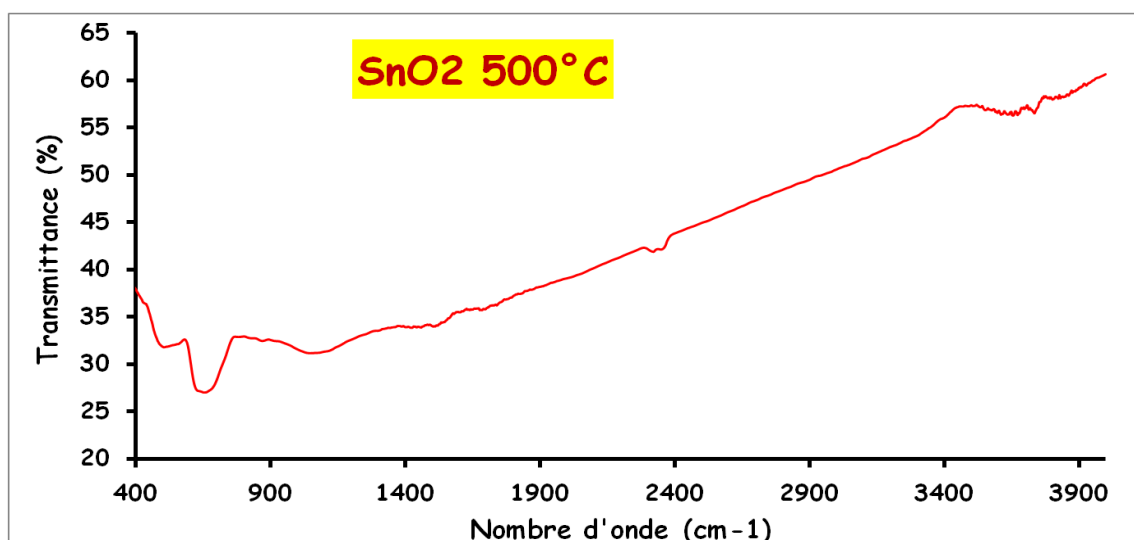
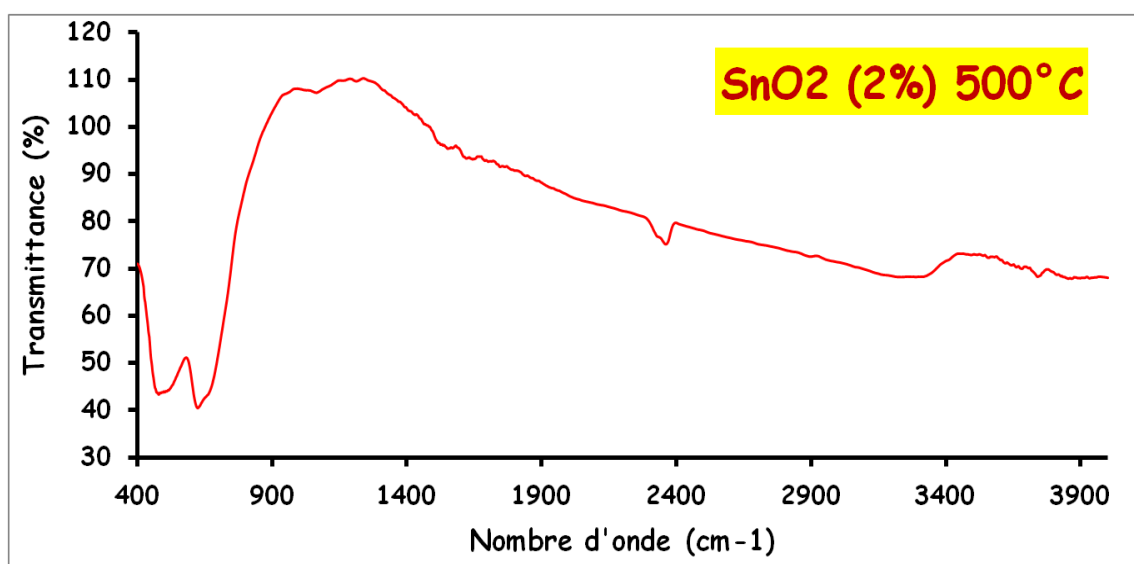
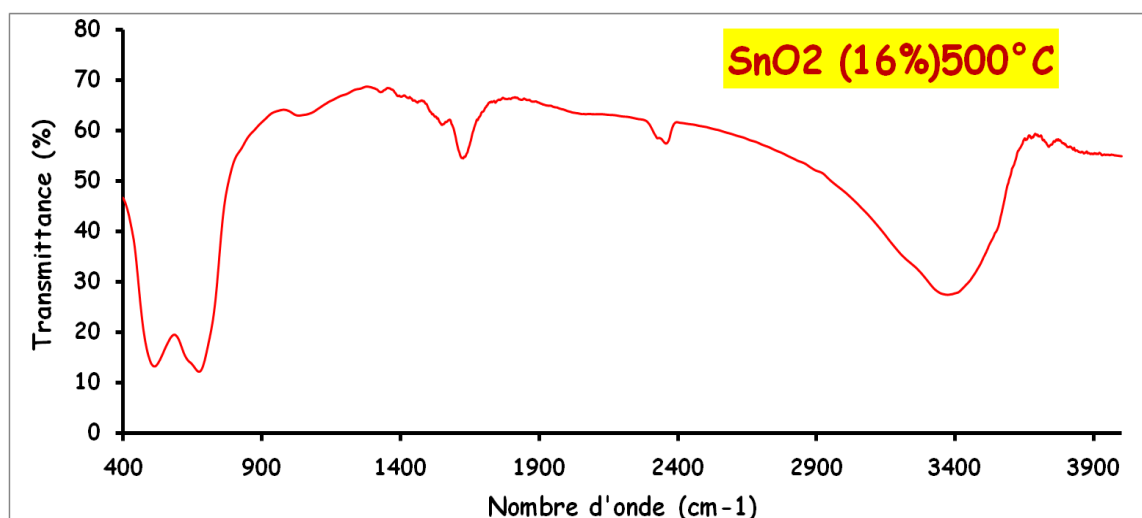


Figure II.27 : Évaluation de densité de dislocation avec le taux de dopage.

➤ Résultats Infrarouge

Les figures II.28-37, présentent les spectres FTIR de nanoparticules de SnO_2 pur et de SnO_2 modifié par le cobalt calciné à 500 et 700°C, enregistrés de 400 à 4000 cm^{-1} . Les pics d'absorption apparus autour de 3464 cm^{-1} et 1612 cm^{-1} pour certains échantillons, correspondent respectivement aux modes de vibration d'étirement O–H et de flexion O–H, qui proviennent des molécules d'eau adsorbées [26], [27]. Un pic d'absorption plus ou moins intense à 2342 cm^{-1} est attribué aux molécules de CO_2 de l'air contenue dans l'atmosphère de la salle de mesure [28]. Les modes de vibration antisymétriques forts Sn–O–Sn et Sn–O terminaux sont présents aux alentours de 651 cm^{-1} et 501 cm^{-1} respectivement, pour les nanoparticules de SnO_2 pure, ce qui traduit la bonne cristallinité et l'excellente qualité des nanoparticules de SnO_2 ainsi fabriquées [29]. En introduisant des ions cobalt, les modes Sn–O–Sn et Sn–O sont rétrécis avec un petit décalage à cause de la formation de la phase spinelle de Co_3O_4 avec la présence de deux pics caractéristiques localisés entre 500 et 700 cm^{-1} . Le premier correspondait aux vibrations B–O, « B » représentant les ions Co^{3+} en coordination octaédrique et le second correspondant au type A–O, « A » représentant les ions métalliques Co^{2+} en coordination tétraédrique [30].

Figure II.28 : Spectre IR de SnO₂ non dopé à 500°C.Figure II.29 : Spectre IR de SnO₂ dopé 2% à 500°C.Figure II.30 : Spectre IR de SnO₂ dopé 16% à 500°C.

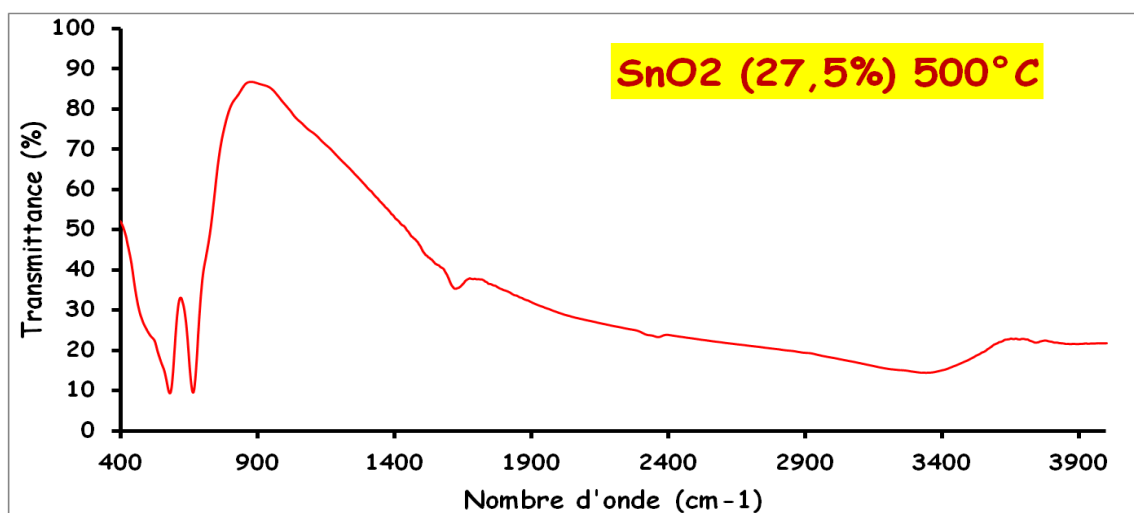


Figure II.31 : Spectre IR de SnO_2 dopé 27.5% à 500°C .

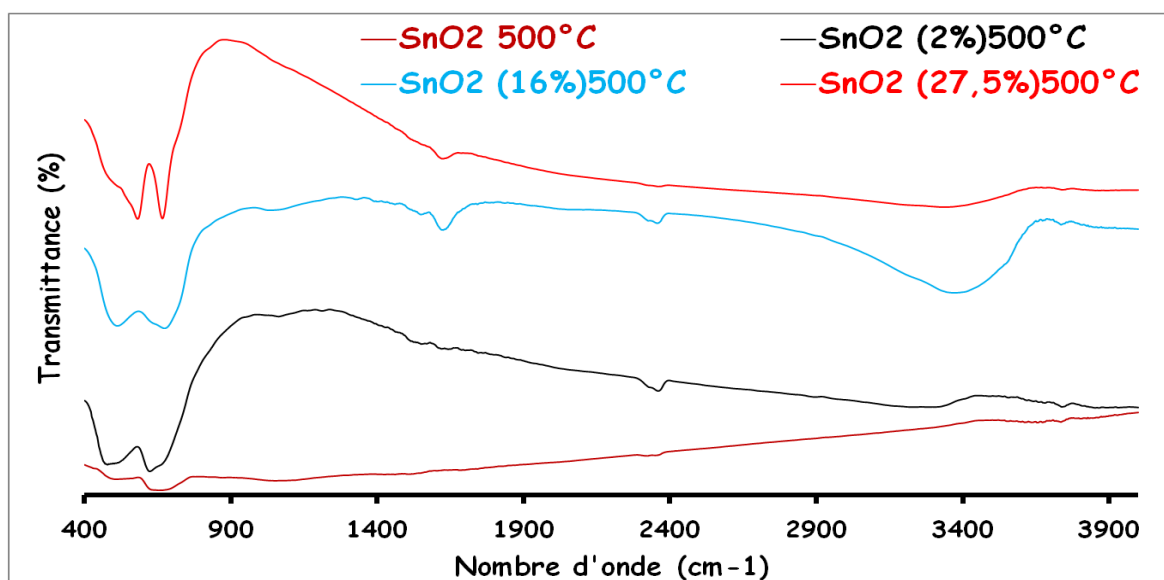


Figure II.32 : Superposition des spectres IR calciné à 500°C .

