

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 :

M^{elle} BENIA Zahra Yasmine

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Etude de l'effet du dopage sur l'activité photocatalytique du Spinel MgMn_2O_4

Soutenue le : 25/06/2025

Devant le jury :

Dr : B. DAHO	MCA	Président
Dr. BOUMTHRED Torkia	MCB	Examinatrice
Dr. KHARROUBI Abdlmaleke	MCA	Encadrant
Pr. BENHEBAL HADJ	Prof	Co-encadrant

Année Universitaire 2024/2025



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

Au terme de ce travail, je veux remercier Dr. A.KHARROUBI Maître de conférence ‘A’ pour son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui ont été d’un grand soutien moral et qui ont amené à réaliser ce travail et aussi Professeur. Hadj BENHEBAL comme Co-encadrant

Mes vifs remerciements vont également à l’égard des membres du jury

Dr : B. DAHO Maître de conférence ‘A’ pour d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail.et Dr. BOUMETHRED Torkia Maître de conférence ‘B’ Pour l’intérêt d’accepté d’examiner et d’évaluer mon travail.

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

Je ne peux pas oublier les personnes qui mon épaulé et aidé dans les moments difficiles.



Dédicace

Je remercie ALLAH pour m'avoir permis d'achever ce projet, et je remercie aussi mon propre courage pour les efforts fournis tout au long de ce parcours universitaire, que j'ai réussi malgré qu'il ne représentât pas le rêve que j'avais imaginé.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes sources d'amour et de soutien : mon père **Abdelkader** et ma mère **Wahiba**, véritables piliers de ma vie, lumière dans l'obscurité et refuge dans les moments de doute. Que Dieu les récompense pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Je remercie également mes frères **Mohamed** et **Zino**, ma sœur **Doudja**, ainsi que la petite perle de la famille, **Anfal**, pour leur présence précieuse, leurs prières, leurs mots réconfortants et leurs sourires sincères. J'adresse mes salutations aux familles **BENIA** et **MARHOUNI**.

Ainsi qu'à ma chère amie **Imène** qui j'ai partagé les joies et les peines de 5 ans de la vie universitaire — une amie, une sœur, une âme sur le même chemin.

Je n'oublie pas mes amies rencontrées à l'université et les souvenirs dans le laboratoire de chimie : **Hiba, Inès et Souad**, qui ont marqué mon cœur avec leur amitié sincère. Et tout la promo M2 chimie des matériaux

À toutes les personnes qui m'ont soutenue d'un mot, d'un geste, d'une prière : vous êtes une part précieuse de ce succès, et je ne vous oublierai jamais.

Cet accomplissement est le fruit d'un long labeur, de larmes silencieuses et de rêves remis à plus tard. J'espère qu'il marquera le début d'un avenir épanoui, et que je saurai toujours être à la hauteur de la confiance de ceux qui ont cru en moi.

Zahra Yasmine

Sommaire

Remerciments	I
Dédicace	II
Table des matières	III
Liste des figures	V
Liste des tableaux.....	VI
Liste des abreviations et symboles.....	VII
Introduction générale	1
 I. Fondements Théoriques	
I.1 Pollution de l'eau	7
I.2 Source de l'eau polluée.....	7
I.3 Traitement des eaux par photocatalyse.....	7
I.4 Photocatalyse hétérogène.....	7
I.5 Colorants	10
I.5.1 Classifications des colorants	11
I.5.1.1 Méthyle violet	11
I.6 Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules	13
I.6.1 Méthode Sol gel	14
I.6.2 Avantages de la méthode sol gel	
I.6.3 Inconvénients de la méthode sol gel.....	16
I.7 Oxydes spinelles	17

I.7.1 Oxyde de magnésium manganèse $MgMn_2O_4$	18
I.7.2 Propriétés de $MgMn_2O_4$	18
A. Propriétés électrochimiques	18
B. Propriétés photocatalytiques.....	18
C. Propriétés magnétiques	19

II. Procédures expérimentales

II.1. Matériels et méthodes	23
II.1.1. Réactifs chimiques utilisées :	23
II.1.2. Techniques des caractérisations	23
II.1.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	23
A. Principe	Erreur ! Signet non défini.
B. Appareillage	24
II.1.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR).....	25
A. Principe	25
B. Appareillage.....	26
II.1.2.3 Spectroscopie UV – Visible :.....	26
A. Principe	26
B.Appareillage.....	27
II.1.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	28
A. Principe	28
B. Appareillage	29
II.1.3 Synthèse des photo-catalyseurs	30
II.1.3.1 Synthèse de $MgMn_2O_4$ non dopée :	30

II.1.3.2 Synthèse de MgMn_2O_4 dopée	31
II.1.4 Evaluation de l'activité photocatalytique :	32
II.2. Résultats et discussions.....	34
II.2.1. Caractérisation par DRX	34
- Calculs cristallographiques	37
II.2.2 Caractérisation par infrarouge	39
II.2.3 Microscope électronique à balayage MEB	42
II.2.4 Détermination du pH de charge zéro (pHpzc)	43
II.2.5 Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du méthyle violet	45
Conclusion Générale	Erreur ! Signet non défini.

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma du mécanisme de fonctionnement d'un photocatalyse hétérogène.

Figure I.2 : Structure de méthyle violet 2B.

Figure I.3 : Schéma des méthodes de synthèse de la nanoparticule.

Figure I.4 : Schéma de la méthode sol gel.

Figure I.5 : Structure de l'oxyde spinel.

Figure I.6 : Structure de MgMn_2O_4 .

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

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

Figure II.3: Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.

Figure II.4 : Schéma illustratif du spectroscopie UV – Visible.

Figure II.5 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

Figure II.6 : schéma de Microscopie électronique à balayage (MEB).

Figure II.7 : Microscope électronique à balayage Thermo Scientific Quattro ESEM.

Figure II.8: protocole de synthèse de MgMn_2O_4 pur.

Figure II.9 : protocole de synthèse de MgMn_2O_4 dopé.

Figure II.10 : Réacteur photocatalytique utilisé.

Figure II.11 : Diffractogramme DRX de MgMn_2O_4 pure.

Figure II.12: Diffractogramme DRX de MgMn_2O_4 dopé Li.

Figure II.13 : Diffractogramme DRX de MgMn_2O_4 dopé Cu

Figure II.14 : Diffractogramme DRX de MgMn_2O_4 dopé Al.

Figure II.15 : Superposition des diffractogramme.

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

Figure II.17 : Spectre IR de MgMn_2O_4 non dopé.

Figure II.18 : Spectre IR de MgMn_2O_4 dopé Cu.

Figure II.19: Spectre IR de MgMn_2O_4 dopé Al.

Figure II.20 : Spectre IR de MgMn_2O_4 dopé Li.

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

Figure II.22 : micrographes MEB des échantillons de MgMn_2O_4 pur et dopé.

Figure II.23 : Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) du MgMn_2O_4 pur et dopé.

Figure II.24 : Dégradation photocatalytique du VM à pH Naturel.

Figure II.25 : Dégradation photocatalytique du VM à pH 4.

Figure II.26 : Dégradation photocatalytique du VM à pH 10.

Figure II.27 : Taux de dégradation du VM à pH Naturel.

Figure II.28 : Taux de dégradation du VM à pH 4.

Figure II. 29 : Taux de dégradation du VM à pH 10.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différentes classes des colorants

Tableau I.2 : Propriétés physicochimique de méthyle violet.

Tableau II.1 : Les réactifs chimiques utilisés.

Tableau II.2 : Résultats des calculs cristallographiques.

Tableau II.3 : pH de charge zéro (pHpzc).

Tableau II.4 : Taux de dégradation du VM à différents pH.

Liste des Symboles et Abréviations

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

DRX : Diffraction des rayons X.

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

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

FWHM: Full Width at Half Maximum.

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard.

MBE : Le microscope électronique à balayage.

MV : Méthyle violet.

NPs : Nanoparticules.

pHpzc : pH au point de charge nulle.

Sc : Semi-conducteur.

SEM : Scanning Electron Microscope.

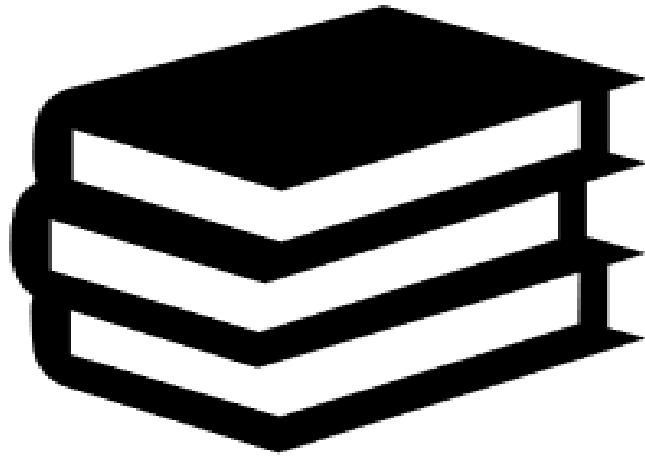
Sol-gel : Solution gélification.

UV : Ultra-violet.

λ : Longueur d'onde.

Θ : Angle de Bragg.

Introduction



Générale

Introduction générale

L'eau potable est devenue de plus en plus rare dans plusieurs régions du monde en raison de la consommation excessive d'une part et de sa pollution d'autre part. Ainsi, les ressources disponibles pour notre consommation quotidienne et pour répondre à nos nombreuses demandes sont réduites. En effet, un large éventail de contaminants responsables de la pollution de l'eau a été identifié. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories : ions organiques, ions inorganiques, ions métalliques lourds, radioéléments, micro-organismes pathogènes, etc.... [1].

Avec un poids moléculaire élevé, une structure complexe et une grande stabilité physicochimique, les polluants organiques tels que des colorants, les produits pharmaceutiques, les phénols, les pesticides, les engrais, les surfactants, et d'autres, ne sont pas biodégradables et persisteront dans l'eau pendant longtemps [2]. Très toxiques même à faible doses, les colorants chimiques libérés en grande quantité par différents secteurs industriels dans l'environnement peuvent provoquer de nombreuses maladies chez l'homme ; irritations cutanées, dermatite allergique et cancers [3-6].

Des études récentes estiment qu'environ 7×10^7 tonnes de colorants synthétiques sont produits dans le monde chaque année, dont 15 000 tonnes sont déchargées dans les eaux usées [7,8]. La dégradation photocatalytique des colorants en particulier et des polluants organiques en général, a attiré l'attention des chercheurs dans le domaine de la science des matériaux pour l'environnement, en tant que technique économique et respectueuse de l'environnement [9]. Le dioxyde de titane (TiO_2) est l'oxyde semi-conducteur le plus utilisé dans la photocatalyse hétérogène [10] et en particulier la dégradation photocatalytique des colorants [11].

Il diffère des autres photocatalyseurs par sa surface spécifique élevée avec une structure poreuse [12], sa bonne cristallinité [13], sa stabilité chimique [14], sa non-toxicité et son faible coût [14-16]. Cependant, l'énergie de bande interdite (par exemple) de ce matériau entre 3,0 et 3,3 eV pour ses trois phases cristallines (rutile, anatase et brookite) le rend moins actif sous la lumière visible [17]. De nombreuses recherches ont été lancées dans le but de développer une nouvelle génération de nanophotocatalyseurs avec une activité photocatalytique améliorée sous rayonnement visible, afin d'exploiter rationnellement le rayonnement solaire [18,19].

Les nanomatériaux spinelles sont une classe spéciale de matériaux inorganiques avec une formule générale AB_2O_4 dans laquelle A et B représentent respectivement les ions métalliques de valence 2^+ et 3^+ [20]. Grâce à leur énergie de bande interdite relativement réduite, les oxydes spinelles à base de manganèse comme ; Mn_3O_4 , $LiMn_2O_4$, $CaMn_2O_4$, $CoMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$, $ZnMn_2O_4$ et $MgMn_2O_4$ [21-27], ont été largement utilisés comme photocatalyseurs sous rayonnement visible. Parmi ces matériaux, le $MgMn_2O_4$ demeure le meilleur candidat, car il est le moins toxique [28] et il est considéré comme un spinelle partiellement inversé avec une distribution de cations métalliques entre les sites tétraédriques et octaédriques [29].

Il a été confirmé expérimentalement que le dopage peut contribuer à l'amélioration des qualités photocatalytiques des matériaux en ajustant leurs bandes interdites suite à l'introduction de nouveaux niveaux d'énergie entre les deux bandes et modification des minima de la bande de conduction et maxima de la bande de valence [30-32].

Le travail présenté par ce mémoire vise à étudier les propriétés structurales et photocatalytiques de $MgMn_2O_4$ dopé par trois ions métalliques de valences différentes. Les matériaux tels que synthétisés ont ensuite été caractérisés en utilisant plusieurs techniques (XRD, FT-IR et SEM,) avant d'être testés comme photocatalyseurs pour la dégradation en milieu aqueux du colorant violet de méthyle (VG).

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, les oxydes spinelles à base de manganèse.
2. La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale : en commençant par l'élaboration des matériaux, les techniques de caractérisations employées, les tests photocatalytiques et enfin les résultats obtenus et leurs interprétations.

Référence :

- [1] Yuxi Zhang, Kuangjun Li, Meng Zang, Yuanyuan Cheng, Hongbin Qi., Graphene-based photocatalysts for degradation of organic pollution. *Chemosphere* 341 (2023) 140038.
- [2] Rashi Gusain, Kanika Gupta, Pratiksha Joshi, Om P. Khatri., Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science* 272 (2019) 102009].
- [3] Peter Olusakin Oladoye, Mutiat Oyedolapo Bamigboye, Olutobi Daniel Ogunbiyi, Mary Taiwo Akano., Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye. *Groundwater for Sustainable Development* 19 (2022) 100844.
- [4] Alau K, Gimba C, Kagbu J. Removal of dyes from aqueous solution using neem (*Azadirachta indica*) husk as activated carbon. *Arch Appl Sci Res.*;2(2010)456–461.
- [5] Gupta V K, Khamparia S, Tyagi I et al. Decolorization of mixture of dyes: a critical review. *GJESM*, 1(2015)71-94.
- [6] Seidmohammadi A, Asgari G, Leili Metal. Effectiveness of quercus branti activated carbon in removal of methylene blue from aqueous solutions. *Arch Hyg Sci.*;4(2015)217–225.
- [7] Vishal Chandanshive, Suhas Kadam, Niraj Rane, Byong-Hun Jeon, Jyoti Jadhav, Sanjay Govindwar., In situ textile wastewater treatment in high-rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. *Chemosphere* 252 (2020) 126513.
- [8] H. Ramezanalizadeh, E. Rafiee., Design, fabrication, electro- and photoelectrochemical investigations of novel CoTiO₃/CuBi₂O₄ heterojunction semiconductor: an efficient photocatalyst for the degradation of DR16 dye. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 113 (2020)105055.
- [9] L. Jicai, H. Cuiyu, Kaifeng, L. YuYi, Excellent photocatalytic performance of cobalt-doped titanium dioxide nanotubes under ultraviolet light, *Nanomater. Nanotechnol.*6(2016)1-5. <https://doi.org/10.1177/1847980416680808>
- [10] S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active, *J. Hazard. Mater.* 170(2009)560–569. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.064>.
- [11] A.R. Khataee, M.N. Ponsb, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of

dye molecular structure, J. Hazard. Mater. 168(2009)451–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.052>.