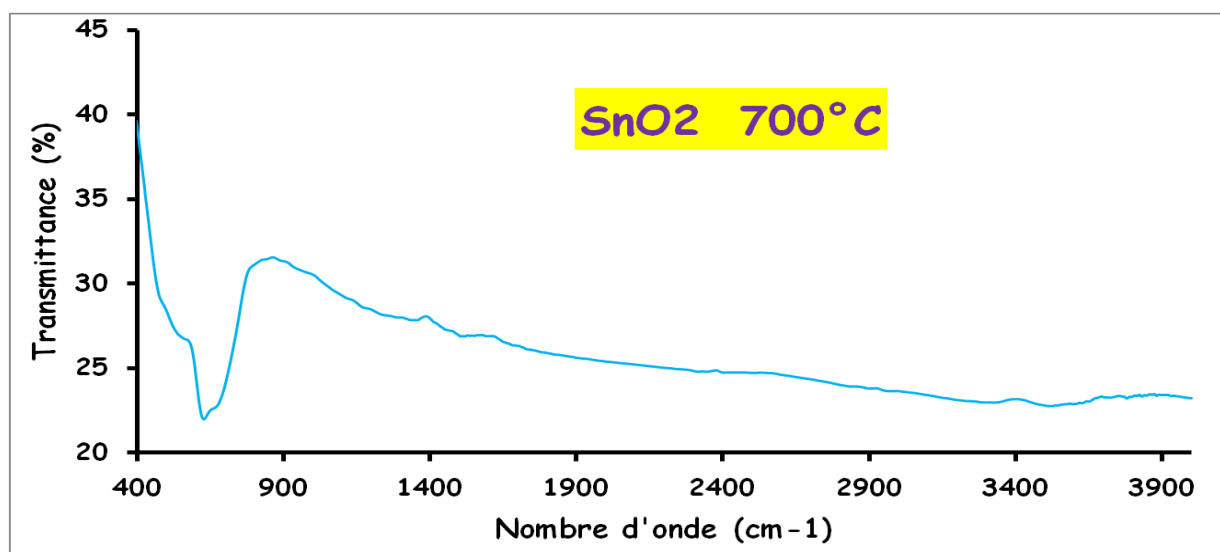
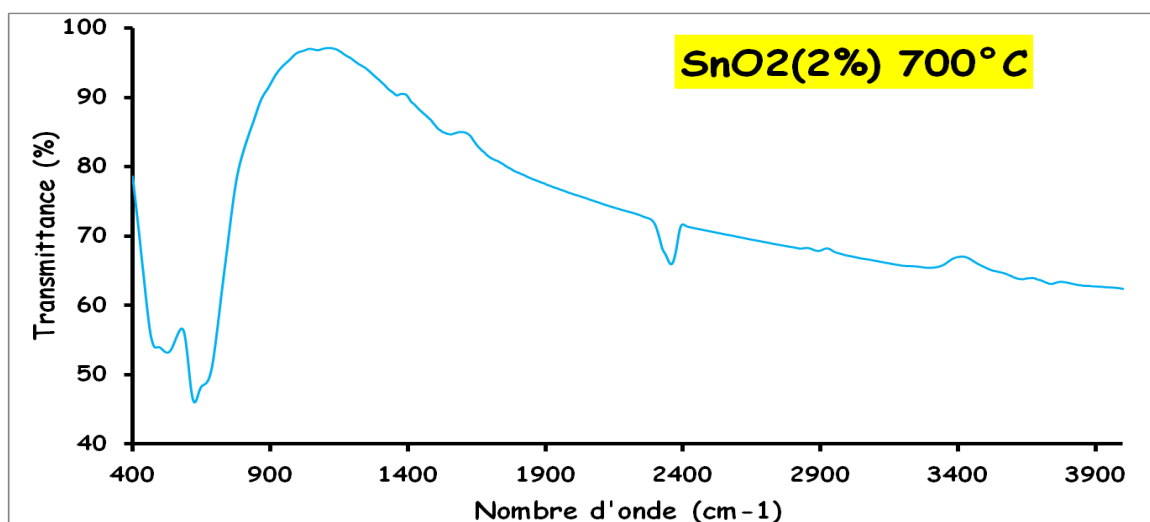
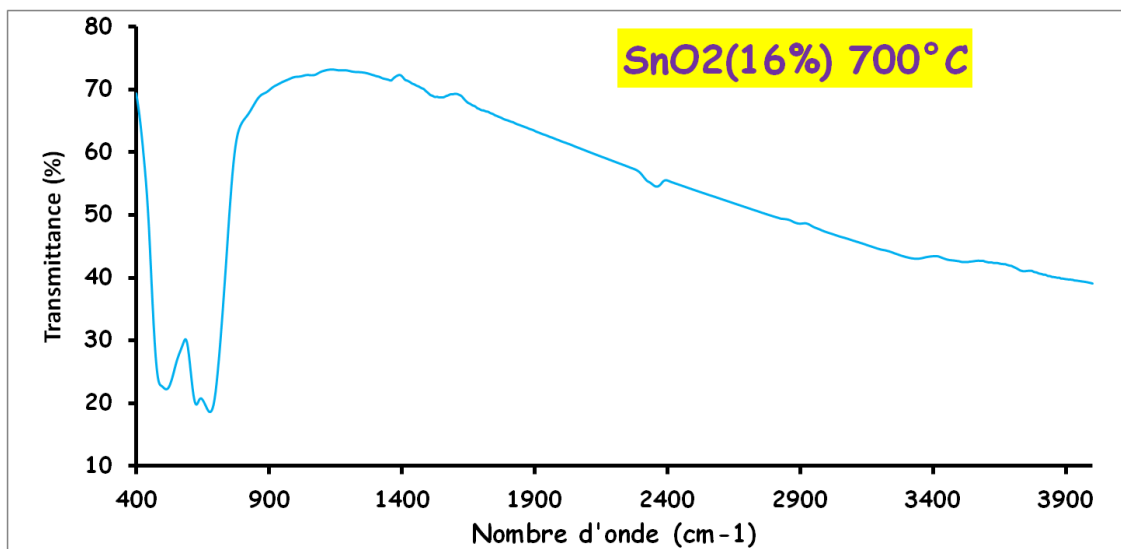
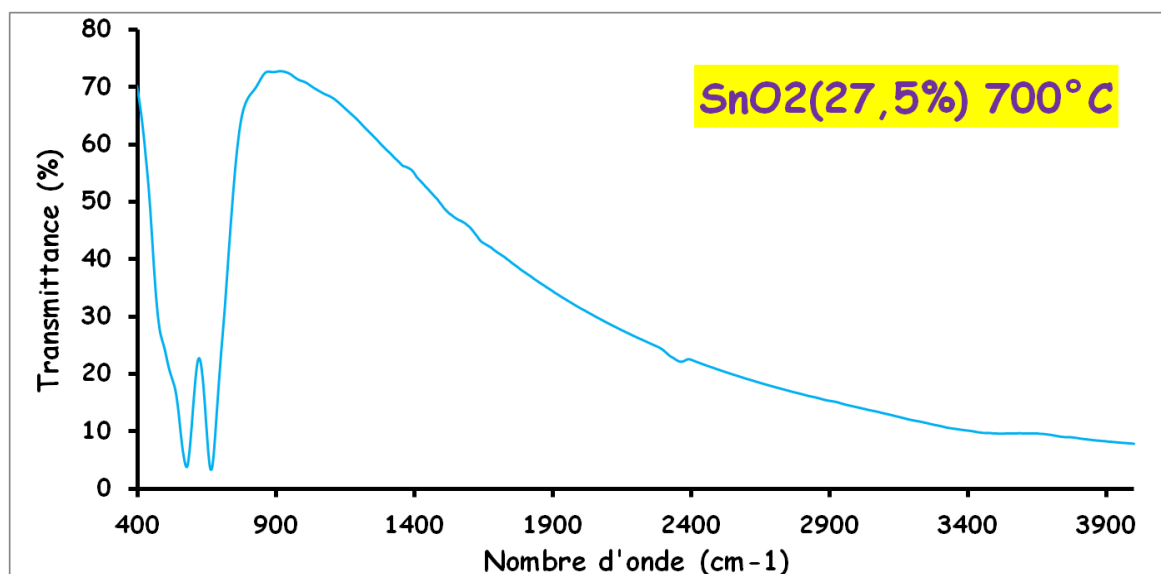


Figure II.33 : Spectre IR de SnO_2 non dopé à 700°C .

Figure II.34 : Spectre IR de SnO₂ dopé 2% à 700°C.Figure II.35 : Spectre IR de SnO₂ dopé 16% à 700°C.Figure II.36 : Spectre IR de SnO₂ dopé 27.5% à 700°C.

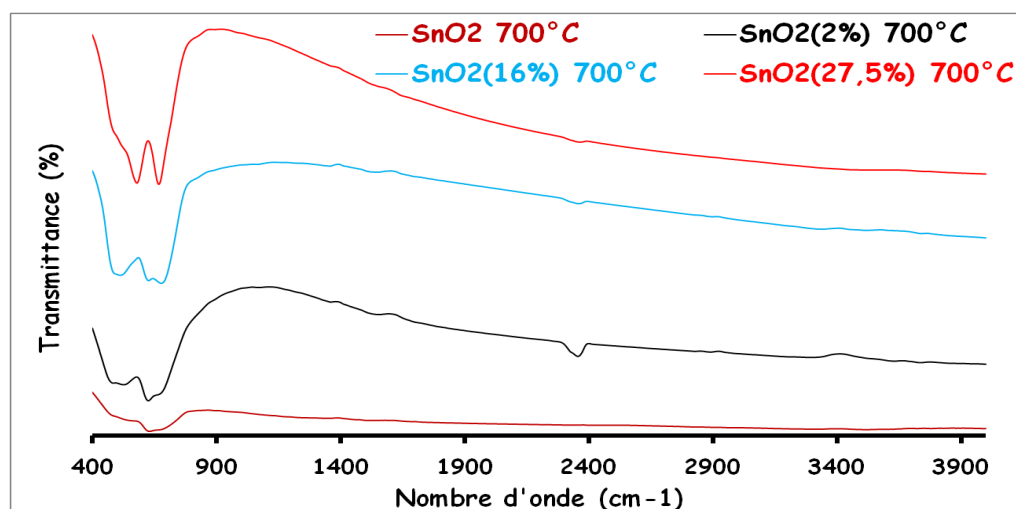


Figure II.37 : Superposition des spectres IR calciné à 700°C.

➤ Résultats MEB

Pour identifier la morphologie de surface des nanoparticules de SnO₂ pures et modifiées au Co calcinées à deux températures (500°C et 700°C), elles ont été examinées par analyse au microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats sont présentés dans les micrographies des figures (**Figure II.38 et Figure II.39**).

Les images des échantillons pur et modifiés calcinés à 500°C représentent des surfaces sphériques, irrégulières, non uniformes et poreuses. En plus, il a également été observé que l'agglomération des particules est plus favorisée dans le cas des nanoparticules de SnO₂ pur ainsi que dans le cas de l'échantillon à faible taux d'incorporation de cobalt. Tandis que, l'augmentation du pourcentage du cobalt incorporé entraîne une diminution de la taille des grains.

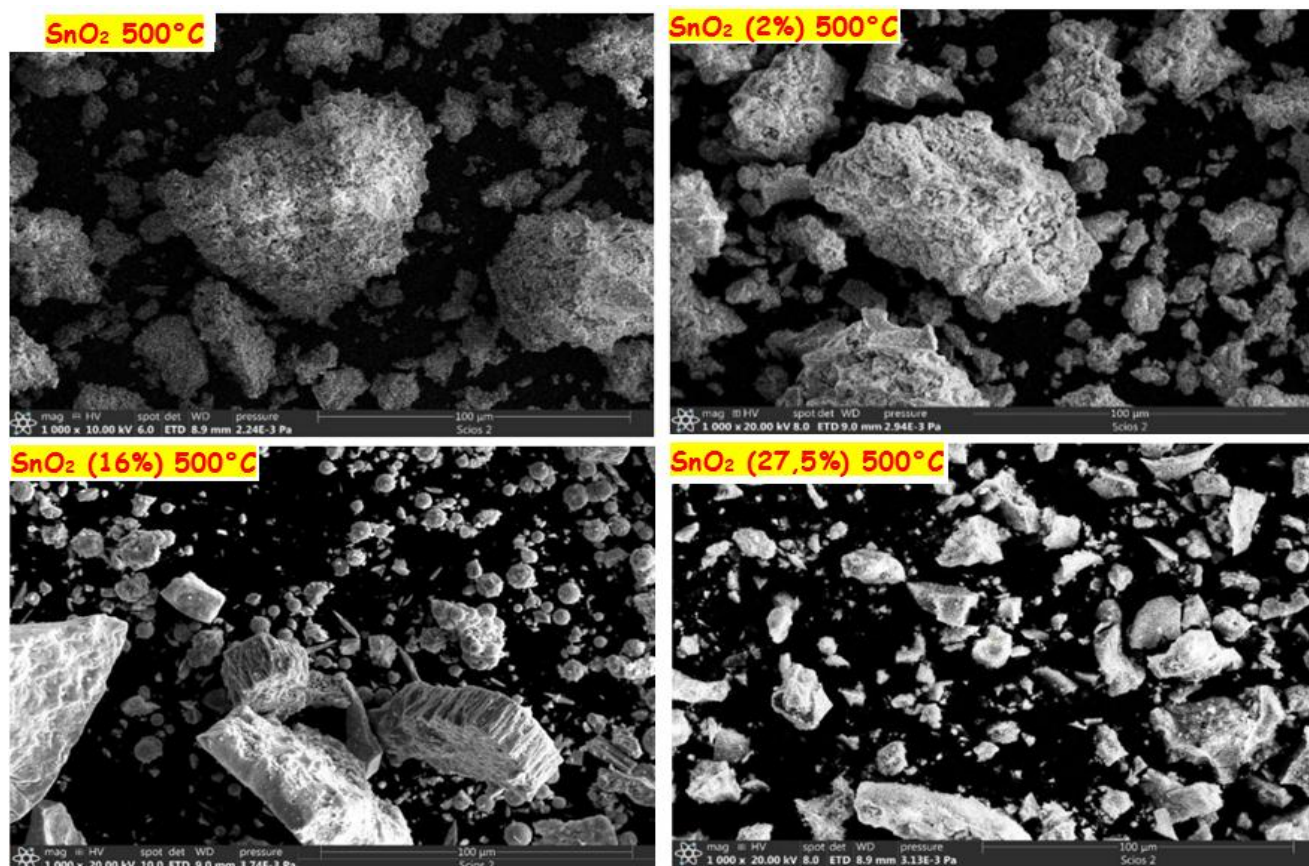


Figure II.38 : Micrographes MEB des échantillons calcinés à 500°C .

Les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) des nanopoudres de dioxyde d'étain pur et modifiées au cobalt calcinées à 700°C sont présentées dans la **figure II.39**. En général, tous ces échantillons de poudres ont présenté une structure granulaire. Les différents nanograins à la surface ne présentent pas de grandes variations de taille. Cependant, une structure poreuse entre les différents grains est également évidente.

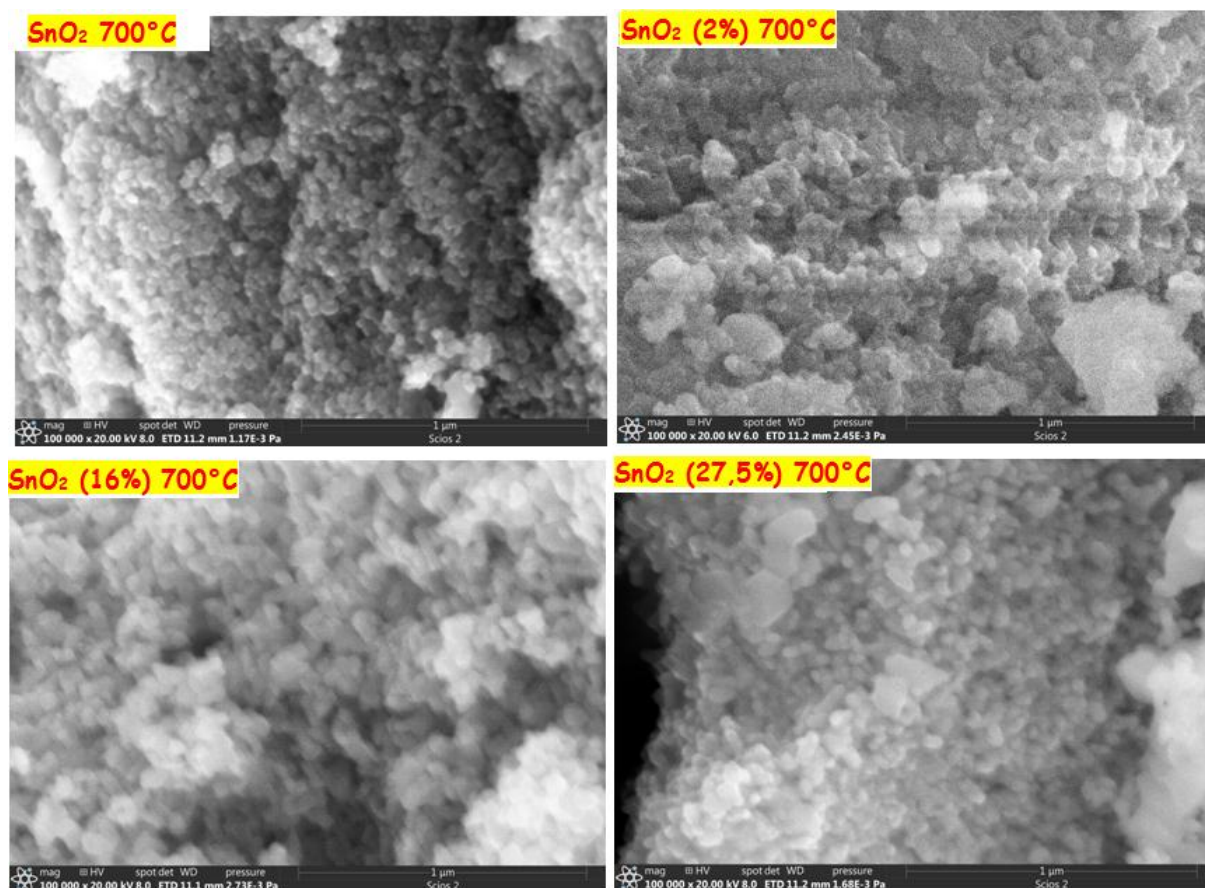


Figure II.39 : Micrographes MEB des échantillons calcinés à 700°C.

➤ Détermination du pH au point de charge zéro (pH_{PZC}) des matériaux

Afin de déterminer le pH au point de charge zéro, la méthode de la première bissectrice a été utilisée. Cette méthode consiste à préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) 0,1 M à des pH de 2, 4, 6, 8, 10 et 12. Les valeurs des pH ont été ajustées en utilisant des solutions de NaOH et de HCl. 0,1 g de CA a été mis en contact avec 20 mL de chaque solution par échantillon. Le mélange est mis ensuite sous agitation magnétique constante à température ambiante pendant 24 h. Le pH de chaque flacon a été mesuré et les valeurs ainsi obtenues ont été utilisées pour la représentation graphique de la fonction $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et la droite $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$, donne le pH au point de charge nulle du matériau comme le montre la figure II.40 [31]. Le pH_{PZC} des différents matériaux est situé dans l'intervalle de pH compris entre 4 et 6,5. Par conséquent, à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface reçoit une charge négative, favorisant l'adsorption des molécules cationiques, tandis qu'à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, elle acquiert une charge positive, favorisant l'adsorption des molécules anioniques. Le violet de méthyle est un colorant anionique ; son adsorption est donc favorable à pH [32].

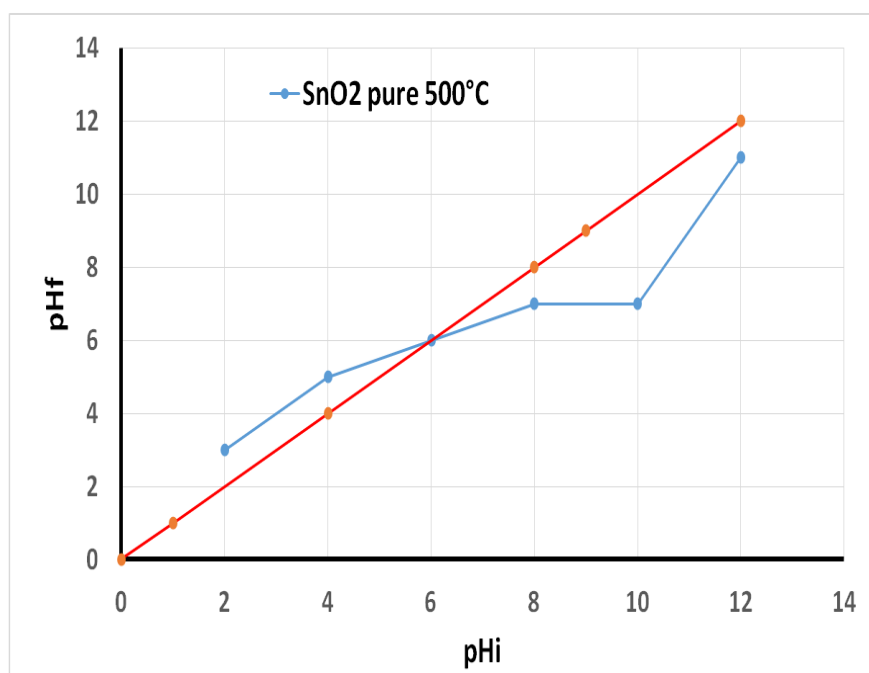


Figure II.40 : pH_{PZC} de SnO_2 pure à 500°C .

Tableau II.4: Valeurs de pH_{PZC} des échantillons à 500°C .

Echantillon	SnO_2 (500°C)	$\text{SnO}_2(2\%)(500^\circ\text{C})$	$\text{SnO}_2(17\%)(500^\circ\text{C})$	$\text{SnO}_2(2\%)(500^\circ\text{C})$
pH_{PZC}	6	6	6,5	6,3

Tableau II.5: Valeurs de pH_{PZC} des échantillons à 700°C .