[12] Y. Wang M. Zhang, H. Yu, Y. Zuo, J. Gao, G. He, Z. Sun, Facile fabrication of Ag/graphene oxide/TiO₂ nanorod array as a powerful substrate for photocatalytic degradation and surface-enhanced Raman scattering detection, Appl. Catal., B, 252(2019)174–186. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.084>.

[13] Z. Liu, W.F. Chen, X. Zhang, J. Zhang, P. Koshy, C. C. Sorrell, Structural and Microstructural Effects of Mo³⁺/Mo⁵⁺ Codoping on Properties and Photocatalytic Performance of Nanostructured TiO₂ Thin Film, J. Phys. Chem. C, 123(2019)11781–11790. doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02667

[14] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev. 1(2000)1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).

[15] R. P. Cavalcante, R. F. Dantas, B. Bayarri, O. Gonzalez, J. Gimenez, S. Esplugas, A. Machulek, Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates, Appl. Catal. B. 194(2016) 111-122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.054>.

[16] B. Baglan, D.F.S. Chingis, B. Renat, U. Arman, M. Almaz, B. Askhat, C. Igor, Recent Developments of TiO₂-Based Photocatalysis in the Hydrogen Evolution and Photodegradation, Nanomaterials,10(2020) 1790.<https://doi.org/10.3390/nano10091790>.

[17] E. Alfonso, Ramírez, M. Montero-Muñoz, L. L. Lizbeth, J. E. Ramos-Ibarra, A. H. C. Jose B. Heinrichs, A.P. Carlos, Significantly enhancement of sunlight photocatalytic performance of ZnO by doping with transition metal oxides, Sci. Rep. 11(2021)2804. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78568-9>.

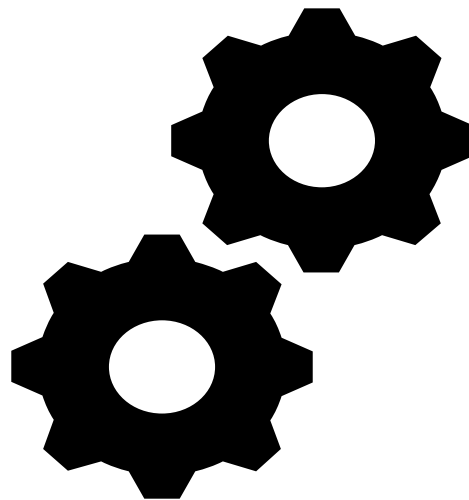
[18] A. Haruna, I. Abdulkadir, S.O. Idris, Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO₃ nanoparticles in model organic dyes, Heliyon. 6(2020)03237. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03237>.

[19] Y. Subramanian, K. S. Ramakrishnan, S. L. Yun, An overview of AB₂O₄- and A₂BO₄-structured negative electrodes for advanced Li-ion batteries, RSC Adv., 6(2016)21448-21474. <https://doi.org/10.1039/C5RA23503K>.

- [20] N.S. Gopalakrishnan, A. Fathimabeevi, B. Bhaskaran, Green synthesis, characterization and photo catalytic degradation efficiency of Trimanganese Tetroxide nanoparticle, *Int. J. Nano Dimens.*, 10(2019)400-409. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- [21] S. Douafer, H. Lahmar, M. Benamira, G. Rekhila M. Trari, Physical and photoelectrochemical properties of the spinel LiMn_2O_4 and its application in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Solid.* 118(2018)62-67. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.02.053>.
- [22] S. Khanahmadzadeh, k. Hossein, M. Negar, H. Sahel, Facile synthesis of CaMn_2O_4 nanoparticles and investigation of photocatalytic activity, optical and magnetic properties and its influence on the thermal stability of polymeric nanocomposite, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 28(2017)4521–4529. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6087-8>.
- [23] John Abel, M., Archana, V., Pramothkumar, A., Senthilkumar, N., Jothivenkatachalam, K., Joseph prince, J., 2021 Investigation on structural, optical and photocatalytic activity of CoMn_2O_4 nanoparticles prepared via simple co-precipitation method, *Physica B: Condensed Matter.* 601, 412349. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412349>.
- [24] M. John Abel, A. Pramothkumar, V. Archana, N. Senthilkumar, K. Jothivenkatachalam J. J. Prince, Facile synthesis of solar light active spinel nickel manganite (NiMn_2O_4) by co-precipitation route for photocatalytic application, *Res. Chem. Intermediates*, 46(2020)3509–3525. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04159-y>.
- [25] A. M. John Abel, A. Pramothkumar, N. Senthilkumar, K. Jothivenkatachalam, P. Fermi Hilbert Inbaraj, J. J. Prince, Flake-like CuMn_2O_4 nanoparticles synthesized via co-precipitation method for photocatalytic activity, *Physica B: Condensed. Matter.* 572(2019)117–124. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.07.047>.
- [26] N. Qingzhuo, C. Hao, M. Jianfeng, K. Yong, K. Sridhar, Efficient degradation of orange II by ZnMn_2O_4 in a novel photo-chemical catalysis system, *Front. Chem. Sci. Eng.* 14(2020)956–966. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1907-z>.
- [27] M. Farzaneh, A. Ramazani, S. T. Fardood, G. Farideh, Novel green synthesis and characterization of tetragonal-spinel MgMn_2O_4 nanoparticles by tragacanth gel and studies of its photocatalytic activity for degradation of reactive blue 21 dye under visible light, *Mater. Res. Express.* 6(2019)75057. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab17bc>

- [28] K. Akihiko, N. Ryo, I. Akihiko, K. Hideki, Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts, *Chem. Phys.* 339(2007) 104-110. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.024>.
- [29] C. Azzoni, B. Maria, C. Mozzati, L. Malavasi, P. Ghigna, G. Flor, Magnetic and X-ray diffraction investigation on $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_2+x\text{O}_4$ spinels, *Solid. State. Commun.* 119(2001)591-595. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00297-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00297-6).
- [30] R. Manaila, Cation migration in tetragonal spinels (MgMn_2O_4), *J. Phys. Chem. Solids* 28(1967)2335-2341. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90259-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90259-4).
- [31] M. K. Seery, R. George, P. Floris, and S. C. Pillai, “Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 189, pp. 258–263, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.02.010>
- [32] V. Etacheri, M. K. Seery, S. J. Hinder, S. C. Pillai, Oxygen rich titania: A dopant free, high temperature stable, and visible-light active anatase photocatalyst. *Adv. Fun. Mat.* 21(2011)3744-3752. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>.

Fondements



Théoriques

I.1 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau représente un enjeu mondial majeur, affectant non seulement la santé humaine, mais aussi la faune et les écosystèmes. L'ingestion ou l'exposition à une eau contaminée peut provoquer divers problèmes de santé, notamment des troubles digestifs, des maladies respiratoires, voire certains types de cancer. De plus les substances polluantes nuisent à la vie aquatique, ce qui engendre une baisse de la biodiversité et déséquilibre les écosystèmes vulnérables. Pour faire face à cette crise, il est crucial d'identifier les causes profondes de cette pollution et de mettre en œuvre des solutions durables [1].

I.2 Source de l'eau polluée

Une grande partie de la pollution de l'eau provient des activités humaines. L'un des principaux responsables est les eaux usées industrielles, qui sont rejetées dans les rivières et les cours d'eau et contiennent des substances nocives telles que des produits chimiques, des métaux lourds et divers polluants. Des secteurs comme l'agriculture, l'exploitation minière et l'industrie manufacturière jouent un rôle important dans cette contamination, qui peut gravement affecter les écosystèmes aquatiques et représenter un danger pour la santé publique.

Le ruissellement agricole constitue également une source majeure de pollution de l'eau. Pour augmenter la production agricole, les agriculteurs utilisent fréquemment des engrais, des pesticides et d'autres produits chimiques. Cependant ces substances peuvent être entraînées vers les milieux aquatiques par la pluie ou l'irrigation, ce qui peut polluer les sources d'eau potable et nuire à la vie aquatique [2].

I.3 Traitement des eaux par photocatalyse

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont reconnus comme des techniques prometteuses pour l'élimination des contaminants émergents présents dans les effluents d'eaux usées. Parmi ces procédés, la photocatalyse a été largement étudiée dans le domaine du traitement des eaux.

Au cours des deux dernières décennies, plus de 32 500 articles scientifiques contenant les mots clés « photocatalyse et eau » ont été publiés avec une augmentation constante du nombre de publications chaque année. Cette croissance reflète non seulement un intérêt scientifique soutenu, mais aussi un développement continu de nouvelles approches durables. Ce dynamisme

s'explique par les nombreuses recherches menées sur les propriétés physico-chimiques, morphologiques et structurales des matériaux photoactifs, utilisés non seulement pour le traitement des eaux usées, mais aussi pour la purification de l'air intérieur et extérieur, les surfaces autonettoyantes la thérapie anticancéreuse [3].

I.4 Photocatalyse hétérogène

❖ Définition

Les premières études sur la photocatalyse hétérogène en France ont été menées en 1970 à Lyon par Formenti et Teichner, ouvrant la voie aux recherches sur l'oxydation photocatalytique des composés organiques [4]. La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation avancée, caractérisée par la complexité de ses mécanismes et la diversité des réactions impliquées. Elle est capable d'éliminer une grande variété de polluants organiques non biodégradables, tels que les colorants, les composés aromatiques, halogénés et phénoliques. Ce procédé permet dans de nombreux cas, une décomposition complète de substances organiques complexes comme les pesticides, les agents tensioactifs ou encore les traces de médicaments présents dans l'environnement [5].

❖ Principe

La photocatalyse hétérogène repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Lorsqu'il est exposé à un rayonnement dont l'énergie est suffisante ($h\nu$), un électron peut être excité depuis la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur, laissant derrière lui une lacune électronique appelée trou (h^+). Ce phénomène entraîne la formation d'une paire électron-trou (e^-/h^+), susceptible de participer à des réactions d'oxydo-réduction en surface [6], Le processus global peut être décomposé en 5 étapes principales [7] :

- 1) Le transport des espèces réactives présentes dans la phase fluide (liquide ou gaz) jusqu'à la surface du catalyseur.
- 2) L'adsorption de ces molécules à la surface du semi-conducteur.
- 3) L'interaction photochimique entre les charges générées et les espèces adsorbées.
- 4) La désorption des produits formés.

5) L'évacuation de ces produits loin de la surface catalytique la génération de charges peut être résumée par l'équation suivant :



En parallèle, lorsque le semi-conducteur est en contact avec une phase fluide (liquide ou gazeuse), les espèces chimiques présentes peuvent s'adsorber spontanément à sa surface. En fonction de leur potentiel redox (ou de leur niveau énergétique), un transfert d'électrons peut alors se produire : les électrons excités sont captés par des espèces à caractère accepteur (A), tandis que les trous (h^+) migrent vers des espèces à caractère donneur (D) :

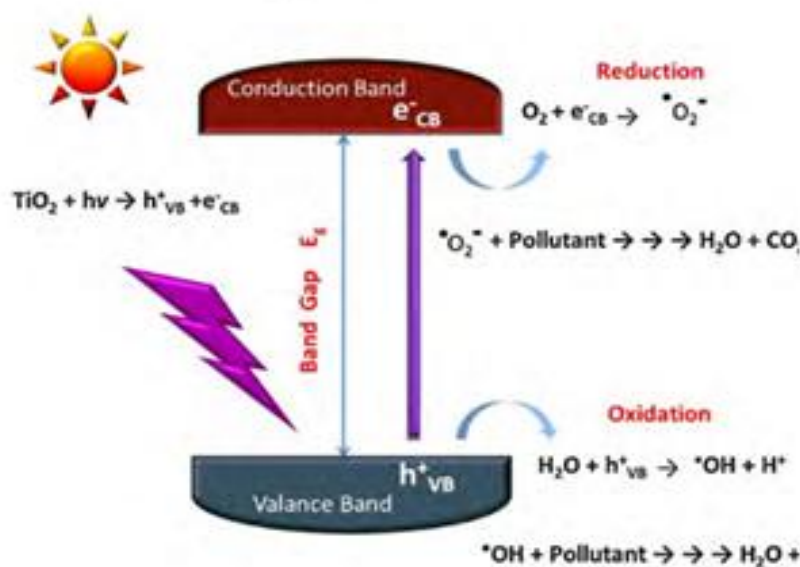
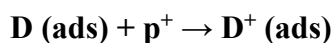
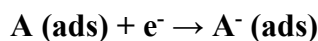


Figure I.1 : Schéma du mécanisme de fonctionnement d'un photocatalyse hétérogène [8].



❖ Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont [9] :

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH.

- Le flux lumineux.
- La structure cristalline.
- La taille des particules.
- La composition aqueuse.
- L'oxygène dissous.
- La température.
- Le débit.

❖ **Applications de la photocatalyse hétérogène**

- ✚ La dégradation des substances organiques [10].
- ✚ La purification de l'air en milieu intérieur [10].
- ✚ La désinfection et l'élimination des cellules [11].
- ✚ Les traitements antibuée [12].
- ✚ Le développement de surfaces autonettoyantes [13].

I.5. Colorants

Les colorants sont des composés organiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques, qui ont la capacité de teindre de façon permanente le support sur lequel ils sont appliqués sous certaines conditions. Le marché des teintures représente un secteur économique majeur en raison de leur application dans divers domaines :

- Secteur du textile : de la fourrure et du cuir Secteur du plastique.
- Secteur de la construction : peintures et céramiques.
- Imprimerie : papiers et encres.
- Secteur pharmaceutique, Secteur cosmétique, Secteur agro-alimentaire, Secteur pétrolier [14].

La classification des colorants repose principalement sur leur structure chimique ainsi que sur les méthodes d'application utilisées selon les types de substrats tels que les textiles, le papier ou les plastiques.