Echantillon	SnO_2 (700°C)	$\text{SnO}_2(2\%)(700^\circ\text{C})$	$\text{SnO}_2(17\%)(700^\circ\text{C})$	$\text{SnO}_2(27\%)(700^\circ\text{C})$
pH_{PZC}	5	5	4	6

Effet du pH sur la dégradation

Le pH peut influencer de manière significative sur la dégradation photocatalytique des polluants organiques et est considéré comme un paramètre déterminant dans le processus photocatalytique en raison de son impact sur des facteurs tels que le potentiel d'oxydation et de réduction, la charge de surface et la position des bandes d'énergie des nanoparticules [33]. La détermination du point de charge zéro (pH_{PZC}) est essentielle pour anticiper la surface des nanoparticules pendant le processus de photodégradation, et c'est un facteur efficace dans le taux d'adsorption du nanocomposite.

III. L'activité photocatalytique

La réalisation d'une réaction photocatalytique exige la mise en œuvre des conditions expérimentales suivantes :

- ✱ Réacteur contenant une suspension de photocatalyseur dans une phase aqueuse de réactifs sous agitation magnétique continue pour l'homogénéisation.
- ✱ Un système de refroidissement système réactionnel à travers un circuit de circulation continue d'eau afin de maintenir la température de la suspension stable durant le test photocatalytique et de minimiser l'échauffement l'irradiation par la lampe.
- ✱ Une source de lumière (la lampe) qui doit être en contact direct avec la suspension afin de permettre une bonne absorption de la lumière et pour éviter les déperditions.

Le réacteur photocatalytique que nous avons employé dans notre travail est de forme cylindrique en pyrex immergé dans un système de refroidissement. 0,5 g du photo catalyseur est dispersée dans 500 ml d'une solution aqueuse du colorant à dégrader (10^{-4} mol. L⁻¹). A l'aide d'un barreau magnétique, la solution reste sous agitation continue afin d'assurer l'homogénéité. Le mélange est laissé sous agitation dans l'obscurité pendant 30 mn. Ensuite, la suspension est irradiée par une lampe visible de couleur blanche (type LED) placée au-dessus du cylindre. Des prélèvements à chaque 30 mn ont été réalisés et laissés sédimenter. Les sunageants seront par la suite analysés par spectroscopie UV-Visible. Un prototype du réacteur est présenté sur la photo de la figure II.41.



Figure II.41 : Photo du réacteur photocatalytique utilisé.

III.1 Résultats de l'étude cinétique de dégradation

Au premier lieu nous effectués trois tests à trois pH différents (acide, naturel et basique) avec un même photocatalyseur à savoir le $\text{SnO}_2 : \text{Co}$ (16%) et calciné à 500°C . Les résultats obtenus traduits par les spectres d'absorption des solutions sédimentées sont présentés sur les figures suivantes.

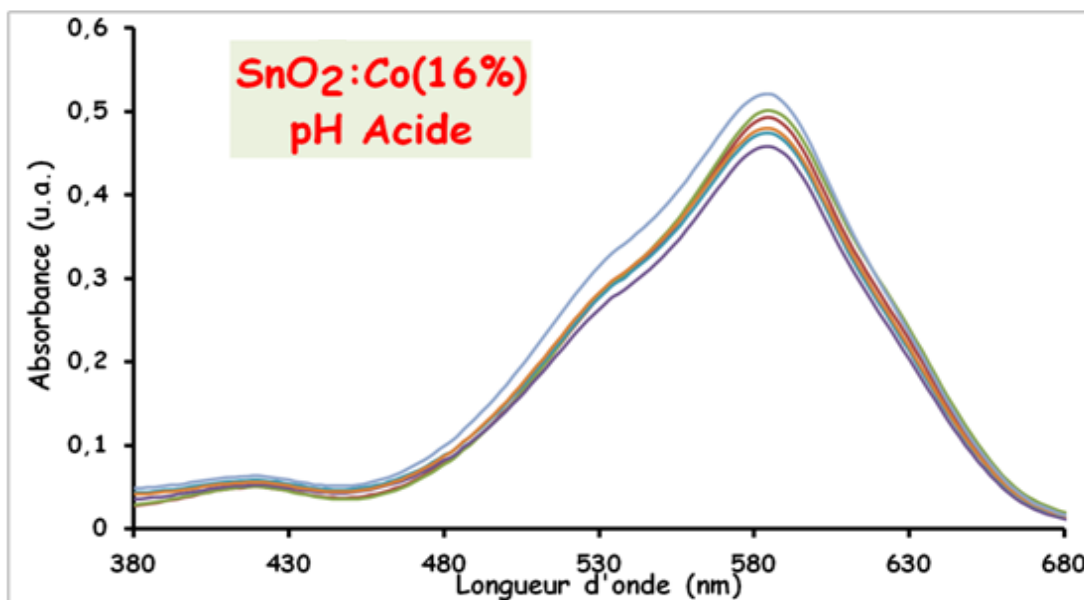


Figure II.42 : Dégradation photocatalytique du VM par $\text{SnO}_2 : \text{Co}(16\%)$ à pH acide

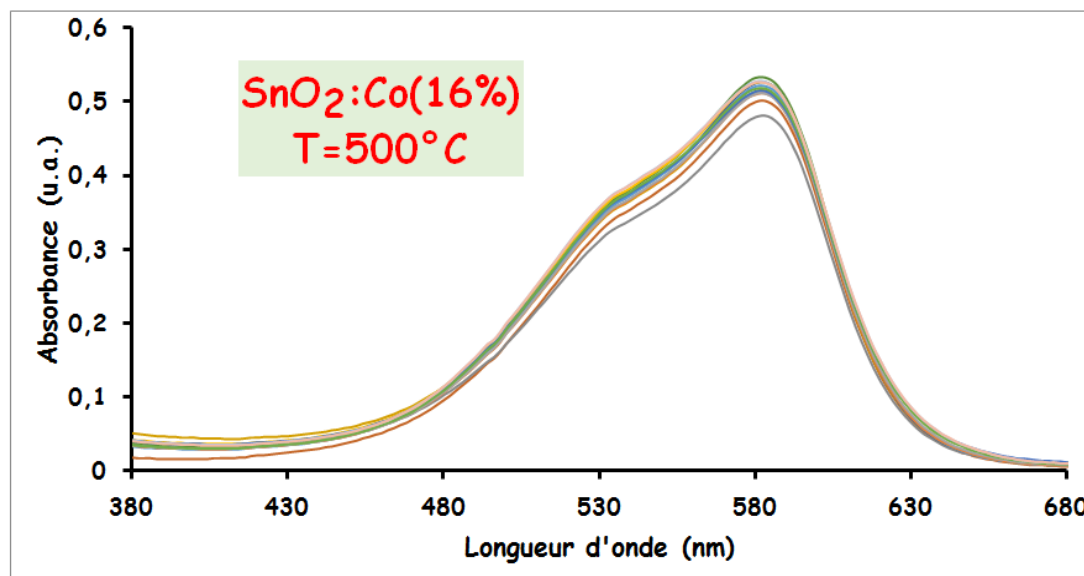


Figure II.43 : Dégradation photocatalytique du VM par $\text{SnO}_2 : \text{Co}(16\%)$ à pH naturel

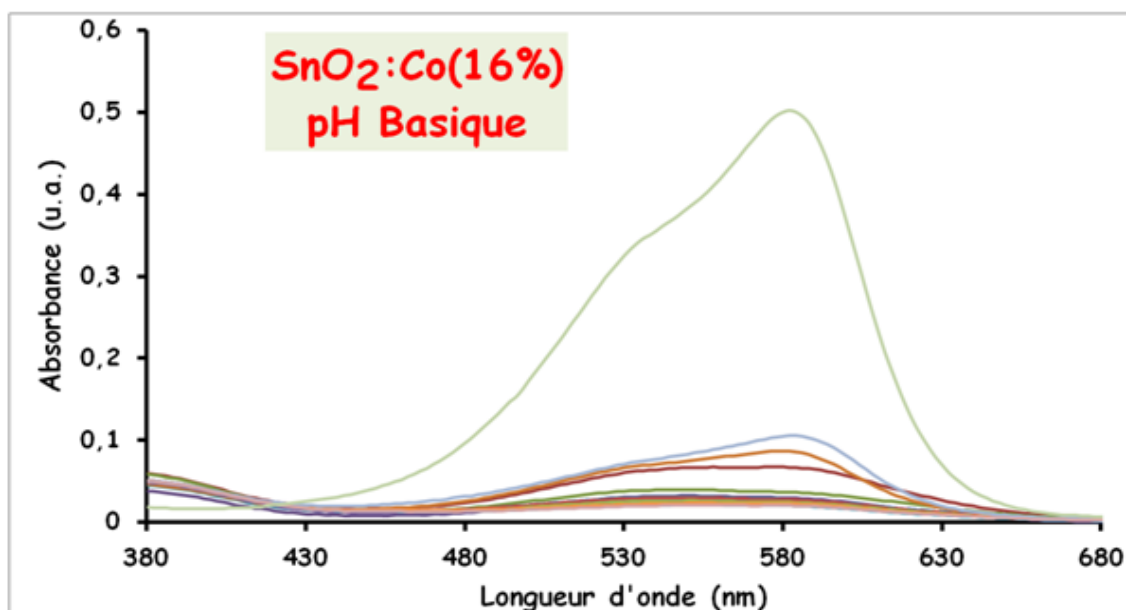


Figure II.44 : Dégradation photocatalytique du VM par $\text{SnO}_2 : \text{Co}$ (16%) à pH basique

Ces spectres montrent clairement que la dégradation est plus favorable et rapide à pH basique ce qui justifie le choix du pH du milieu pour la suite de ce travail, ou tous les tests effectués avec l'ensemble des photocatalyseurs ont été menés à pH basique (~ 12).

L'ensemble des résultats obtenus sous les mêmes conditions ($[\text{colorant}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{photocatalyseur}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 19^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 12$, temps d'irradiation = 3H 30mn] avec toutes les poudres pures et modifiées par le cobalt à 2, 26 et 27.5%, calcinées à deux températures différentes (500°C et 700°C) sont illustrés par sur les figures II.45-48.

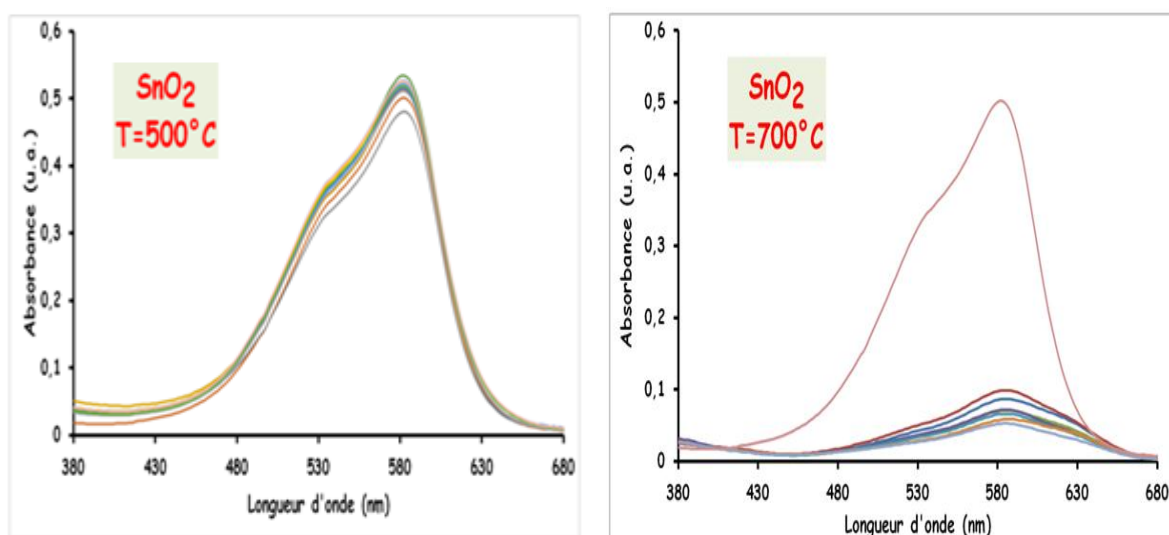


Figure II.45 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO_2 pur

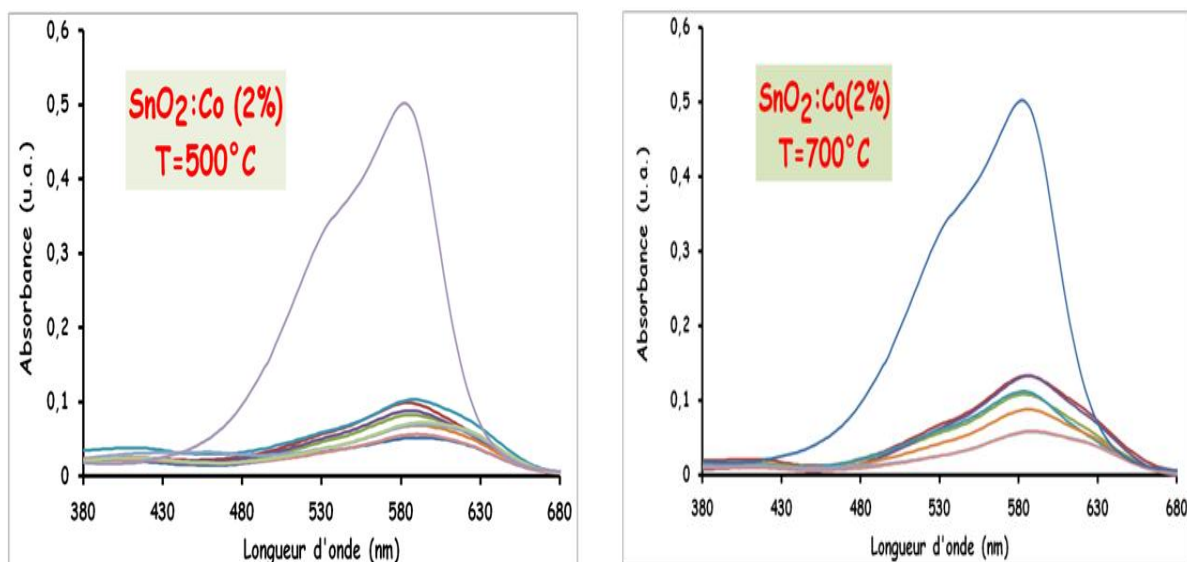


Figure II.46 : Dégradation photocatalytique du VM par $\text{SnO}_2:\text{Co}$ (2%)

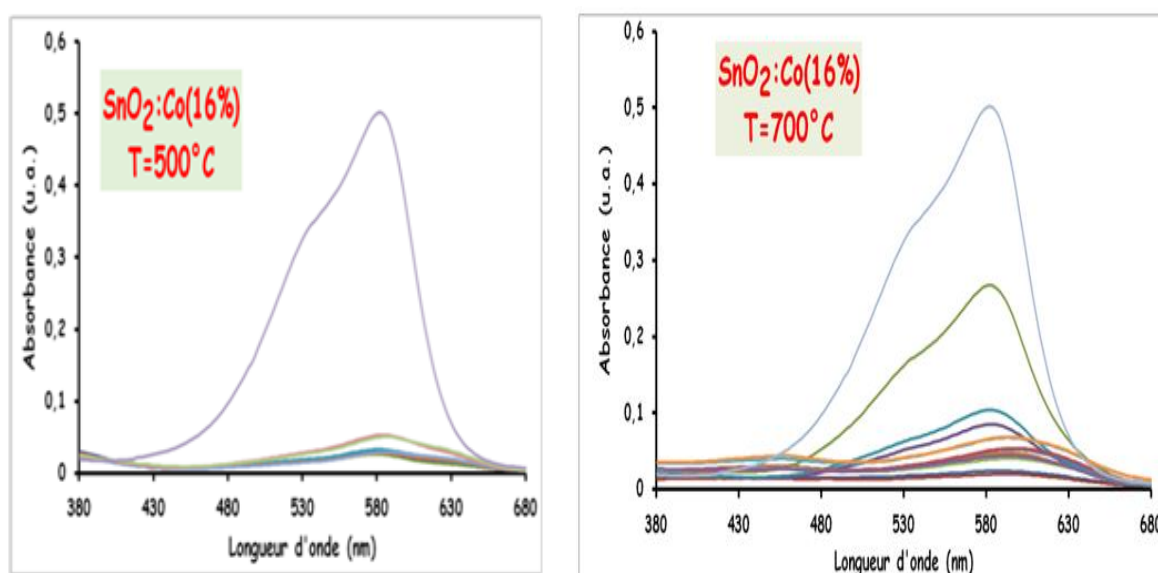


Figure II.47 : Dégradation photocatalytique du VM par $\text{SnO}_2:\text{Co}$ (16%)

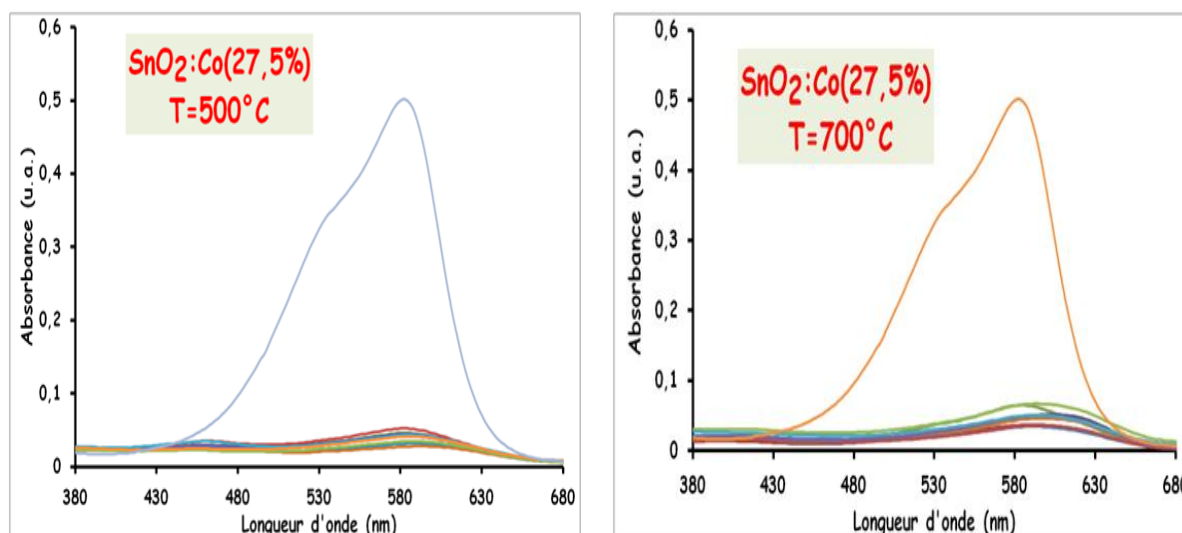


Figure II.48 : Dégradation photocatalytique du VM par SnO₂ : Co (27,5%)

Il paraît clair que la dégradation du colorant a été bonne par la grande partie des matériaux testés. Encore à noter que la température de calcination combinée aux taux de modification a été relativement bénéfique.

Les taux de dégradation calculés par la relation ($\text{Taux \%} = (A_i - A_f) / A_i \times 100$), avec A_i et A_f sont les absorbances des solutions initiales et finales respectivement ont donné les résultats regroupés dans le tableau et illustrés sur les histogrammes des figures II.49-50.

Tableau II.6 : Taux de dégradation du colorant VM.

500°C	Pur	2%	16%	27,5%
	4,5	88,84	94,82	94,62
700°C	Pur	2%	16%	27,5%
	88,44	88,24	96,21	93,02

Les taux de dégradation sont trop élevés et peuvent être considérés comme un très bon signe pour le développement de photocatalyseurs à base de dioxyde d'étain en améliorant les protocoles de synthèse et en optimisant d'avantage les conditions de la réalisation des tests photocatalytiques. Le meilleur résultat obtenu avec la modification de SnO₂ par 16% de cobalt et calciné à 500°C et 700°C montre clairement l'intérêt d'une telle modification. En plus l'écart obtenu dans le taux de dégradation obtenu avec le même échantillon pour les deux températures de calcination, même faible peut mettre en évidence l'effet de la température de traitement thermique des photocatalyseurs.