I.5.1 Classifications des colorants

Tableau I.1 : Les différentes classes des colorants [14]

Types de classifications	Nom de la famille	Caractéristiques principales	Utilisations
Chimique	Azoïques	Systèmes aromatiques avec groupes azo (-N=N-), très stables, peu biodégradables	Teinture textile
	Anthraquinoniques	Dérivés des anthraquinones	Deuxième famille la plus utilisée après les azoïques
	Phthalocyanines	Complexes autour d'un atome métallique (Cu, Ni, Co, etc.)	Obtenus par réaction chimique avec du dicyanobenzène
Tinctoriale	Acides (anioniques)	Solubles dans l'eau, contiennent des groupements sulfonates ou carboxylates	Teinture de laine, soie polyamide, fibres acryliques
	Basiques (cationiques)	Grosses molécules solubles dans l'eau, affinité directe pour les fibres	Utilisés sur coton, laine et soie
	Réactifs	Comportent des fonctions chimiques réactives (triazine ou vinylsulfone) formant des liaisons covalentes avec les fibres	Pour fibres cellulosiques (ex. coton) ; très répandus

I.5.1.1 Méthyle violet

Le violet de méthyle (MV), ou chlorure de pentaméthylpararosaniline, est un colorant de la famille des triphénylméthanés, couramment utilisé pour sa couleur violette intense. Il est très soluble dans l'eau et présente une bonne stabilité face à la lumière, aux agents oxydants et aux attaques biologiques. Ce composé cationique est souvent employé dans les encres, les papiers et les teintures textiles, mais aussi en laboratoire, notamment comme indicateur de pH et agent de coloration bactérienne [15].

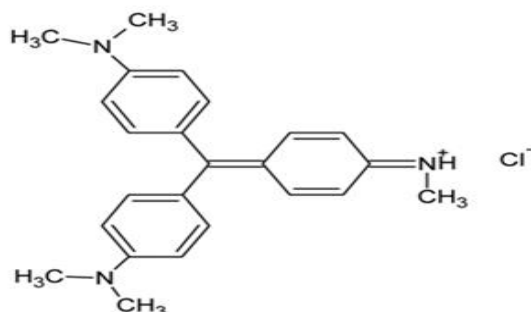


Figure I.2 : Structure de méthyle violet 2B [16].

A. Propriété physicochimique

Tableau I.2 : Propriétés physicochimique de méthyle violet [16]

Nom chimique	Chlorure de pentaméthylpararosaniline
Nom courant	Violet de méthyle, Violet basique 1, Violet de méthyle 2B
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3$ (formule approximative selon le dérivé principal)
Famille	Colorant triphénylméthane
Aspect	Poudre cristalline violette
Solubilité	Très soluble dans l'eau
Nature chimique	Colorant cationique
Stabilité	Stable à la lumière solaire, aux agents oxydants et aux attaques microbiennes aérobies
λ max	582 et 588 nm
PH indicateur	Utilisé comme indicateur de pH (0-1.8)
Point de fusion	Environ 137–140 °C (variable selon le mélange commercial)
Toxicité	Irritant pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et le système digestif
Forme commerciale	Mélange contenant aussi des dérivés tétra- et hexaméthylés du pararosaniline
Numéro CAS	548-62-9
Code C.I. (Couleur Index)	C.I. 42535

1.6 Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules

La préparation des nanoparticules est un procédé complexe impliquant de nombreuses variables au cours des réactions chimiques. Il est souvent difficile de maîtriser l'ensemble de ces paramètres durant la synthèse, chacun pouvant influencer les propriétés finales du produit obtenu. Les variables les plus déterminantes sont notamment le type de solvant et de précurseur utilisés, ainsi que les conditions physico-chimiques telles que le pH et la température [17].

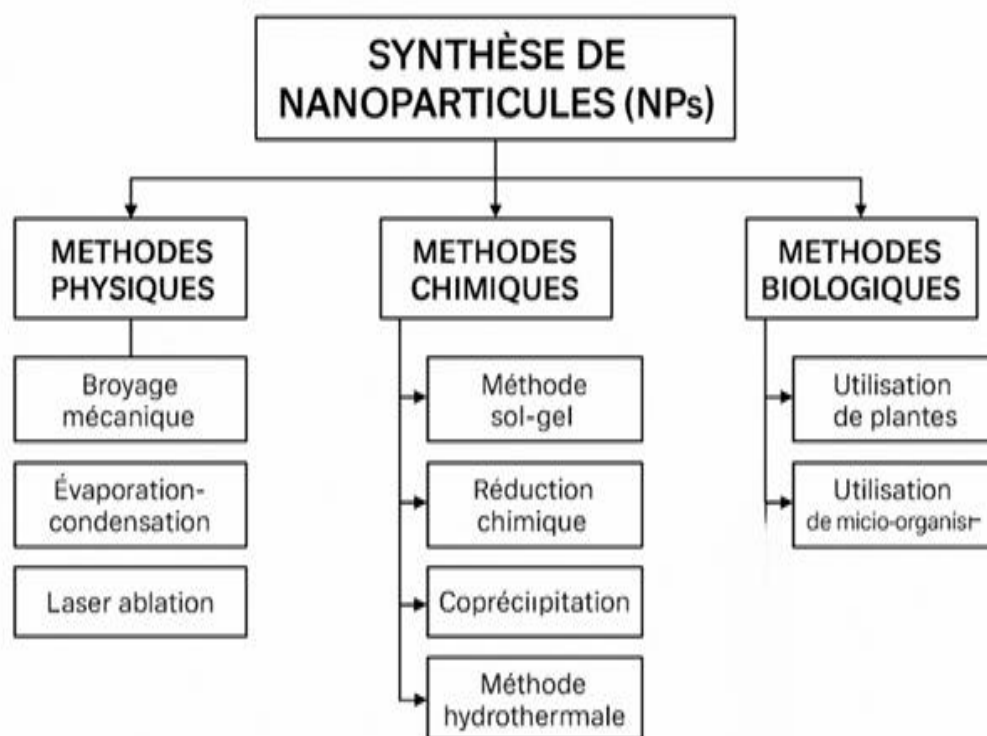


Figure I.3 : Schéma des méthodes de synthèse de la nanoparticule [17].

I.6.1 Technique Sol gel

La méthode sol-gel est considérée comme une technique de synthèse bien établie pour l'élaboration de nanoparticules d'oxydes métalliques (MONPs) ainsi que de composites à base d'oxydes mixtes de haute qualité. Elle offre un excellent contrôle sur la texture, la morphologie et les propriétés de surface des matériaux obtenus. De manière générale, le procédé sol-gel se déroule en cinq étapes principales : l'hydrolyse des précurseurs, la polycondensation des espèces formées, le vieillissement du gel, le séchage pour éliminer les solvants, puis la calcination afin de consolider la structure finale [18].

Étape 1 : Hydrolyse des précurseurs

L'hydrolyse constitue la première étape du procédé sol-gel. Elle implique la réaction de précurseurs métalliques, tels que les alcoxydes, en présence d'eau ou d'alcools. Dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques (MONPs) l'oxygène nécessaire à la formation des oxydes provient généralement de l'eau ou de solvants organiques oxygénés, comme les alcools. Lorsque l'eau est utilisée comme milieu réactionnel, le procédé est appelé voie hydrosol-gel. En revanche, si la réaction se déroule en milieu organique, on parle de voie sol-gel non aqueuse. Par ailleurs, des agents catalytiques tels que des acides ou des bases peuvent être ajoutés afin de favoriser et d'accélérer l'hydrolyse des précurseurs[19].

Étape 2 : Polycondensation

Cette étape correspond à la condensation progressive des molécules hydrolysées. Elle conduit à l'élimination de molécules d'eau ou d'alcool, et à la formation de liaisons oxydes métalliques (M–O–M), aboutissant au développement de réseaux polymériques de nature colloïdale dans la phase liquide. Deux mécanismes principaux peuvent intervenir durant cette étape :

- L'olation, un pont hydroxyle (–OH–) se forme entre deux centres métalliques, générant des liaisons de type métal–hydroxy–métal.
- L'oxolation, qui consiste en la formation d'un pont oxo (–O–) entre deux atomes métalliques, créant ainsi des liaisons métalliques oxométriques (métal–oxo–métal).

Ces processus jouent un rôle crucial dans l'évolution structurale du gel et influencent les propriétés finales du matériau [19].

Étape 3 : Vieillissement

Le vieillissement du gel correspond à une phase durant laquelle sa structure évolue progressivement. Pendant cette étape, la polycondensation se poursuit localement, renforçant le réseau tridimensionnel déjà formé. Ce processus entraîne une réduction progressive de la porosité du gel, tout en augmentant l'épaisseur des connexions entre les particules colloïdales. Ces modifications structurales influencent directement les propriétés mécaniques et texturales du matériau final [19].

Étape 4 : Séchage

Le séchage constitue une phase délicate du procédé sol-gel, car l'évaporation de l'eau et des solvants organiques peut entraîner des tensions capillaires susceptibles d'altérer la structure du gel. Ce processus vise à éliminer les solvants tout en préservant, autant que possible, l'intégrité du réseau formé. Plusieurs méthodes de séchage peuvent être utilisées, notamment : Le séchage atmosphérique ou thermique, le séchage supercritique, et la lyophilisation. Chaque technique présente des effets différents sur la structure finale du matériau, en particulier sur la porosité, la densité et la stabilité du réseau [19].

Étape 5 : Calcination

La calcination, ou traitement thermique, constitue la dernière étape du procédé sol-gel. Elle consiste à chauffer le matériau afin d'éliminer les résidus organiques et l'eau résiduelle encore présente dans le gel. Cette étape permet de consolider la structure finale du matériau en favorisant la cristallisation et la densification. La température de calcination joue un rôle crucial, car elle influence directement la taille des particules, la porosité ainsi que la densité du produit final [19].

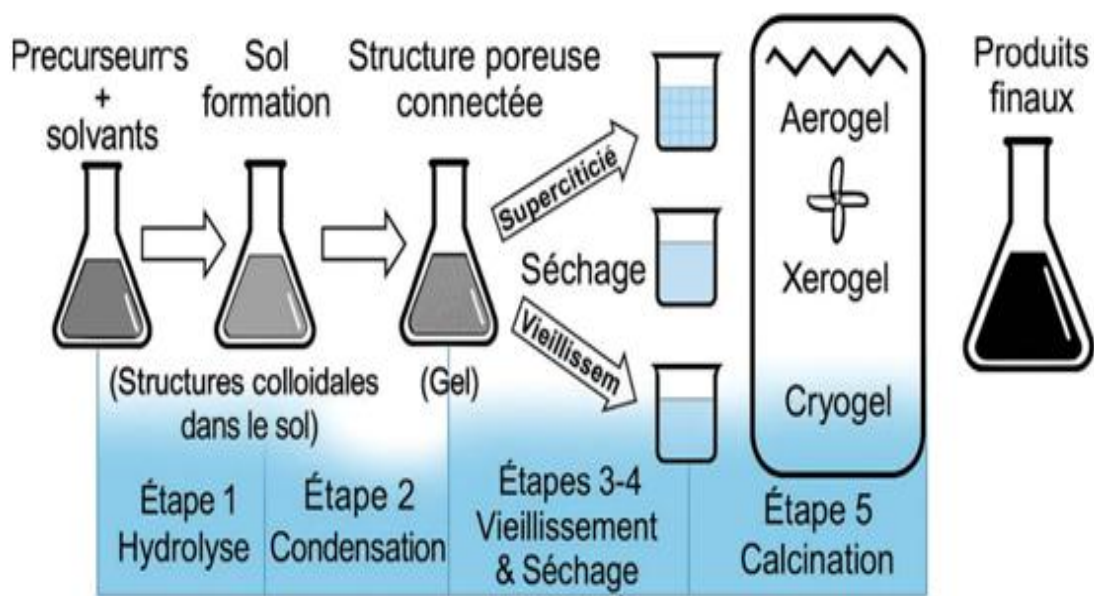


Figure I.4 : Schéma de la méthode sol gel [20].

I.6.2 Avantages de la méthode sol gel

- + Possibilité d'obtenir des produits spéciaux tels que des poudres, des films ou des revêtements, des microsphères, des fibres.
- + Obtention de nouveaux solides aux propriétés améliorées.
- + La synthèse est simple et se fait à basse température.
- + Le dopage est uniforme grâce à une bonne incorporation des éléments.
- + La taille et la forme des particules sont bien contrôlées

I.6.3 Inconvénients de la méthode sol gel

- + Fortement influencé par l'humidité ambiante.
- + Complexité de la transposition à grande échelle.
- + Procédé long et composé de multiples étapes.
- + Évolution des dimensions et du volume au fil du processus [21].

I.7. Oxydes spinelles

La structure de l'oxyde spinelle AB_2O_4 , a été initialement déterminée par Bragg et Nishikawa (1915), où A et B représentent respectivement des cations bivalents et trivalents (BRAGG, 1915). Les ions oxygène s'organisent dans un réseau cubique à faces centrées, les cations métalliques A et B occupant des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques, respectivement, dans le réseau. Les oxydes spinelles peuvent être classés en trois catégories :

- I. Les spinelles normale $A_2+B_{23}+O_4$: dans ce type, $\frac{1}{2}$ des sites octaédriques sont occupés par le cation trivalent B et $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques sont occupés par le cation bivalent A. Exemple : $MgAl_2O_4$.
- II. Spinelles inversées $B_3+(B_3+0,5A_2+0,5)O_4$: ici tous les cations bivalents et la moitié des cations trivalents occupent des sites octaédriques, tandis que l'autre moitié des cations trivalents occupe des sites tétraédriques. Exemple : $NiFe_2O_4$.
- III. Spinelles complexes $(A^{2+}_{1-x}B^{3+}_x)(B^{3+}_{2-x})/2A^{2+}_{x/2}O_4$: ce type implique une variation où x représente le taux d'inversion, conduisant à une distribution plus complexe des cations entre les deux sites. Exemple : $CuAl_2O_4$ [22].

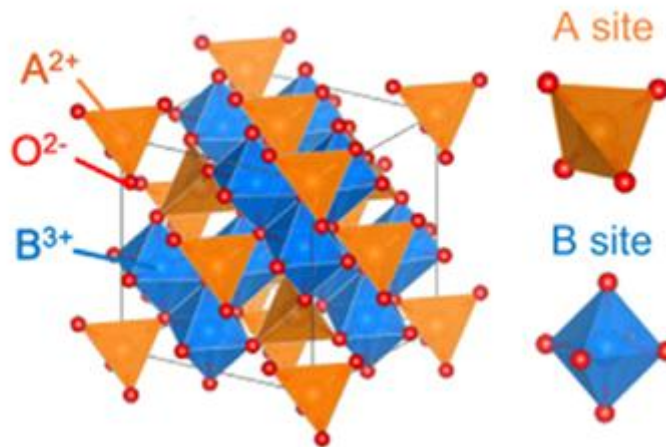


Figure I.5 : Structure de l'oxyde spinelle [23]

I.7.1 Oxyde de magnésium manganèse MgMn_2O_4

L'Oxyde de magnésium manganèse le MgMn_2O_4 est un matériau semi-conducteur de type « p » [24], qui adopte une structure spinelle tétragonale, appartenant au groupe d'espace 141, avec une densité d'environ $4,34 \text{ g/cm}^3$ [25] Dans cette structure, les cations magnésium (Mg^{2+}) occupent généralement les sites tétraédriques, tandis que les cations manganèse (Mn^{3+}) se trouvent sur les sites octaédriques [26]. Ce matériau a été préparé pour la première fois sous forme de nanofibres à l'aide d'une technique d'électro filage polyvalente et rentable, offrant ainsi une morphologie nano-fibrique favorable à diverses applications [24].