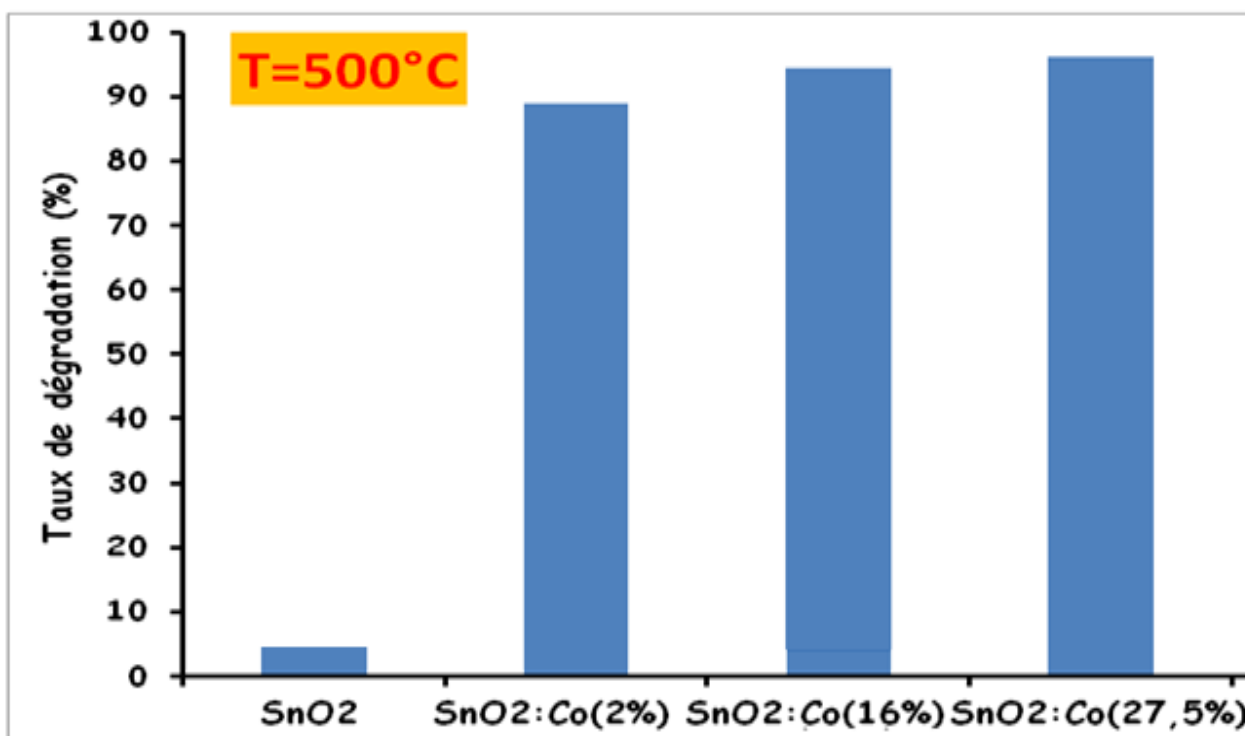


Figure II.49 : Taux de dégradation par les poudres calcinées à 500°C

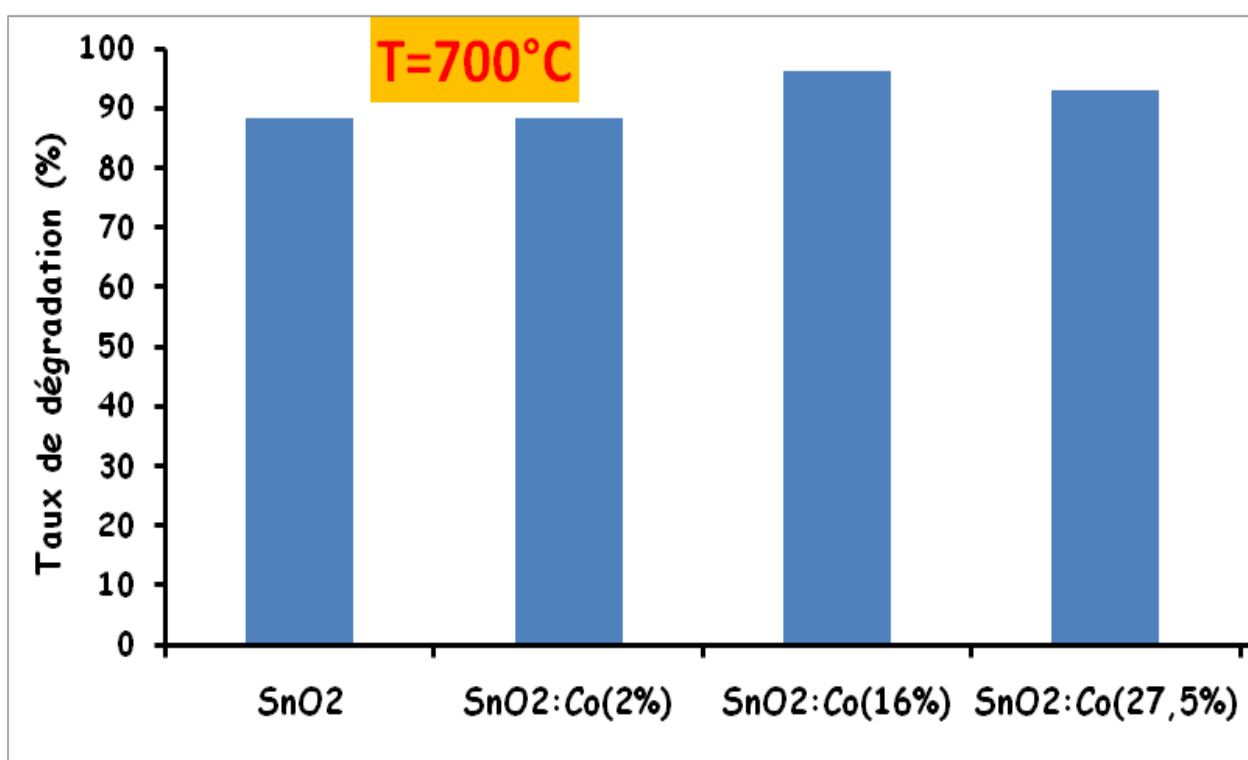


Figure II.50 : Taux de dégradation par les poudres calcinées à 700°C

IV. L'activité antibactérienne

IV.1 Présentations des deux souches utilisées

- a. **Staphylococcus aureus** : est une bactérie de forme cocci, à Gram positif. Elle est à la fois pyogène et toxigène, impliquée dans de nombreuses infections d'origine communautaire ou nosocomiale, ce qui en fait un enjeu majeur de santé publique. Cette espèce peut entraîner des infections suppuratives, résultant de sa prolifération, ainsi que des infections toxiques dues à la libération de toxines spécifiques. Lorsqu'elle pénètre dans l'organisme, **S. aureus** peut provoquer des affections bénignes de la peau, comme des furoncles ou des anthrax, mais aussi des pathologies plus graves, telles que des pneumonies ou des bactériémies[34].



Figure II.51 : Staphylococcus aureus[4].

- b. **Pseudomonas aeruginosa** : est une bactérie à Gram négatif, aérobie stricte, mobile et oxydase positive, souvent caractérisée par la production de pigments diffusibles. Naturellement résistante à de nombreux antibiotiques, elle est principalement présente dans les environnements humides, notamment l'eau. Elle peut contaminer divers milieux médicaux tels que les solutions pour perfusion, les antiseptiques ou les préparations liquides.

P. aeruginosa est un agent pathogène opportuniste impliqué dans de nombreuses infections nosocomiales, avec une forte capacité de multirésistance, à la fois naturelle et acquise, ce qui

complicque considérablement son traitement. Elle exprime son pouvoir pathogène surtout chez les patients immunodéprimés ou en situation de vulnérabilité locale[35].

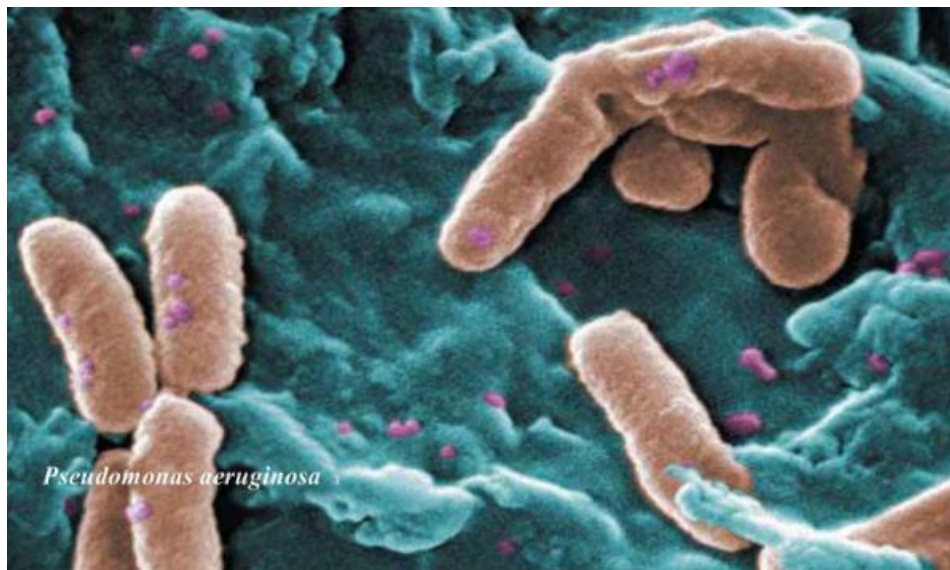


Figure II.52 : Pseudomonas aeruginosa [34].

➤ Différences entre *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*

Tableau II.7 : Différences entre *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*.

Caractéristique	Staphylococcus aureus	Pseudomonas aeruginosa
Forme	Cocci (sphérique)	Bacille (bâtonnet)
Disposition	En grappes (comme des raisins)	Isolé ou en paires
Coloration de Gram	Gram positif	Gram négatif
Mobilité	Immobile	Mobile (flagelle)
Environnement	Peau, muqueuses (flore normale ou pathogène)	Eau, milieux humides (opportuniste)
Production de pigments	Non	Oui (pyocyanine, pyoverdine)
Oxydase	Négatif	Positif
Type d'infection	Suppurations, abcès, infections cutanées ou systémiques	Infections nosocomiales, respiratoires, urinaires
Résistance aux antibiotiques	Variable	Souvent multirésistant

IV.2 Matériel biologique

Les tests d'évaluation des activités antimicrobiennes ont été réalisés contre deux (02) souches bactériennes : *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* ces souches nous ont été fournies par laboratoire de Microbiologie II de l'institut des sciences vétérinaires, université de Tiaret.

i. Milieux de culture

Le milieu de culture bactérienne utilisé était la gélose Mueller-Hinton (MH) pour l'étude de la sensibilité des bactéries aux différentes poudres de SnO₂.

ii. Préparation de l'inoculum

L'inoculum a été préparé à partir d'une culture bactérienne de 18–24 heures, cultivée sur milieu gélosé et incubée à 37 °C, en mettant quelques colonies bactériennes en suspension dans une solution saline (0,9 % de NaCl) pour avoir un inoculum d'une densité équivalente au standard Mc Farland 0,5.

IV.3 Technique d'étude du pouvoir antibactérien

Les techniques utilisées étaient celles de la diffusion sur gélose (méthode de puits).

➤ Techniques de diffusion en milieu solide Méthode de puits

De la gélose MH (20 ml) coulées en boîtes de pétri de 90 mm de diamètre sur une épaisseur de 4mm, sontensemencée par écouvillonnage de la surface par la suspension bactérienne, avec une densité de 10⁷ UFC/ml. Les boîtes sont ensuite mises à sécher pendant 15 minutes à température ambiante. Des puits de 6 mm de diamètre espacés de 24mm centre à centre aménagés dans la gélose à l'aide d'une pipette, sont remplis de 0.1ml de SnO₂ à différentes concentrations, puis les boîtes sont incubées à 37°C pendant 24 heures pour les bactéries. L'action des poudres de SnO₂ pur et modifié se manifeste par la formation d'une auréole d'inhibition autour du puits (figure II.56). L'activité antibactérienne a été déterminée en mesurant, à l'aide d'une règle transparente, le diamètre des zones d'inhibition.

IV.3 Résultats de l'activité antibactérienne

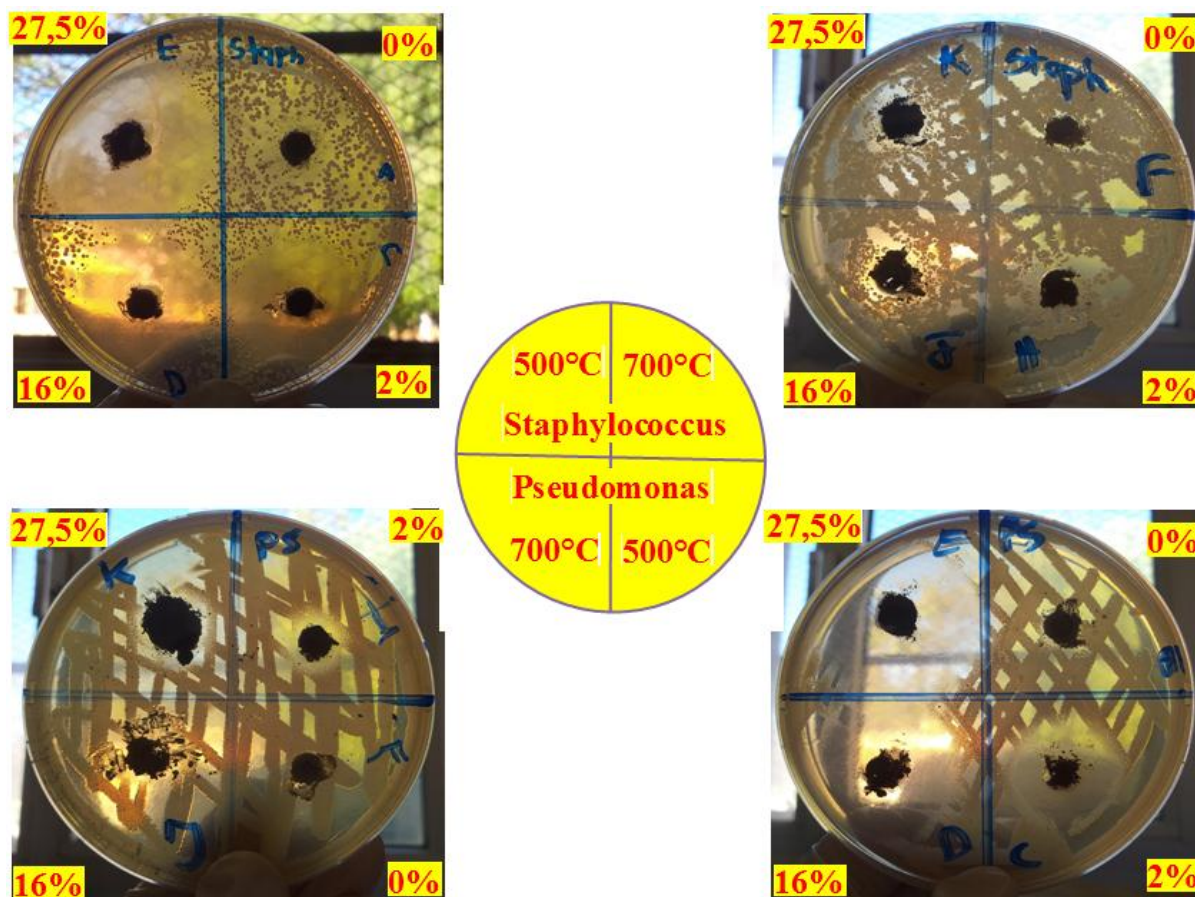


Figure II.53 : Photographies de la zone d'inhibition observée

Après avoir synthétisé les SnO_2 pur, SnO_2 modifié par l'ion cobalt à 2%, 16% et 27,5% et calcinés à 500°C et 700 °C leurs effets antibactériens ont été évalués contre *P. aureginosa* (Gram positif) et *S. aureus* (Gram négatif). L'activité antibactérienne a été évaluée par la méthode de diffusion sur gélose.