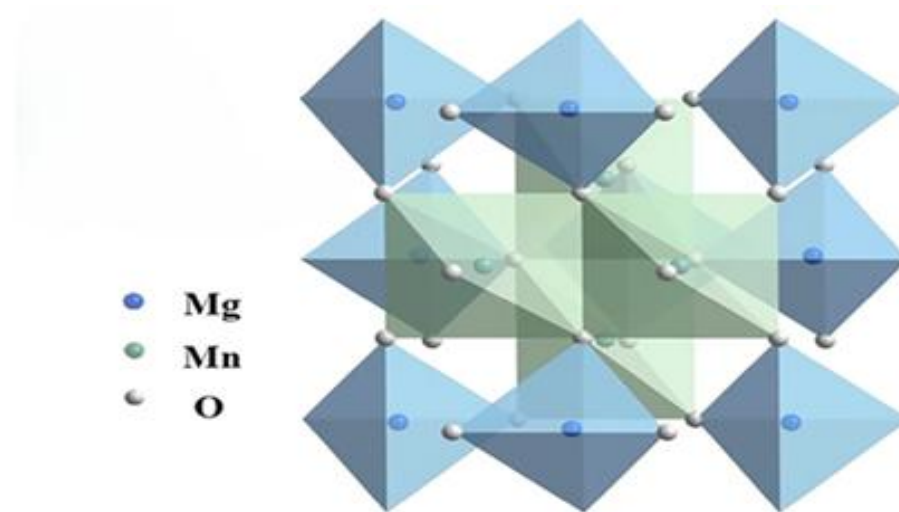


Figure I.6 : Structure de MgMn_2O_4 [27].

I.7.2 Propriétés de MgMn_2O_4

A. Propriétés électrochimiques

Le MgMn_2O_4 présente des propriétés électrochimiques intéressantes notamment une capacité spécifique théorique élevée cela en fait un candidat prometteur pour les matériaux de cathode dans les batteries rechargeables [28], notamment les batteries à ions magnésium. En outre, sa structure spinelle le rend viable pour l'étude des supercondensateurs [24].

B. Propriétés photocatalytiques

Le MgMn_2O_4 est également actif en photocatalyse grâce à sa bande interdite d'environ $3,59 \text{ eV}$ [29], ce qui lui permet d'être activé sous lumière visible.

Il a démontré une bonne activité photocatalytique pour la dégradation de polluants organiques comme le bisphénol A, en présence d'activateurs tels que le de sodium [27].

La formation de nano composites MgMn_2O_4 /graphène a permis d'améliorer significativement l'efficacité de la dégradation de certains antibiotiques sous irradiation visible, ouvrant la voie à des applications avancées dans le traitement des eaux polluées [30].

C. Propriétés magnétiques

Les mesures effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) révèlent que les nanostructures de MgMn_2O_4 possèdent un comportement faiblement ferromagnétique, comme en témoigne la présence d'une boucle d'hystérésis typique [31].

Reference:

- [1] S. C. Yadav, 'Water Pollution: The Problems and Solutions', *Science Insights*,44(2)1245–1251(2024) doi: 10.15354/si.24.re905.
- [2] C. Ingrao, R. Strippoli, G. Lagioia, and D. Huisinigh, 'Water scarcity in agriculture: An overview of causes, impacts and approaches for reducing the risks', *Heliyon* 9(8)e18507(2023) doi: 10.1016/J.HELIYON. 2023.E18507.
- [3] M. Muscetta, P. Ganguly, and L. Clarizia, 'Solar-powered photocatalysis in water purification: applications and commercialization challenges', *J Environ Chem Eng*,12(3)113073(2024) doi: 10.1016/J.JECE.2024.113073.
- [4] L. Formenti et S. J. Teichner, 'Photocatalysis by Titanium Dioxide and Zinc Oxide: Surface and Bulk Properties, *American Chemical Society*,143 (1975)360–389 doi: 10.1021/ba-1975-0143.ch017.
- [5] N. Chekir et al., 'Traitement photocatalytique d'un polluant pharmaceutique avec le dioxyde de titane immobilisé ARTICLE INFO ABSTRACT/RESUME', *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* December edition, 3(3) (2017).
- [6] D.-A. Cazoir, 'Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales', *Université de Strasbourg* (2011) <https://theses.hal.science/tel-00755126v1>.
- [7] J. M. Herrmann, 'Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants', *Catal Today*53(1)115–129(1999) doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [8] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, 'Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis', *Appl Catal B*, 176–177,396–428(2015) doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
- [9] M. A. Hassaan, M. A. El-Nemr, M. R. Elkatory, S. Ragab, V. C. Niculescu, and A. El Nemr, 'Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review', *Top Curr Chem*,381(6)31(2023) doi: 10.1007/s41061-023-00444-7.
- [10] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, and C. Gaysse, 'Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis'*CatalToday*,63(2–4)363- 369(2000) doi:10.1016/S09205861(00)00480-6.

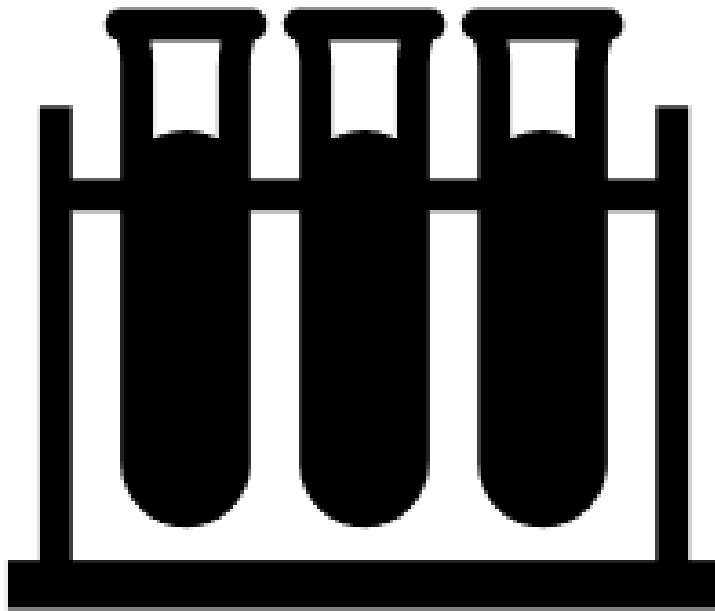
- [11] S. Koide and T. Nonami, ‘Disinfecting efficacy of a plastic container covered with photocatalyst for postharvest’, *Food Control*,18(1)1–4(2007) doi: 10.1016/J.FOODCONT.2005.08.001.
- [12] K. Guo et al., ‘Review on the Superhydrophilic coating of Electric insulator’, in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing Ltd, 651(2) (2021) doi: 10.1088/1755-1315/651/2/022037.
- [13] E. Puzenat and P. Pichat, ‘Studying TiO₂ coatings on silica-covered glass by O₂ photosorption measurements and FTIR–ATR spectrometry: Correlation with the self-cleaning efficacy’, *J Photochem Photobiol a Chem*,160(1–2)127–133 (2003) doi: 10.1016/S1010-6030(03)00231-4.
- [14] Anthony. Parinello, ‘Dermatoses professionnelles aux colorants’, (Ed)., *Maison d’édition de l’Université de Peuple de Chine*,172 (2006).
- [15] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, and I. Sirés, ‘Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped Diamonds and Pt anodes’, *Journal of Electroanalytical Chemistry*,627(1–2)41–50(2009) doi: 10.1016/J.JELECHEM.2008.12.017.
- [16] M. K. Dahri, H. I. Chieng, L. B. L. Lim, N. Priyantha, and C. C. Mei, ‘Cempedak durian (*artocarpus* sp.) peel as a biosorbent for the removal of toxic methyl violet 2B from aqueous solution’, *Korean Chemical Engineering Research*, 53(5) 576–583(2015) doi: 10.9713/kcer.2015.53.5.576.
- [17] M. Abbas, M. Buntinx, W. Deferme, and R. Peeters, ‘(Bio)polymer/ZnO nanocomposites for packaging applications: A review of gas barrier and mechanical properties (2019) MDPI AG doi: 10.3390/nano9101494.
- [18] F. Adam, T. S. Chew, and J. Andas, ‘A simple template-free sol-gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass’, *J Solgel Sci Technol*,59 (3)580–583(2011) doi: 10.1007/s10971-011-2531-7.
- [19] M. Parashar, V. K. Shukla, and R. Singh, ‘Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: à review on synthesis, characterization and applications, (2020) Springer doi: 10.1007/s10854-020-02994-8.

- [20] D. Navas, S. Fuentes, A. Castro-Alvarez, and E. Chavez-Angel, ‘Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials, (2021) MDPI doi: 10.3390/gels7040275.
- [21] D. Navas, S. Fuentes, A. Castro-Alvarez, and E. Chavez-Angel, ‘Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials, (2021) MDPI doi: 10.3390/gels7040275.
- [22] A. Elmhamdi and M. Khaleel, ‘Recent innovations in spinel oxide-based catalysts for CO₂ hydrogenation to olefins’, *Carbon Capture Science & Technology*,14,100367(2025) doi: 10.1016/J.CCST.2025.100367.
- [23] R. Nisticò, ‘A synthetic guide toward the tailored production of magnetic iron oxide nanoparticles’, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*,60(1)29–40(2021) doi: 10.1016/j.bsecv.2020.01.011.
- [24] J. Bhagwan, N. Kumar, and Y. Sharma, ‘Spinel-MgMn₂O₄ nanofibers: An attractive material for high performance aqueous symmetric supercapacitor’, *J Energy Storage*,46,103894(2022) doi: 10.1016/J.EST.2021.103894.
- [25] P. Villars and K. Cenzual, Eds., ‘MgMn₂O₄ Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition (2022) in Springer Materials.
- [26] F. Bosi, U. Hålenius, and H. Skogby, ‘Crystal chemistry of the MgAl₂O₄-MgMn₂O₄-MnMn₂O₄ system: Analysis of structural distortion in spinel- and hausmannite-type structures’, *American Mineralogist*,95(4) 602–607(2010) doi: 10.2138/am.2010.3336.
- [27] J. Yu et al., ‘Periodate activation with stable MgMn₂O₄ spinel for bisphenol A removal: Radical and non-radical pathways’, *Chemical Engineering Journal*, 459,141574(2023) doi: 10.1016/J.CEJ.2023.141574.
- [28] Q. D. Truong et al., ‘Unravelling the Surface Structure of MgMn₂O₄ Cathode Materials for Rechargeable Magnesium-Ion Battery’, *Chemistry of Materials*, 29(15)6245–6251(2017) doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01252.
- [29] M. A. Dar and D. Varshney, ‘Structures and properties of Mg_{0.95}Mn_{0.01}TM_{0.04}O (TM = Co, Ni, and Cu) nanoparticles synthesized by sol-gel auto combustion technique’, *RSC Adv*,8(25)14120–14128, 2018, doi: 10.1039/c8ra00816g.

[30] C. Chinnasamy, N. Perumal, B. B. P, and S. Selvaraj, 'Design and construction of a novel MgMn₂O₄/GO (3D/2D) heterostructure nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of pharmaceutical molecules and electrochemical HER evolution', *Surfaces and Interfaces*,64,106409(2025) doi: 10.1016/J.SURFIN.2025.106409.

[31] A. Eslami, S. A. Lachini, M. Shaterian, M. Karami, and M. Enhessari, 'Synthesis, characterization, and hydrogen storage capacity of MgMn₂O₄ spinel nanostructures', *Inorg Chem Commun*,154(2023) doi: 10.1016/J.INOCHE.2023.110875.

Procédure



Expérimentale

II.1. Matériels et méthodes :

II.1.1. Réactifs chimiques utilisés :

Tableau II.1: Les réactifs chimiques

Réactif	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Mn (NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Nitrate de Manganèse (II) Tetra hydrate		EMSUR
Mg (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrate de magnésium Mg (NO ₃) ₂ .6H ₂ Om tétra hydrate	98% - 102%	SIGMA-ALDARIC
Cu (N ₂ O ₆).3H ₂ O	Nitrate de cuivre (II)		BIOCHEM
Al (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Nitrate de Aluminium (III)	98%	FLUKA-GRANTIE
Li NO ₃	Nitrate de lithium anhydre	99%	ALFA AESAR
C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	Acide citrique monohydraté	99,8%	VWR Chemicals
NaCl	Chlorure de sodium		BIOCHEM
NaOH	Hydroxyde de sodium	99%	SPECIALLAB
HCl	Acide chlorhydrique	37%	Honeywell / Fluka

II.1.2. Techniques des caractérisations

II.1.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, les rayons X ont permis le développement d'une méthode d'analyse très efficace : la diffraction des rayons X. Cette technique non destructive permet d'étudier la structure atomique des matériaux cristallins.

Elle s'appuie sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est proche des distances entre les atomes dans un cristal, ce qui les rend capables d'être diffractés par les plans atomiques du réseau cristallin [1].

A. Principe

Les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la

production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

La loi de Bragg permet de connaître cette distance d_{hkl} [2] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots (I.1)$$

λ = longueur d'onde de la source

d : espacement entre 2 plans parallèles du cristal

θ : angle de Bragg entre le faisceau incident et le réseau de plan (figure II.1).

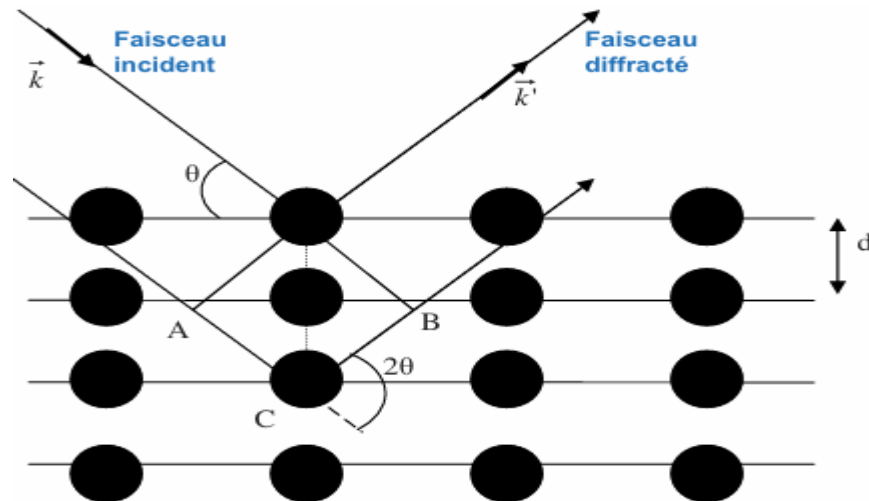


Figure II.1: Diffraction des rayons X par une structure cristalline [1].

B. Appareillage

Les analyses des échantillons par diffraction des rayons X ont été réalisées au Laboratoire de synthèse et catalyse au sein de la Faculté des Sciences de la Matière de L'université Ibn Khaldoun de Tiaret. Le diffractomètre utilisé est un (Rigaku MiniFlex600) qui délivre un

rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ et il fonctionne sous une tension de 45 KV.



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

II.1.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui repose sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et un échantillon. Lors de cette interaction, une partie du rayonnement est absorbée tandis qu'une autre est transmise. Le spectre qui en résulte met en évidence les différentes vibrations des liaisons chimiques présentes dans les molécules fournissant une empreinte moléculaire unique du matériau.

A. Principe

La méthode FT-IR repose sur l'utilisation d'une source infrarouge qui émet un faisceau d'énergie. Ce faisceau est ensuite dirigé vers un interféromètre, qui le scinde en deux parties : l'une est réfléchi par un miroir fixe, l'autre par un miroir mobile. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés, créant un signal appelé interférogramme.

Ce signal passe ensuite à travers (ou est réfléchi par) l'échantillon analysé. Certaines longueurs d'onde sont absorbées en fonction des liaisons chimiques présentes.

Le faisceau modifié est ensuite détecté par un capteur, qui enregistre les variations d'intensité. Ces données sont transmises à un ordinateur, qui utilise la transformée de Fourier pour convertir l'interférogramme en un spectre infrarouge. Le spectre obtenu est représenté en nombre d'onde (cm^{-1}) en fonction du pourcentage de transmission ou d'absorbance [3].

C. Appareillage

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



Figure II.3: Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.

II.1.2.3 Spectroscopie UV – Visible

La spectroscopie UV-Visible est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse. Elle repose sur la spectrophotométrie, une technique qui permet de mesurer l'intensité de la lumière dans les domaines de l'ultraviolet (10 à 400 nm) et du visible (400 à 800 nm), en fonction de la longueur d'onde. Ces longueurs d'onde sont généralement exprimées en nanomètres (nm). Lors de l'analyse, la substance étudiée absorbe la lumière à des longueurs d'onde spécifiques situées uniquement dans les régions UV et visible [4].

A. Principe

Les molécules ou les ions absorbent dans la région visible ou ultraviolette lorsque le rayonnement provoque des transitions électroniques dans leur structure. Par conséquent,

l'absorption de la lumière par l'échantillon dans la région ultraviolette ou visible nécessite un changement de l'état électronique des molécules de l'échantillon.

L'énergie fournie par la lumière entraîne l'électron dans un état excité de plus haute énergie, ou orbitale anti liaison, à partir de son orbitale de base. D'énergie plus élevée que l'orbitale de son état fondamental. Il existe trois types d'orbite terrestre :

- ✓ σ (liaison) moléculaire
- ✓ Orbitale moléculaire π (liaison)
- ✓ L'orbitale atomique n (non liante) [5].

A. Appareillage

- ❖ Sources lumineuses.
- ❖ Monochromateur.
- ❖ Détecteur [4].

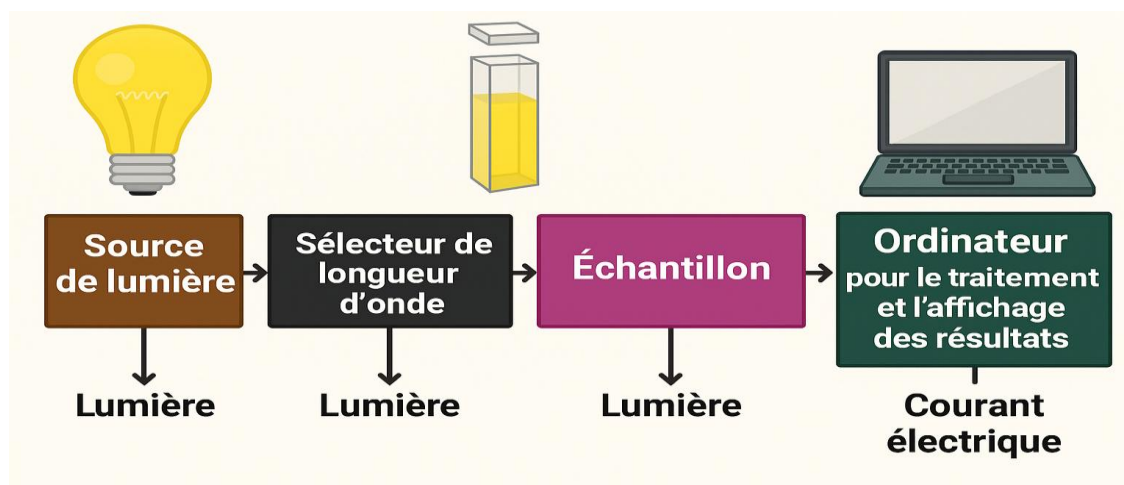


Figure II.4 : Schéma illustratif du spectroscopie UV – Visible [5].

Le spectrophotomètre UV-Visible employé dans ce contexte est un appareil de type UV-1650 PC SHIMADZU, installé au niveau du laboratoire de Génie Physique à la Faculté des Sciences de la Matière.



Figure II.5 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

II.1.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est un instrument d'imagerie qui utilise un faisceau d'électrons focalisé pour balayer la surface d'un échantillon. Les interactions entre les électrons et les atomes de l'échantillon produisent des signaux détectés pour former une image détaillée de la surface [6].

Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB), connu en anglais sous le nom de Scanning Electron Microscope (SEM), fonctionne en dirigeant un faisceau étroit d'électrons généré par un canon électronique. Ce faisceau est ensuite concentré sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques, ce qui permet de former et d'agrandir progressivement l'image.

Lorsqu'il entre en contact avec l'échantillon, le faisceau interagit avec la matière, ce qui génère des électrons secondaires ayant une énergie plus faible. Ces derniers sont ensuite amplifiés, détectés et convertis en un signal électrique.

Le microscope scanne point par point la surface de l'échantillon pour capter ces signaux. L'ensemble des données ainsi collectées permet de reconstituer la topographie de la surface et de produire une image en relief très détaillée [7].

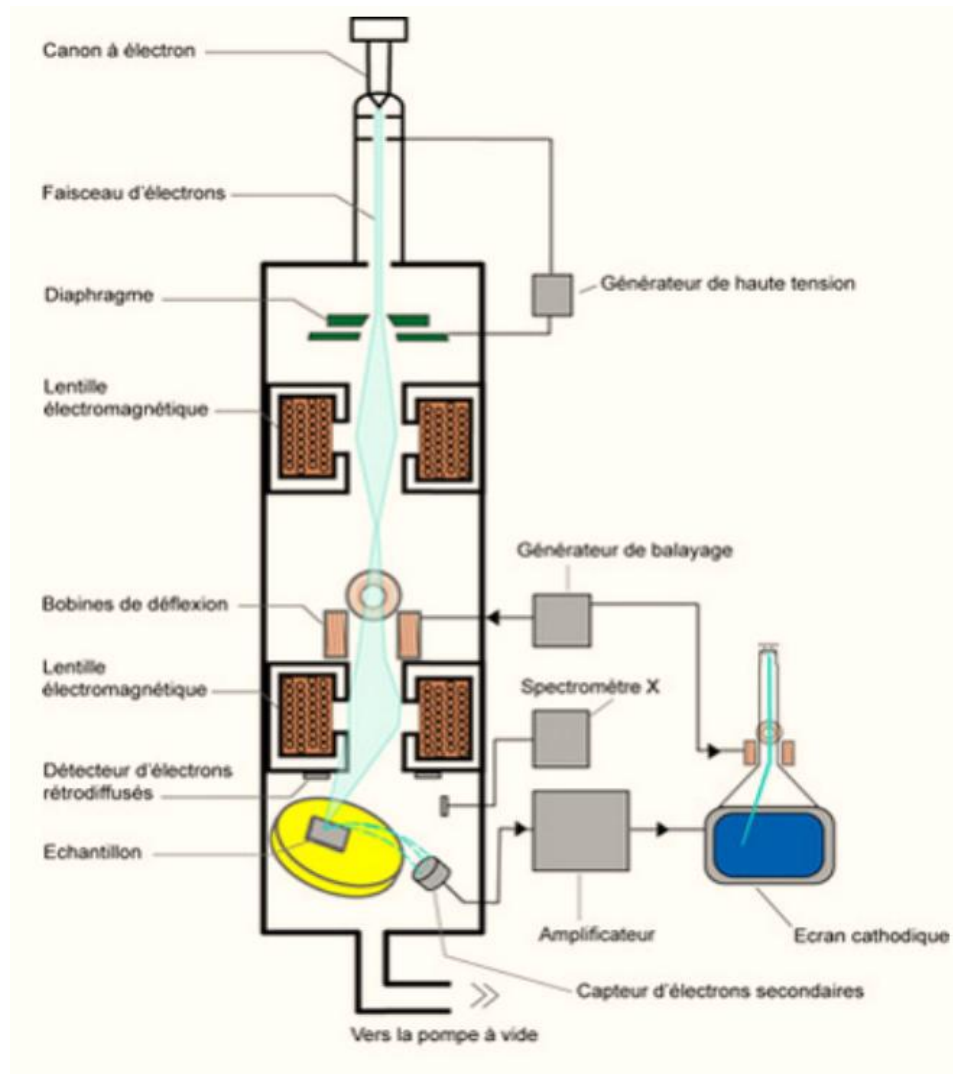


Figure II.6 : schéma de Microscopie électronique à balayage (MEB) [7].

A. 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.7 : Microscope électronique à balayage Thermo Scientific Quattro ESEM.

II.1.3 Synthèse des photo-catalyseurs

Dans ce travail, le procédé sol-gel a été choisi pour plusieurs raisons comme la facilité, la simplicité, le faible coût et la qualité morphologique des nanoparticules [8]. Afin de synthétiser ce matériau, nous avons suivi le protocole suivant :

II.1.3.1 Synthèse de MgMn_2O_4 non dopée :

Le spinelle MgMn_2O_4 est obtenu par la dissolution de 4.10 g nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ dans 20ml de l'eau distillée et ajoute de 2.13 g de nitrate magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ on mélange la première solution sous agitation magnétique pendant 1h à 40°C, et on prépare la deuxième solution par la dissolution de 15.34 g d'acide citrique dans 100ml de l'eau distillée. On ajoute la deuxième solution dans la première et la solution obtenue sera chauffée lentement pendant 3h à 85°C sous agitation magnétique ce qui conduit la formation du gel en suite séché dans l'étuve à 60°C la poudre obtenue lavé 3 fois par l'eau distillée et séché à 60°C pendant 24h le produit été calciné à 600°C pendant 4h (la figure II.7 présente le protocole de synthèse).

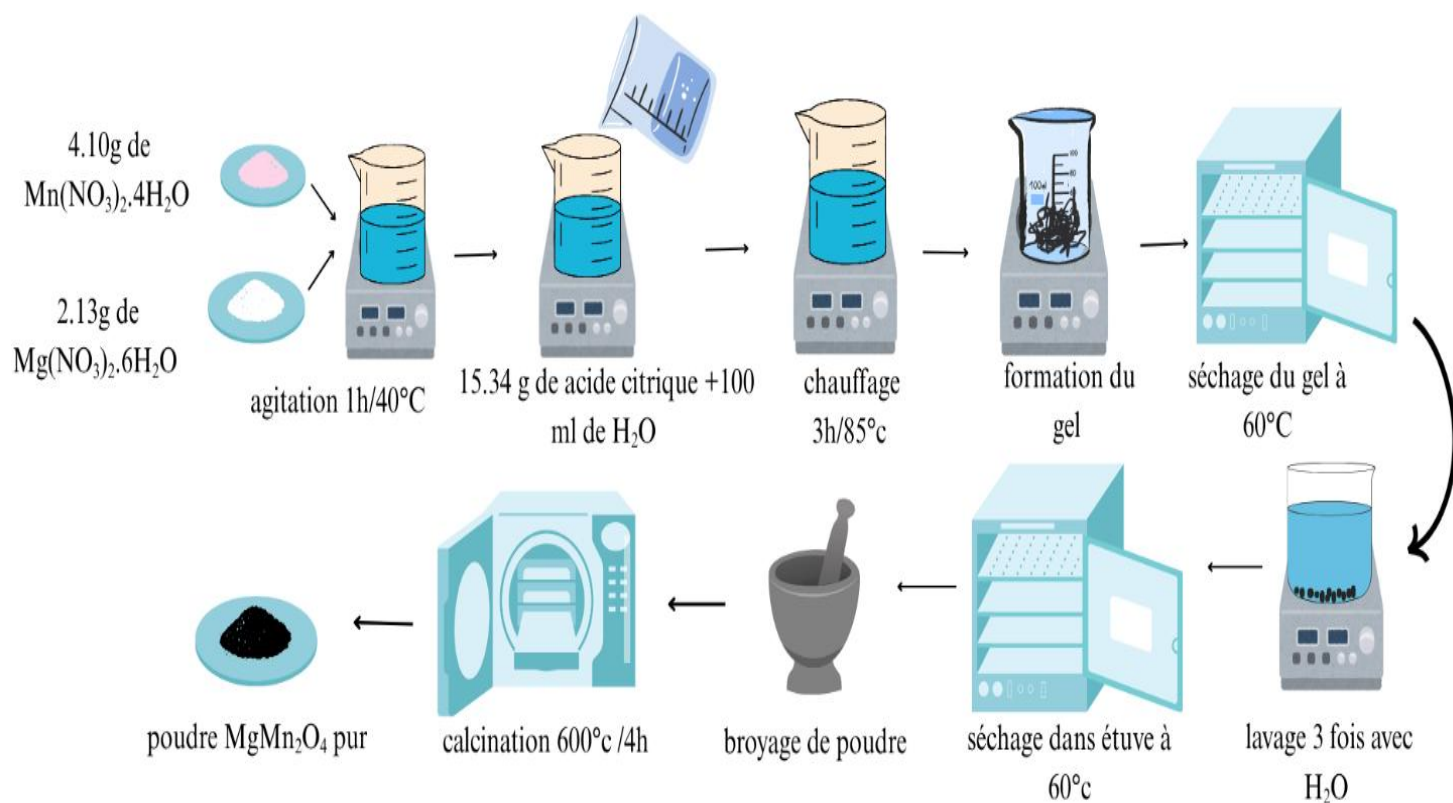


Figure II.8: protocole de synthèse de MgMn_2O_4 pur.