Les pourcentages d'inhibition (PI) calculées par la relation de l'équation (6), sont présentés dans les figures (II.57et II.58).

$$PI = \frac{\text{Valeur de l'inhibition(mm)} - 6}{\text{Valeur de l'inhibition(mm)}} * 100 \dots\dots\dots (6)$$

La figure 1 suggère que les pourcentages d'inhibition (PI) étaient prédominants à deux concentrations, à savoir SnO_2 (16%) et SnO_2 (27,5 %), respectivement, et étaient plus élevés à une concentration de 27,5% pour les échantillons calcinés à 500°C. De plus, les PI étaient prédominants à deux concentrations, à savoir SnO_2 (2 %) et SnO_2 (16 %), respectivement, et étaient plus élevés à une teneur de 2 % dans le cas des échantillons calcinés à 700°C.

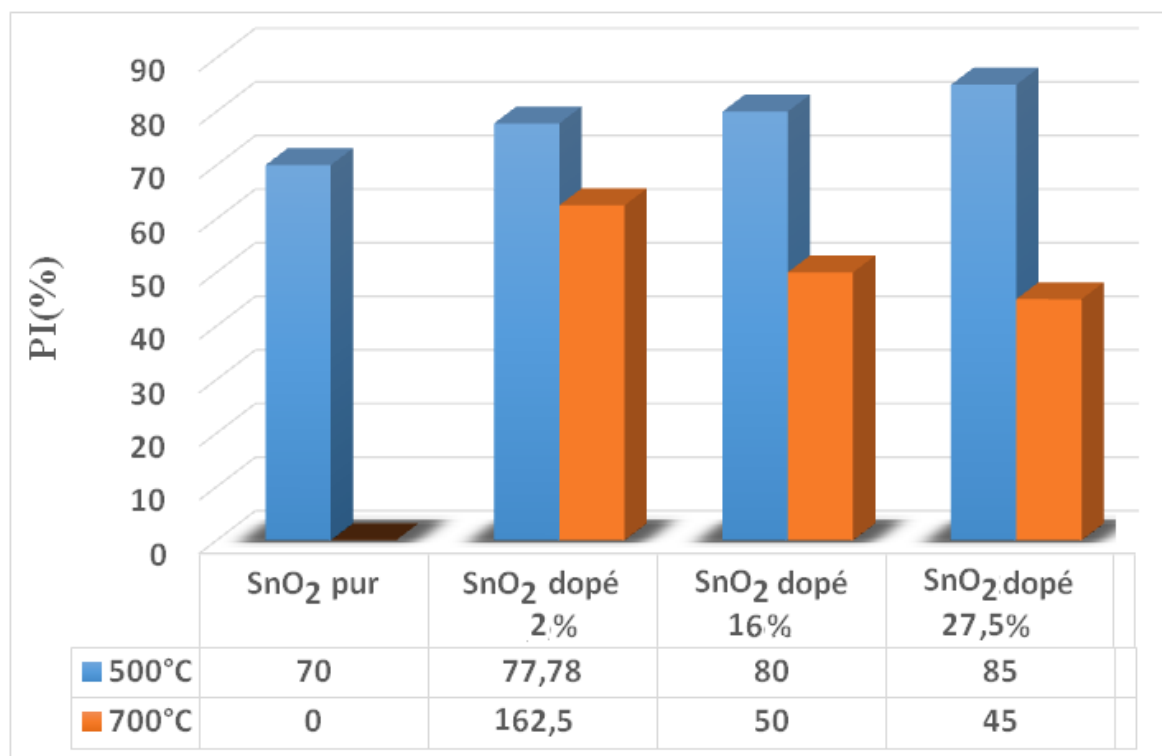


Figure II.54 : Activité du SnO₂ pure et dopé et calcinés à 500°C et 700°C contre *S. aureus*.

Pour *P. aeruginosa*, les PI étaient prédominants à deux concentrations, à savoir SnO₂ (16%) et SnO₂ (27,5%), respectivement, et étaient les plus élevés à une concentration de 27,5% en ce qui concerne les poudres calcinées à 500°C (Figure II.58).

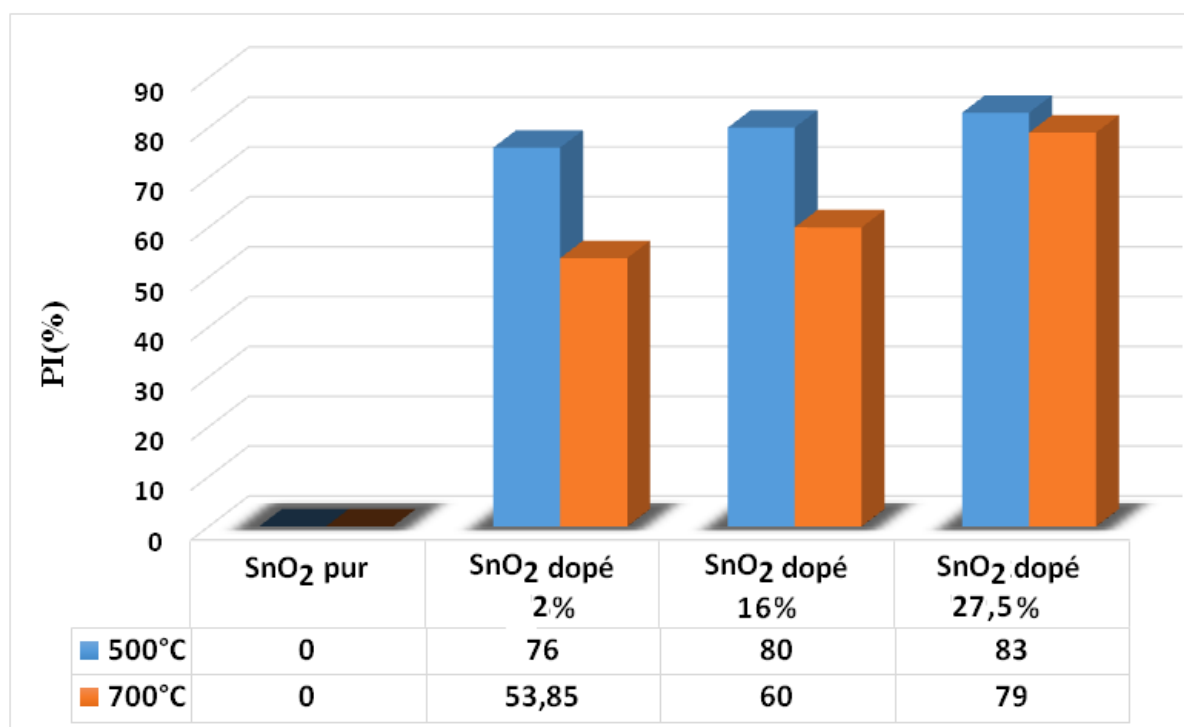


Figure II.55 : Activité du SnO₂ pure et dopé et calcinés à 500°C et 700°C contre *P.aeruginosa*

De manière générale, l'efficacité de SnO₂ dopé est plus marquée que SnO₂ pur. Plus particulièrement, l'action de SnO₂ dopé 27,5% est clairement plus élevée que SnO₂ dopé 16% et SnO₂ dopé 2%. Concernant SnO₂ pure, aucune inhibition a été observée, qui semble que la taille de SnO₂ joue un rôle non négligeable dans son efficacité à inhiber *P.aeruginosa*. Cette interaction entraîne l'inactivation des activités cellulaires bactériennes, ce qui conduit à la mort de la cellule. Par conséquent, la paroi cellulaire s'est rompue et a entraîné une perte de contenu cellulaire, ce qui a inhibé la croissance bactérienne [36].

La diminution de l'activité antibactérienne résultant de la nature de la structure bactérienne l'un des mécanismes de résistances de *P.aeruginosa* et de *S.aureus* vis-à-vis SnO₂ pure. Ce comportement pourrait s'expliquer par la taille des particules. Lors de la calcination, la taille des particules a augmenté et le rapport surface bactérienne /volume SnO₂ a diminué. En conséquence, les sites réactifs des particules se sont réduits, ce qui a entraîné une interaction moindre des SnO₂ avec les surfaces bactériennes. Dans les échantillons non calcinés, la surface des SnO₂ était importante en raison de la taille plus petite des SnO₂. Par conséquent, les SnO₂ ont fortement interagi avec la paroi cellulaire bactérienne de *S.aureus* et de *P.aeruginosa*. De cette manière, la mort des cellules bactériennes a été facilitée et des zones d'inhibition maximales ont été observées [37].

Les SnO₂ préparés ont montré des zones d'inhibition plus importantes contre la *S. aureus* que contre *P.aeruginosa*. Ceci est attribué à la variation de la composition chimique de chaque paroi cellulaire bactérienne. *P. aeruginosa* possède une épaisse couche de peptidoglycane dans sa paroi cellulaire entourée d'une membrane externe contenant du lipopolysaccharide qui résiste fortement à la pénétration de particules étrangères dans la cellule. En revanche, La membrane externe des bactéries gram-négatives est la principale raison de la résistance aux agents antimicrobiens et aux antibiotiques [38].

Il convient également de souligner que la recherche sur l'inhibition cellulaire s'est plus souvent concentrée sur les nanoparticules de SnO₂ que sur l'utilisation d'antibiotiques traditionnels, ce qui suggère que de nombreux chercheurs pourraient explorer les applications biomédicales des nanoparticules de SnO₂ dans les années à venir.