II.1.3.2 Synthèse de MgMn_2O_4 dopée

En suivant le même protocole de synthèse de MgMn_2O_4 sauf que nous avons ajouté des solutions dopantes obtenues par dissolution de quantités calculées de nitrates des métaux lithium, cuivre et aluminium dans 10 ml de l'eau distillée. Le protocole détaillé est présenté sur la figure suivante :

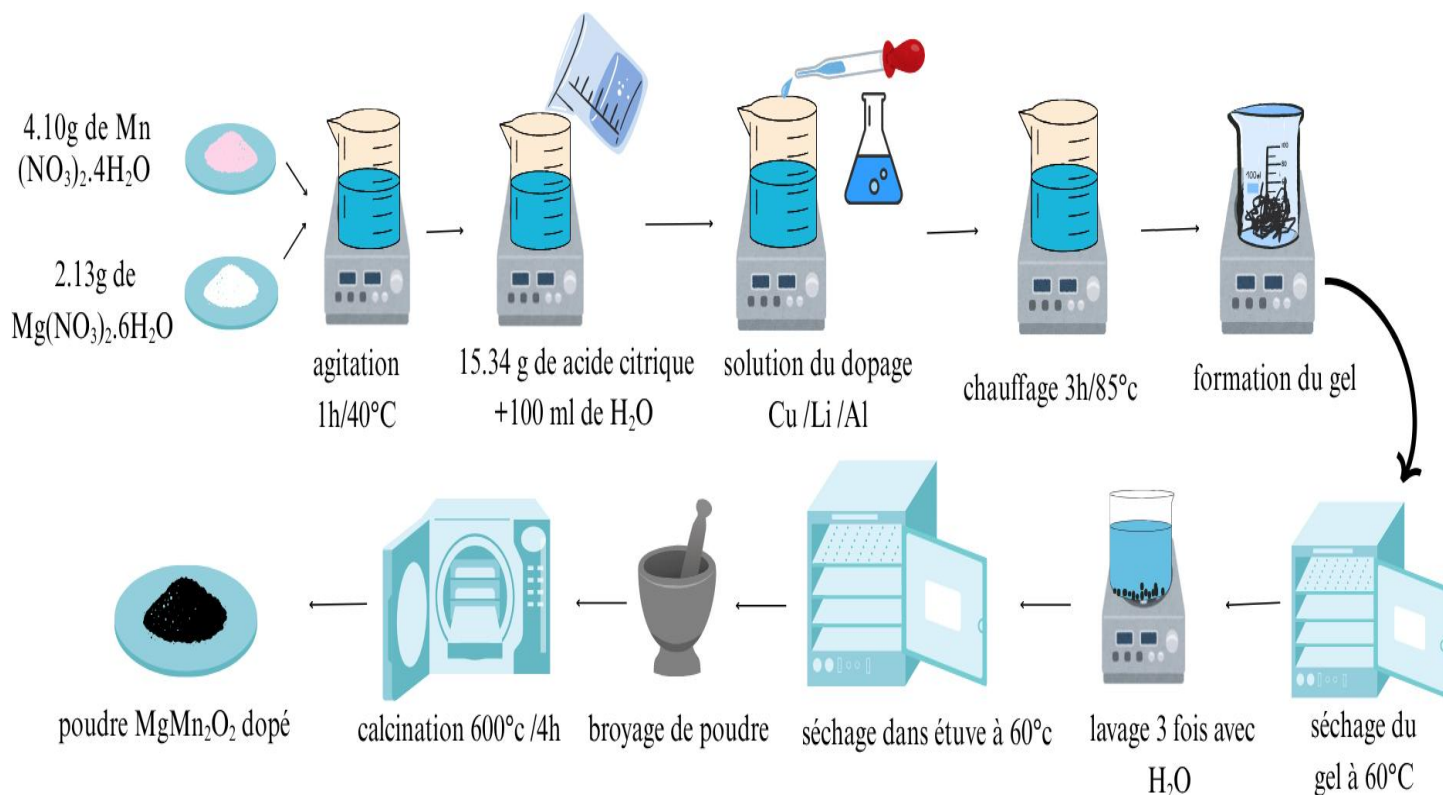


Figure II.9 : protocole de synthèse de MgMn₂O₄ dopé.

II.1.4 Evaluation de 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 surnageants seront par la suite analysés par spectroscopie UV-Visible. Un prototype du réacteur est présenté sur la photo de la figure II.10.



Figure II.10 : Réacteur photocatalytique utilisé

Le protocole expérimental des tests photocatalytiques comprend les étapes suivantes :

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

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Caractérisation par DRX

La technique de diffraction des rayons X sur poudre est utilisée pour l'étude de phase et la pureté des produits synthétisés. La pureté de phase et la structure des nanopoudres synthétisées ; MgMn_2O_4 pur, MgMn_2O_4 dopé Li, MgMn_2O_4 dopé Cu et MgMn_2O_4 dopé Al à 3% en poids ont été analysées par diffraction des rayons X en utilisant un mini diffractomètre type RIGAKU disponible au niveau du laboratoire synthèse et catalyse. Les spectres observés sont essentiellement identiques aux modèles pour MgMn_2O_4 pur avec une structure cristalline tétragonale (phase hausmannite, groupe spatial 141/amd) telle que rapportés dans la littérature [9,10].

L'élargissement des réflexions de diffraction et les pics pointus signifient que les poudres sont de nature nanocristalline. De plus, le dopage par trois métaux de valences différentes n'a pas modifié l'allure des spectres de diffraction et en conséquence la structure cristalline [11].

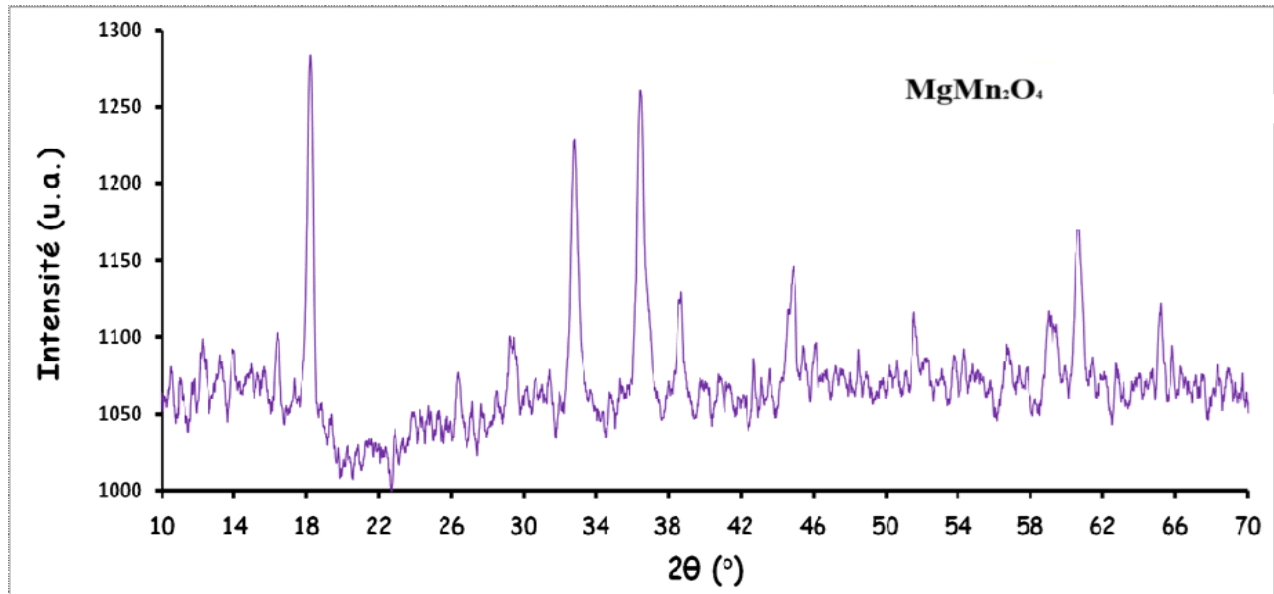


Figure II.11 : Diffractogramme DRX de MgMn_2O_4 pure.

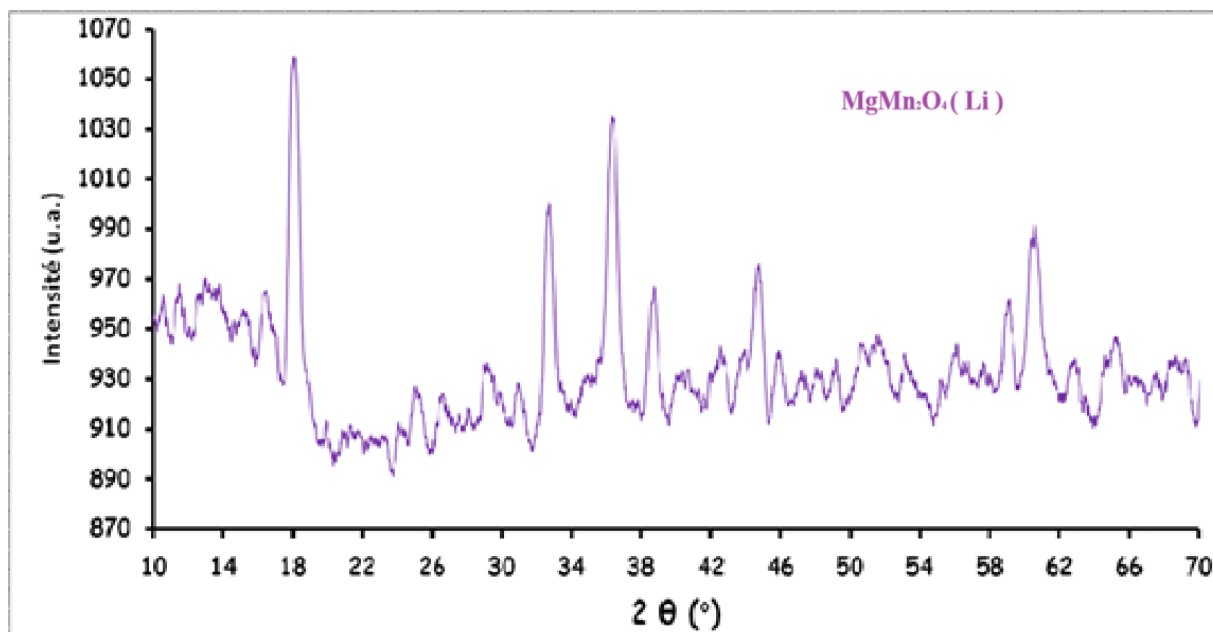


Figure II.12: Diffractogramme DRX de MgMn_2O_4 dopé Li.

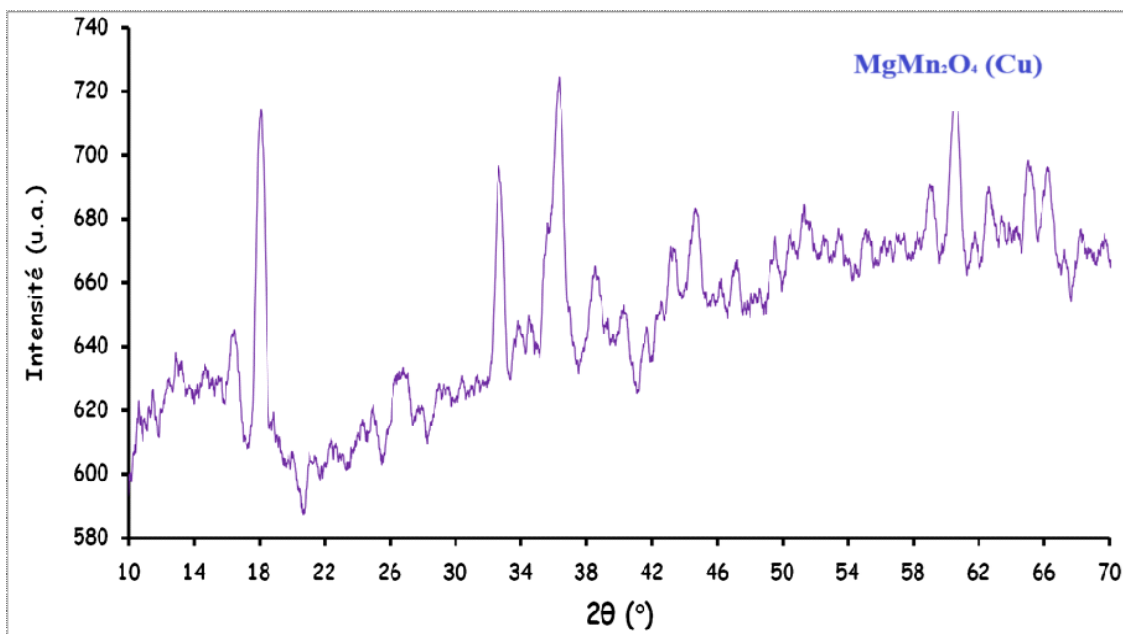


Figure II.13 : Diffractogramme DRX de MgMn_2O_4 dopé Cu.

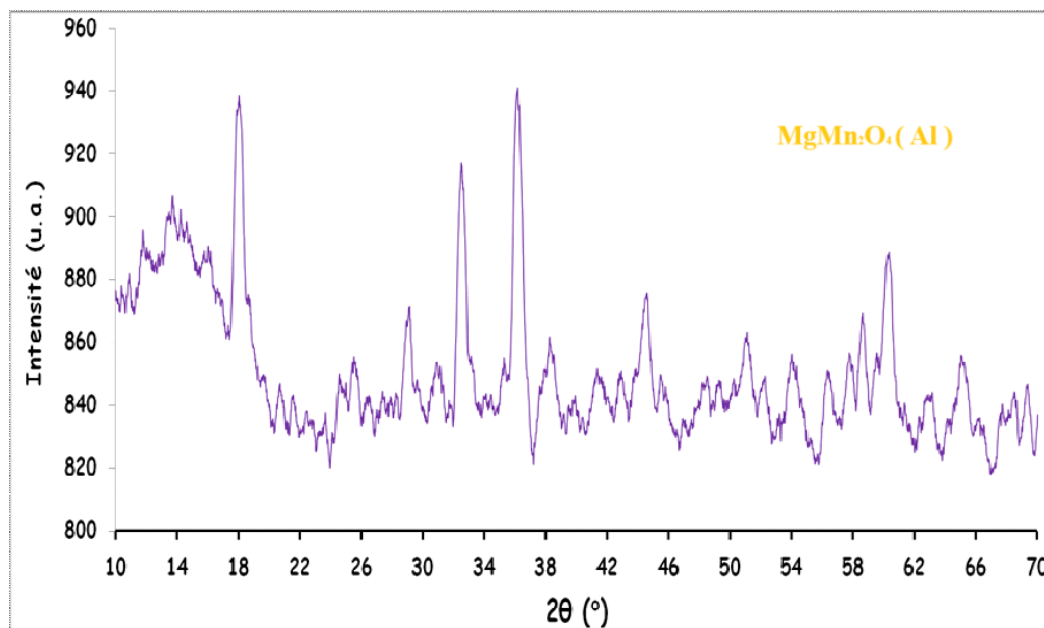


Figure II.14 : Diffractogramme DRX de MgMn_2O_4 dopé Al.