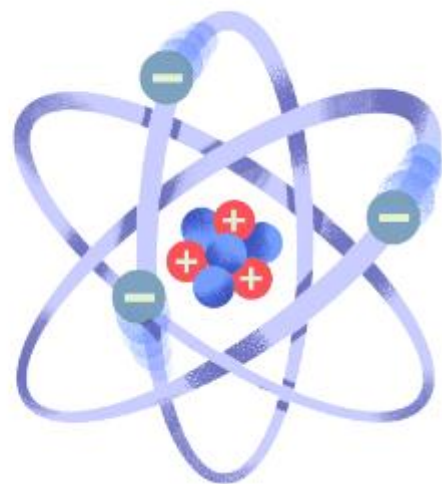
✓ Références bibliographiques

- [1] V. Katheresan, J. Kansedo, et S. Y. Lau, « Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 4, p. 4676-4697, 2018.
- [2] A. C. Jadhav et N. C. Jadhav, « Treatment of textile wastewater using adsorption and adsorbents », in *Sustainable technologies for textile wastewater treatments*, Elsevier, 2021, p. 235-273.
- [3] R. Benredouane et C. Boudaren, « Influence des méthodes d'affinement cristallographique sur l'identification-optimisation-quantification-paramétrique des structures cristallines. », PhD Thesis, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2018.
- [4] R. Benredouane et C. Boudaren, « Influence des méthodes d'affinement cristallographique sur l'identification-optimisation-quantification-paramétrique des structures cristallines. », PhD Thesis, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2018.
- [5] I. C. McNeill, S. Ahmed, et L. Memetea, « Thermal degradation of vinyl acetate—methacrylic acid copolymer and homopolymers. I. An FTIR spectroscopic investigation of structural changes in the degrading material », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 47, n° 3, p. 423-433, 1995.
- [6] P. R. Griffiths, « Fourier Transform Infrared Spectrometry », *Science*, vol. 222, n° 4621, p. 297-302, oct. 1983, doi: 10.1126/science.6623077.
- [7] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [8] D. A. Skoog, F. J. Holler, et S. R. Crouch, « Textbook “principles of instrumental analysis” », *Cengage Learn.*, 2019,
- [9] D. A. Skoog, F. J. Holler, et S. R. Crouch, « Textbook “principles of instrumental analysis” », *Cengage Learn.*, 2019,
- [10] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, et D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. springer, 2017.
- [11] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-39877-8.
- [12] F. Cavodeau, « Étude de l'amélioration du comportement au feu de polymères thermoplastiques par utilisation d'alumines trihydratées modifiées et de charges de vitrification. », PhD Thesis, Université Montpellier, 2015.
- [13] B. Ohtani, « Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense », *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, n° 4, p. 157-178, 2010.
- [14] K. Meyer, M. Buchholz, D. Uxa, L. Dörrer, H. Schmidt, et D. M. Schaadt, « X-ray diffraction and secondary ion mass spectrometry investigations of GaN films grown on (0 0 1) and (1 1 0) MgF₂ substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy (PA-MBE) », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 119, p. 105262, 2020.

- [15] Selma M.H. AL-Jawad, Abdulhussain K. Elttayf, Amel S. Sabr ., The Effect of Annealing Temperature on Structural & Optical Properties of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique . Eng. &Tech.Journal. 34(2016)490-498.
- [16] Lanlan G., Fang C., Ning X., Chong W., Xueying K., *et al.* 2018. Metal–organic frameworks derived tin-doped cobalt oxide yolk-shell nanostructures and their gas sensing properties. J. Colloid Interface Sci., 528: 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.089>.
- [17] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmooda, , Muhammad Aslam, and Muhammad Ashraf " Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO₂ thin films annealed in air," Applied Surface Science Vol.256,(2010) P. 2252–2258.
- [18] Jochan Joseph , Varghese and M, Jacob, M,K,E, " Studies on physical properties and carrier conversion of SnO₂:Nd thin films" Turk J Phys, Vol.33 , (2009) ,PP. 37-47.
- [19] J. Liu, D. Wu, and S. Zeng, "Influence of temperature andmlayers on the characterization of ITOfilms,"Journal of Materials Processing Technology, vol. 209, No. 8,(2009), PP. 3943–3948.
- [20] Tan L, Lihong W and Yude W 2011 Journal of Nanomaterials 10 529874] [Xavier B, Ramanand A and Sagayaraj P 2012 Der Pharma Chemical 4 (4):1477-1480.
- [21] Kumara GRA, Kaneko S, Okuya M, Tennakone K. Fabrication of dye sensitized solar cells using triethylamine hydrothiocyanate as a CuI crystal growth inhibitor. Langmuir. 18(2002)10493–10495.
- [22] Y. Li, H. Xu, S. Ouyang, D. Lu, X. Wang, D. Wang and J. Ye, J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 2943–2950.
- [23] Md. Tareq Rahman, Z. Ahmed, Y. Ahmed, M. S. Rahman, F. T. Z. Toma., Investigating the Effect of Annealing Temperatures on SnO₂ Nano Structural Thin Films and their Properties. Journal of Nanoscience, Nanoengineering & Applications. 12(2022)28-38.
- [24] Ramana CV, Smith RJ, Hussain OM. Grain size effects on the optical characteristics of pulsedlaser deposited vanadium oxide thin films. Phys Status Solidi (A). 2003; 199(1): R4–R6.
- [25] [26] Williamson G, Hall W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metall. 1953;1(1):22–31 [27] Williamson G, Smallman R. III. Dislocation densities in some annealed and coldworked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. Philos. Mag. 1956;1(1):34–46.
- [26] P. Pascariu, A. Airinei, N. Olaru, L. Olaru, V. Nica, Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using ZnO–SnO₂ electrospun ceramic nanofibers. Ceram. Int. 42, 6775–6781 (2016).
- [27] A. Adnan, N.A. Razana, I.A. Rahman, M.A. Farrukh, Synthesis and characterization of high surface area tin oxide nanoparticles via the sol–gel method as a catalyst for the hydrogenation of sty-rene. J. Chin. Chem. Soc. 57, 222–229 (2010).
- [28] S. Asaithambi, P. Sakthivel, M. Karuppaiah, Y. Hayakawa, A. Loganathan,G. Ravi., Improved photocatalytic performance of nanostructured SnO₂ via addition of alkaline earth metals (Ba²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺) under visible light irradiation. Applied Physics A. 126(2020)265. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3441-8>.

- [29] O.N. Gavrilenko, E.V. Pashkova, A.G. Belous, Effect of synthesis methods on the morphology of nanosized tin dioxide particles. Russian. J. Inorg. Chem. 52, 1835–1839 (2007).
- [30] Vennela A.B., Mangalaraj D., Muthukumarasamy N., Agilan S., Hemalatha K.V., 2019. Structural and Optical Properties of Co₃O₄ Nanoparticles Prepared by Sol-gel Technique for Photocatalytic Application. Int. J. Electrochem. Sci., 14: 3535–3552. <https://doi.org/10.20964/2019.04.40>.
- [31] Zhang S, Zeng M, Li J, et al. Porous magnetic carbon sheets from biomass as an adsorbent for the fast removal of organic pollutants from aqueous solution. J Mater Chem A. 2014;2(12):4391–4397. doi: 10.1039/ C3TA14604A.
- [32] A. Machrouhi, H. Khlar, A. Elhalil, M. Sadiq, M. Abdennouri , N. Barka., Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation of anionic dyes using a novel ZnO/activated carbon composite. Watershed Ecology and the Environment 5 (2023) 80–87.
- [33] Shafaei, A., Nikazar, M. & Arami, M. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study. Desalination 252, 8–16 (2010).
- [34] Z. A. Boumaaza Sara Guebai Dorra, « Activité antibactérienne des nanoparticules métalliques (Ag₂O, ZnO-Al, TiO₂) vis-à-vis de quelque bactérie pathogène », 2013.
- [35] J. Mungkalasiri, « Elaboration par DLI-MOCVD de dépôts nanocomposites TiO₂-M (M= Ag, Cu) et propriétés antibactériennes de ces surfaces solides », PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2009.
- [36] S. Haq, F. Abbasi, M. Ben Ali, *et al.* Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles and the effect of annealing temperature on their physiochemical and biological properties Mater. Res. Express, 8 (2021), Article 075009,
- [37] A. Hamid, S. Haq, S. Ur Rehman, et al. Calcination temperature-driven antibacterial and antioxidant activities of fumaria indica mediated copper oxide nanoparticles: characterization Chem. Pap., 75 (2021), pp. 4189-4198, 10.1007/s11696-021-01650-7]
- [38] Golzarnezhad, F., Allahdou, M., Mehravaran, L. et al. Green synthesis of ZnO nanoparticles from the extract of Cymbopogon olivieri and investigation of their antimicrobial and anticancer effects. Discov Appl Sci 7, 196 (2025). <https://doi.org/10.1007/s42452-025-06623-z>.

CONCLUSION



III. Conclusion général

Ce mémoire s'est concentré sur la synthèse et l'application photocatalytique et biologique de nanostructures à base de dioxyde d'étain. La méthode sol-gel a été utilisée pour fabriquer des nanoparticules de SnO_2 pur et modifié par le cobalt à 0.02, 0.16 et 0.275. Les matériaux ont été calcinés à deux températures 500°C et 700°C afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurale et morphologique des matériaux. Les structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X. La morphologie des nanoparticules et l'état de surface ont été visualisés par microscopie électronique à balayage. La pureté des phases préparées a été confirmée par spectroscopie infrarouge. Les pH de charge nulle des photocatalyseurs ont été déterminés par la méthode classique « The Mass Titration (MT) Method ». Deux souches bactériennes (G⁺ et G⁻) ont été choisies pour évaluer l'activité antibactérienne des poudres synthétisées. Le colorant cationique violet de méthyle a été utilisé pour les tests photocatalytiques sous rayonnement visible et différents pH. Les résultats obtenus demeurent très encourageants pour la suite des travaux car ces matériaux ont démontré une bonne activité biologique et photocatalytique au même temps.

ملخص :

من أجل تحسين الخواص المضادة للبكتيريا والتحفيز الضوئي لثاني أكسيد القصدير، تم تصنيع مساحيق متبلورة من SnO_2 المعدل بالكوبالت بواسطة عملية sol-gel وتكليسها عند درجتي حرارة مختلفتين (500°C و 700°C). وقد تم تحديد خصائص هذه المواد باستخدام حيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. تم إجراء اختبارات التحفيز الضوئي تحت الإشعاع المرئي عن طريق تحليل صبغة الميثيل البنفسجي عند مستويات مختلفة من الرقم الهيدروجيني. تم إجراء اختبارات التقييم للأنشطة المضادة للميكروبات ضد سلالتين (02) من البكتيريا؛ المكورات العنقودية الذهبية والزائفة الزنجارية.

الكلمات المفتاحية: SnO_2 ، الكوبالت، sol-gel، نشاط التحفيز الضوئي، النشاط المضاد للبكتيريا.

Résumé :

Afin d'améliorer les propriétés antibactériennes et photocatalytiques du dioxyde d'étain, des poudres cristallisées de SnO_2 modifié par le cobalt ont été synthétisées par procédé sol-gel et calcinées à deux températures différentes (500°C et 700°C). Les propriétés de ces matériaux ont été caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et spectroscopie infrarouge. Les tests photocatalytiques sous rayonnement visible ont été réalisés par la dégradation du colorant violet de méthyle à différents pH. Les essais d'évaluation des activités antimicrobiennes ont été réalisés contre deux (02) souches bactériennes ; *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*.

Mots clés : SnO_2 , cobalt, sol-gel, activité photocatalytique, activité antibactérienne.

Summary:

In order to improve the antibacterial and photocatalytic properties of tin dioxide, crystallized powders of cobalt-modified SnO_2 were synthesized by sol-gel process and calcined at two different temperatures (500°C and 700°C). The properties of these materials have been characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. Photocatalytic tests under visible radiation were carried out by the degradation of the methyl violet dye at different pH levels. The evaluation tests for antimicrobial activities were carried out against two (02) bacterial strains; *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*.

Keywords: SnO_2 , cobalt, sol-gel, photocatalytic activity, antibacterial activity.