D'après les diagrammes XRD regroupés sur la figure, la cristallinité du spinelle des particules de MgMn_2O_4 a été diminuée par le dopage et notamment par l'aluminium. En plus, il a été remarqué un léger décalage de la position des pics des échantillons dopés par rapport au non dopé, vers les faibles valeurs de 2θ . Le décalage se produit en raison de la modification des paramètres de réseau (inadéquation des rayons ioniques des ions dopants Li^+ , Cu^{2+} et Al^{3+}) [12].

Aucun autre pic de diffraction supplémentaire/impureté n'a été détecté dans ces diffractogramme de DRX à l'exception de celui de l'échantillon dopé cuivre qui présente de petits non significatifs. Ceci suggère la pureté des poudres synthétisées, confirmée par spectroscopie infrarouge.

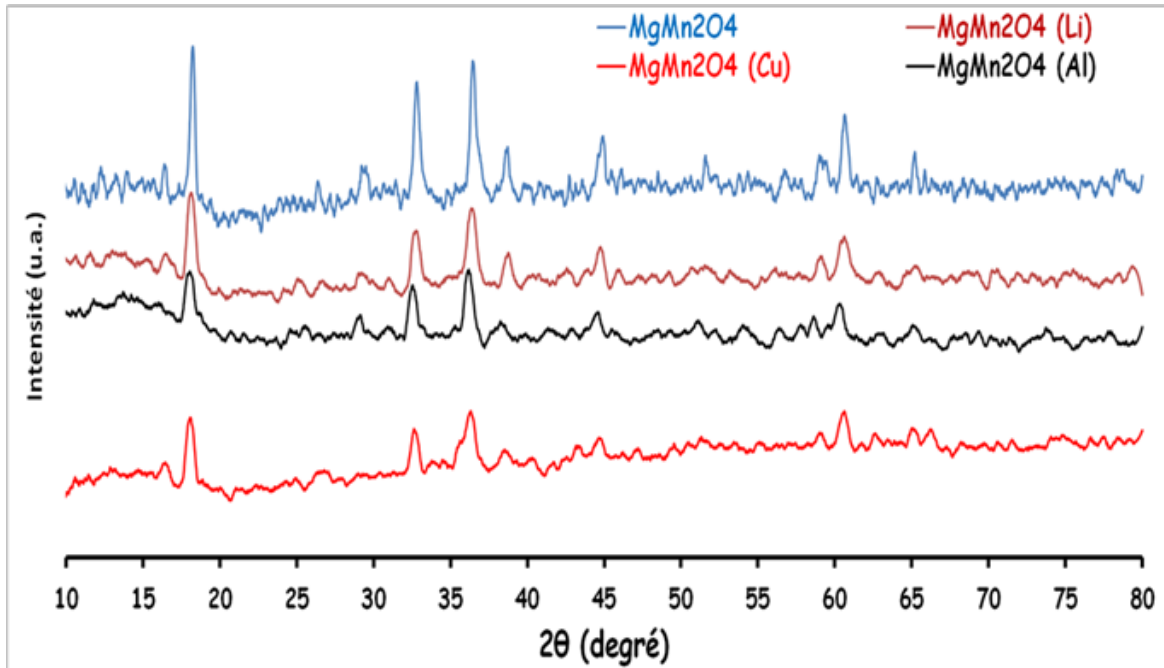


Figure II.15 : Superposition des diffractogramme

❖ Calculs cristallographiques

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des réflexions les plus intenses a été utilisée pour déterminer la taille moyenne des cristallites en appliquant la formule donnée par Debye–Scherrer dans l'équation suivante :

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \dots \dots \dots (1)$$

Dans l'équation ci-dessus, ‘‘D’’ représente la taille cristalline moyenne des nanoparticules préparées en nm, la longueur d'onde des rayons X utilisée pour la détection est indiquée par le symbole $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, l'angle de diffraction est donné par ‘‘θ’’ et la largeur du pic de diffraction à la moitié du maxima (FWHM) en radians est notée β [13].

A partir de la taille calculée des cristallites, la densité de dislocation (δ) a été estimée par la relation suivante [14].

$$\delta = 1/D^2 \dots \dots \dots (2)$$

Il faut rappeler que la valeur de densité de dislocation (δ) désigne le nombre de lignes de dislocation par unité de volume de cristal, qui est la taille des défauts cristallins que possède un cristal. En d'autres termes, la valeur de la densité de dislocations traduit le degré de cristallinité des nanostructures [15].

La microdéformation (microstrain) induisant l'élargissement dans les poudres en raison de l'imperfection et de la distorsion du cristal a été calculé à l'aide de la formule [16].

$$\varepsilon = \beta d h k l / 4 \tan \theta \dots \dots \dots (3)$$

Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau (II.2) et illustrés sur les figures (II.16).

Tableau II.2 : Résultats des calculs cristallographiques

	Taille moyenne D (nm)	Microstrain ε	Densité de dislocation δ (nm ⁻²)
MgMn ₂ O ₄	15.89	0.5	3,9 x10 ⁻³
MgMn ₂ O ₄ (Li)	14.74	0.59	4,6 x10 ⁻³
MgMn ₂ O ₄ (Cu)	9.48	0.96	11 x10 ⁻³
MgMn ₂ O ₄ (Al)	3.12	6.24	10x10 ⁻³

Les tailles moyennes des cristallites de tous les échantillons estimés à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer, sont graphiquement présentées sur la figure ...On voit bien que leurs grains ont une taille faible de l'ordre du nanomètre, propriétés souhaitées pour des applications en photocatalyse. L'échantillon MgMn₂O₄ dopé cuivre possède la taille la plus faible, ceci est probablement dû à la grande conductivité du cuivre qui génère des charges supplémentaires et défavorise ainsi la formation d'agglomérats. Cette constatation a été confirmée par microscope électronique à balayage.

Les valeurs de la microdéformation (microstarin) obtenues et présentées sur la figure...sont positives donnant ainsi la déformation de relaxation conduisant à la formation de nanoparticules sphériques, comme observé par microscopie électronique à balayage [17].

La densité de dislocations (δ), définie comme la longueur des lignes de dislocations par unité de volume, donne la quantité de défauts dans un cristal [18].

Les valeurs de la densité de dislocations (δ) calculées à partir de l'équation ci-dessus sont illustrées graphiquement sur la figure II.16 Ce graphique indique que les valeurs de la densité de dislocation sont faibles sauf pour le cas de l'échantillon dopé cuivre qui présente une taille de cristallites très faible. Cela indique clairement que la cristallinité des nanomatériaux préparés est belle et bien améliorée.

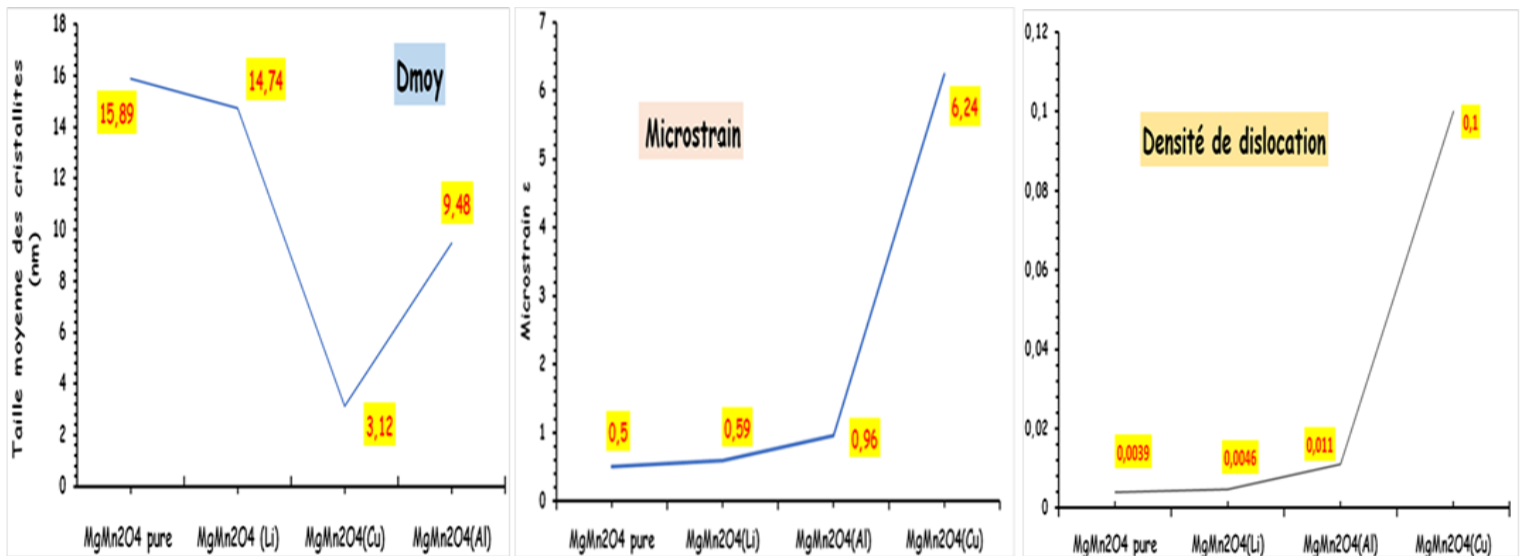


Figure II.16 : Evolution de la taille des grains, le micro-stress et la densité de dislocation

II.2.2 Caractérisation par infrarouge

La caractérisation par infrarouge a été réalisée sur des poudres de MgMn₂O₄ pur et dopé par lithium, cuivre et aluminium avec un taux de dopage de 3% en poids, calcinées à 600°C en utilisant un spectromètre infrarouge de type SHIMADZU FTIR-8400 équipé d'un D-LaTGS-détecteur (sulfate de triglycine dopée

L-alanine), pour s'assurer de la formation de la phase spinelle (l'efficacité du traitement thermique subi par la poudre). Les spectres des échantillons respectifs obtenus sont donnés par les figures II .17-19.

En observant les spectres d'absorption dans la région 400-4000 cm⁻¹ (figures) nous avons:

Une bande à 3400 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'étirement des groupes OH liés à l'hydrogène et une autre à 1627 cm⁻¹ pour tous les échantillons de poudres sont dues à la présence de H₂O [19].

Les pics autour de 2371 cm^{-1} sont une caractéristique de la vibration asymétrique (C=O) du CO_2 qui a été absorbé de l'air pendant le traitement thermique des oxydes métalliques [20].

Une bande entre $650\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ est liée aux vibrations d'étirement intrinsèques des ions métalliques aux sites tétraédriques [21].

Une bande entre $540\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations d'étirement intrinsèques des ions métalliques aux sites octaédriques [22].

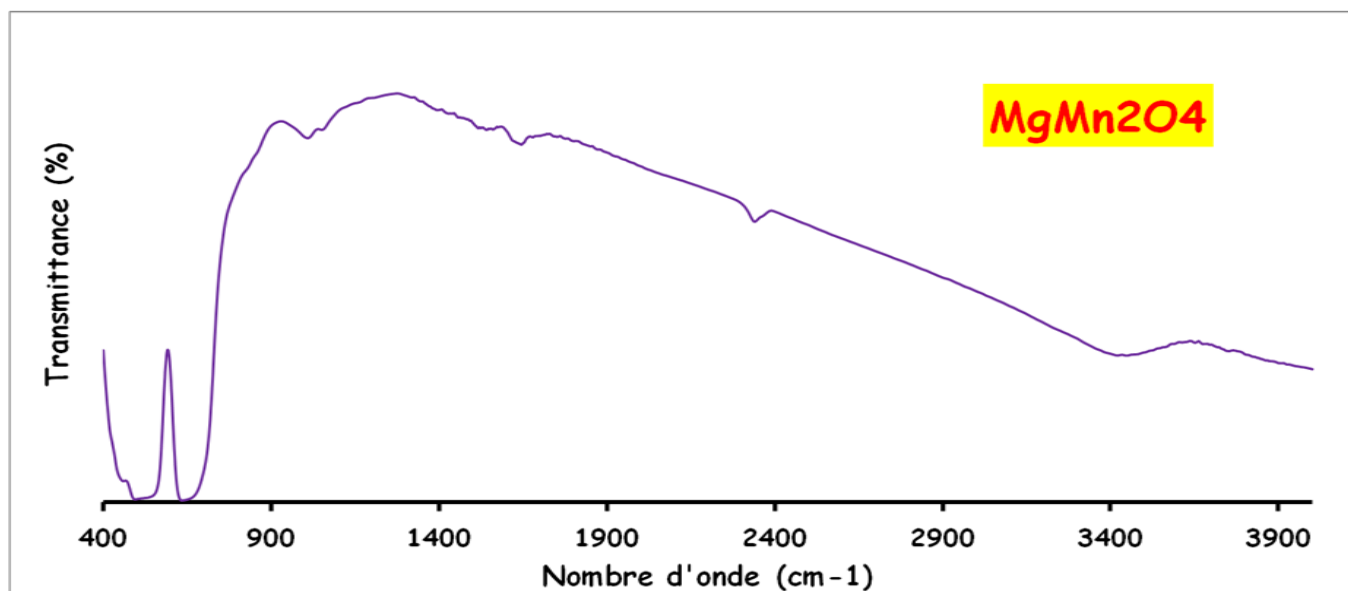


Figure II.17 : Spectre IR de MgMn_2O_4 non dopé

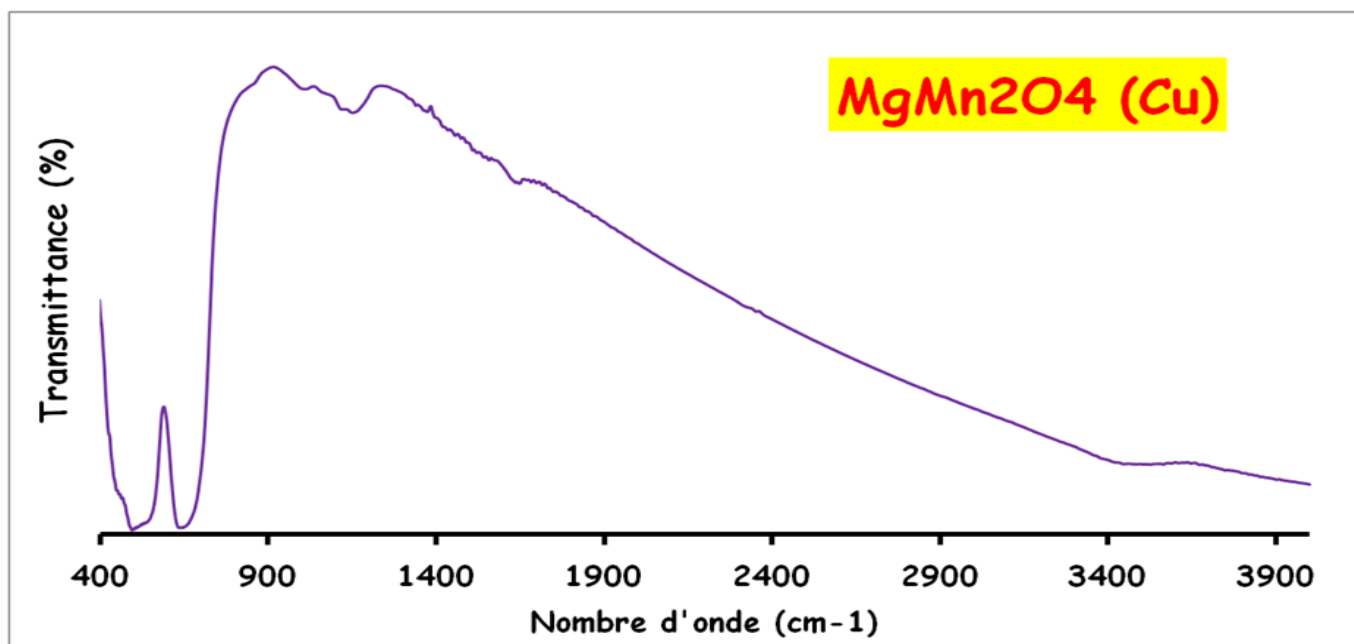


Figure II.18 : Spectre IR de MgMn_2O_4 dopé Cu

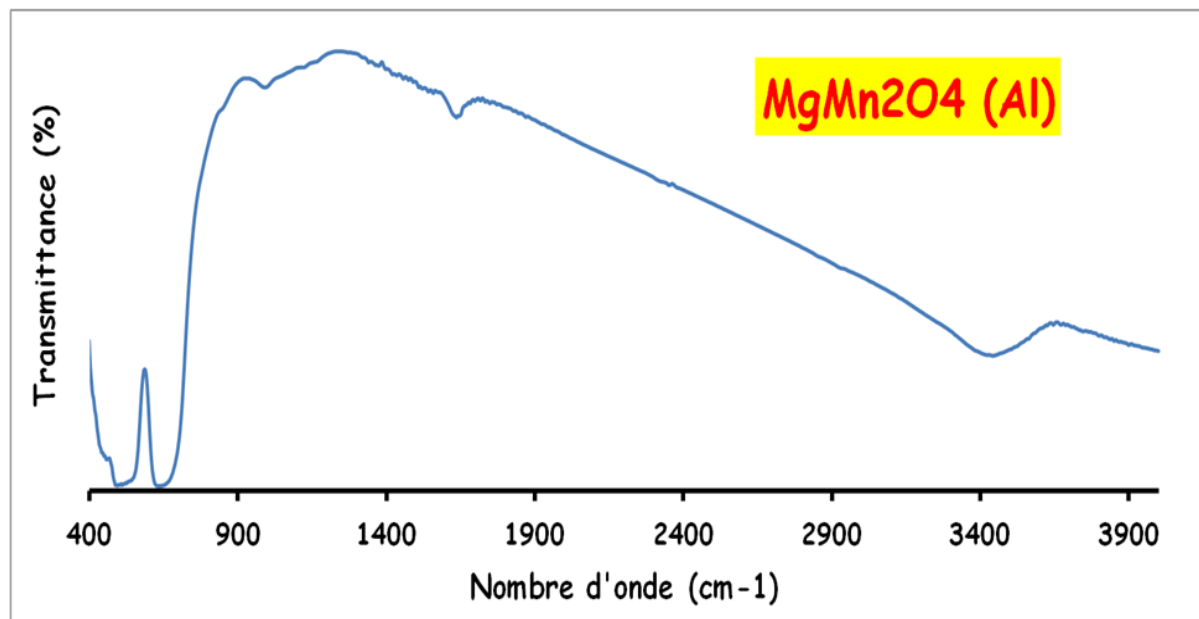


Figure II.19: Spectre IR de MgMn_2O_4 dopé Al

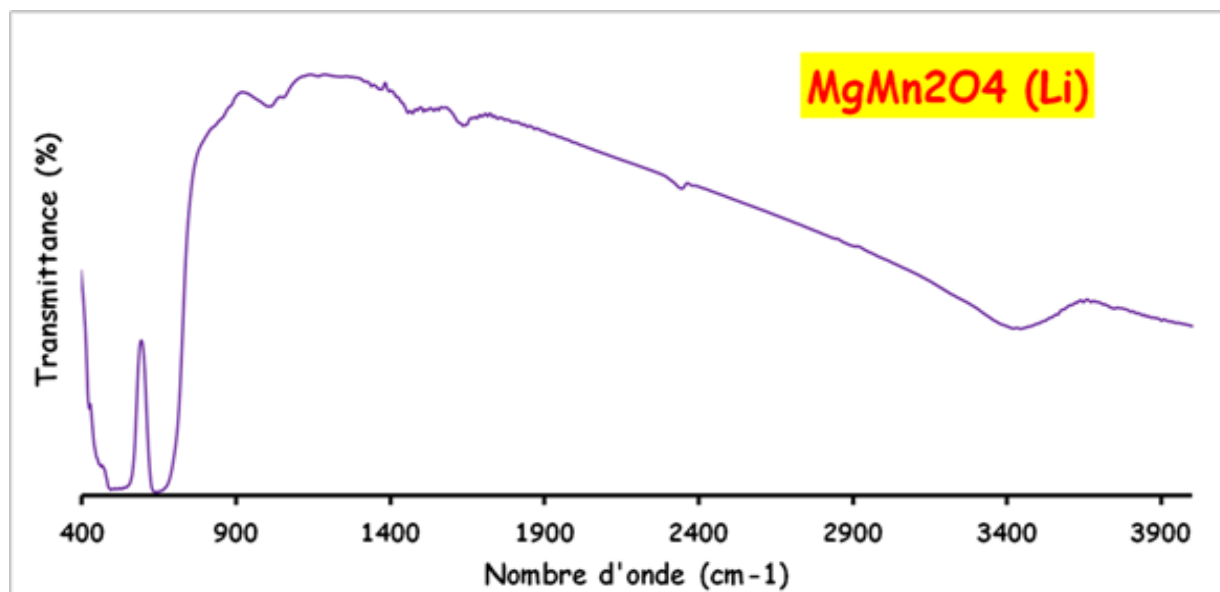


Figure II.20 : Spectre IR de MgMn_2O_4 dopé Li

La superposition des spectres montre clairement qu'il n'y a pas eu de décalage dans les positions des bandes suite au dopage, c'est ce ni que de petites différences dans l'intensité des bandes.

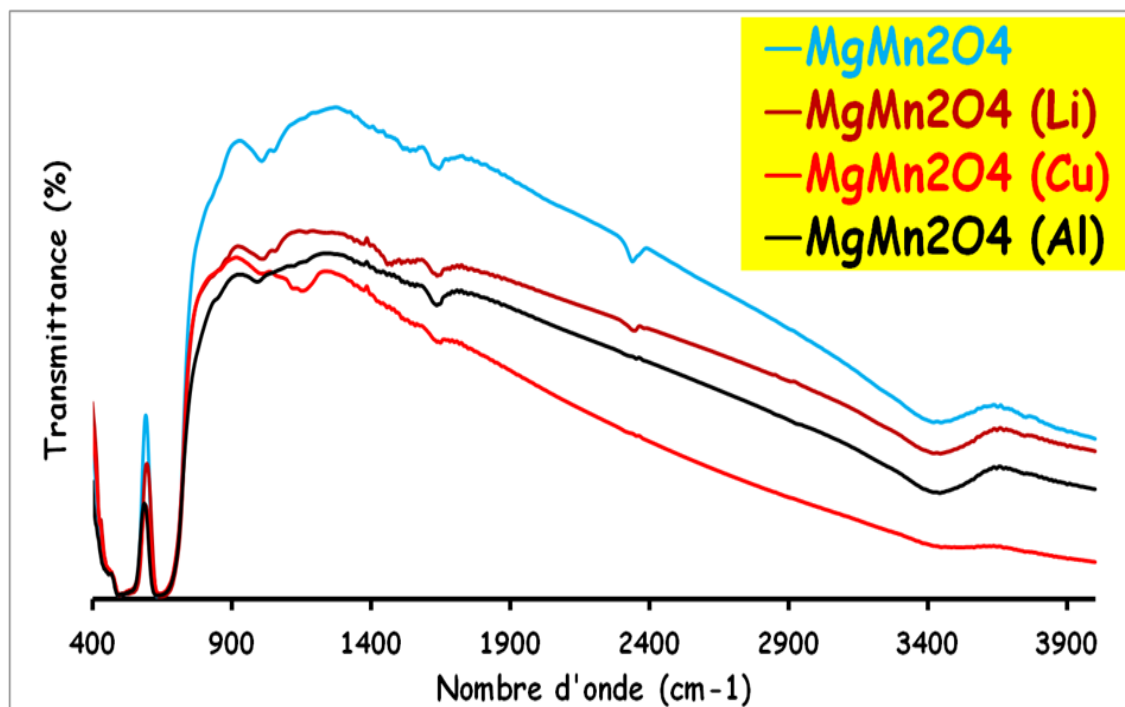


Figure II.21 : Superposition des spectres IR des photocatalyseurs

II.2.3 Microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage est utilisé dans plusieurs domaines tels que les semi-conducteurs, circuits intégrés, supports magnétiques, nanomatériaux, optoélectronique, métaux et matériaux composites. Le Quattro ESEM utilisé (CRAPC Laghouat), 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. Les clichés obtenus sont montrés sur les micrographes des figures II.22.

Les images ainsi obtenues ont montré que les nanoparticules de MgMn_2O_4 pur présentaient une distribution granulométrique moins uniforme que celles de MgMn_2O_4 dopé. On observe également une diminution modérée de la taille et une nette amélioration de l'homogénéité géométrique des particules suite au dopage. La poudre de MgMn_2O_4 dopé cuivre présente l'agglomération de particules la plus petites à la surface, probablement due à une énergie de surface plus élevée.

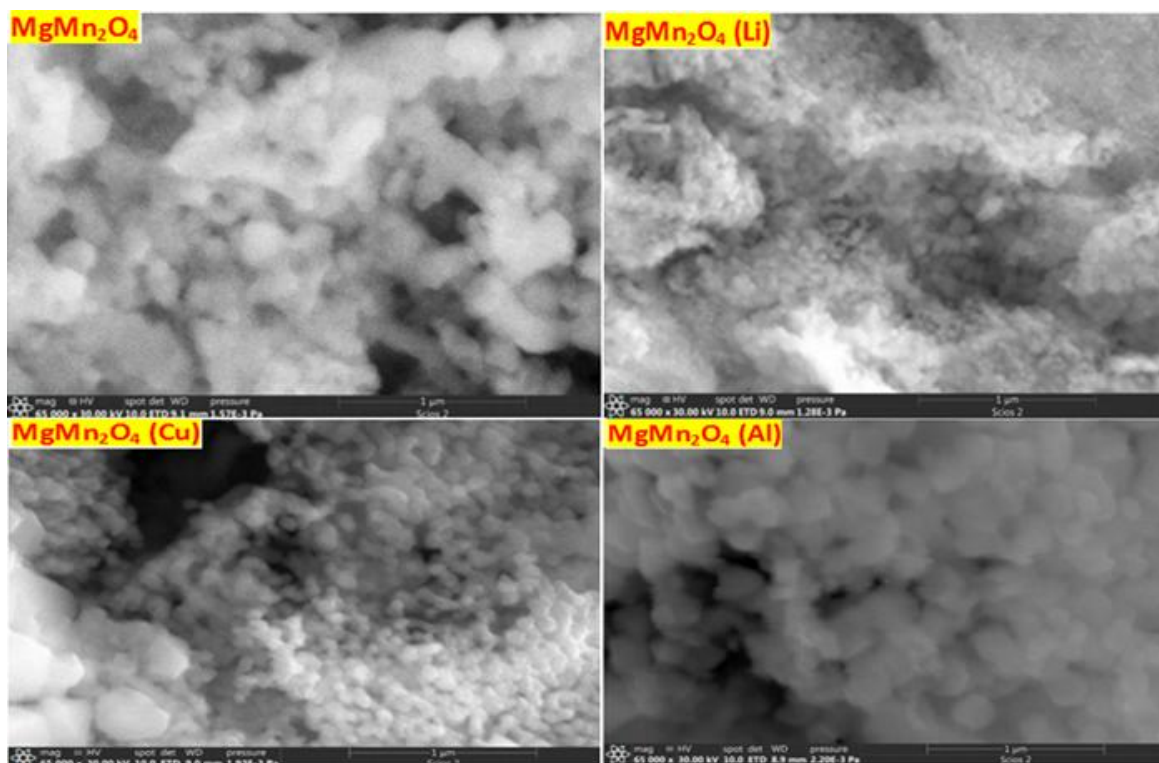


Figure II.22 : Images MEB des nanopoudres de MgMn_2O_4 pur et dopé

II.2.4 Détermination du pH de charge zéro (pHpzc)

Le point de charge zéro (pHpzc) d'une substance solide correspond au pH auquel la surface du solide immergé dans un électrolyte présente une charge électrique nette nulle. Par conséquent, les propriétés de surface, à savoir l'adsorption et la catalyse du solide, doivent être bien contrôlées en ajustant le pHpzc [23].

Les pH de charge nulle des échantillons pur et dopés ont été effectués avec un électrolyte NaCl de plusieurs forces ioniques différentes. Les résultats obtenus ont été utilisés pour tracer les courbes de titrage qui se croisaient nettement en un point commun indiquant le pHpzc des nanoparticules. Dans la présente étude, les pHpzc ainsi déterminés pour les nanoparticules des quatre échantillons sont comprises entre 5 et 7 comme le mentionné sur le tableau.

Tableau II.3 : pH de charge zéro (pHpzc)

	MgMn_2O_4	$\text{MgMn}_2\text{O}_4\text{Al}$	$\text{MgMn}_2\text{O}_4\text{Cu}$	$\text{MgMn}_2\text{O}_4\text{Li}$
pHpzc	7.0	5.4	7.0	6.0

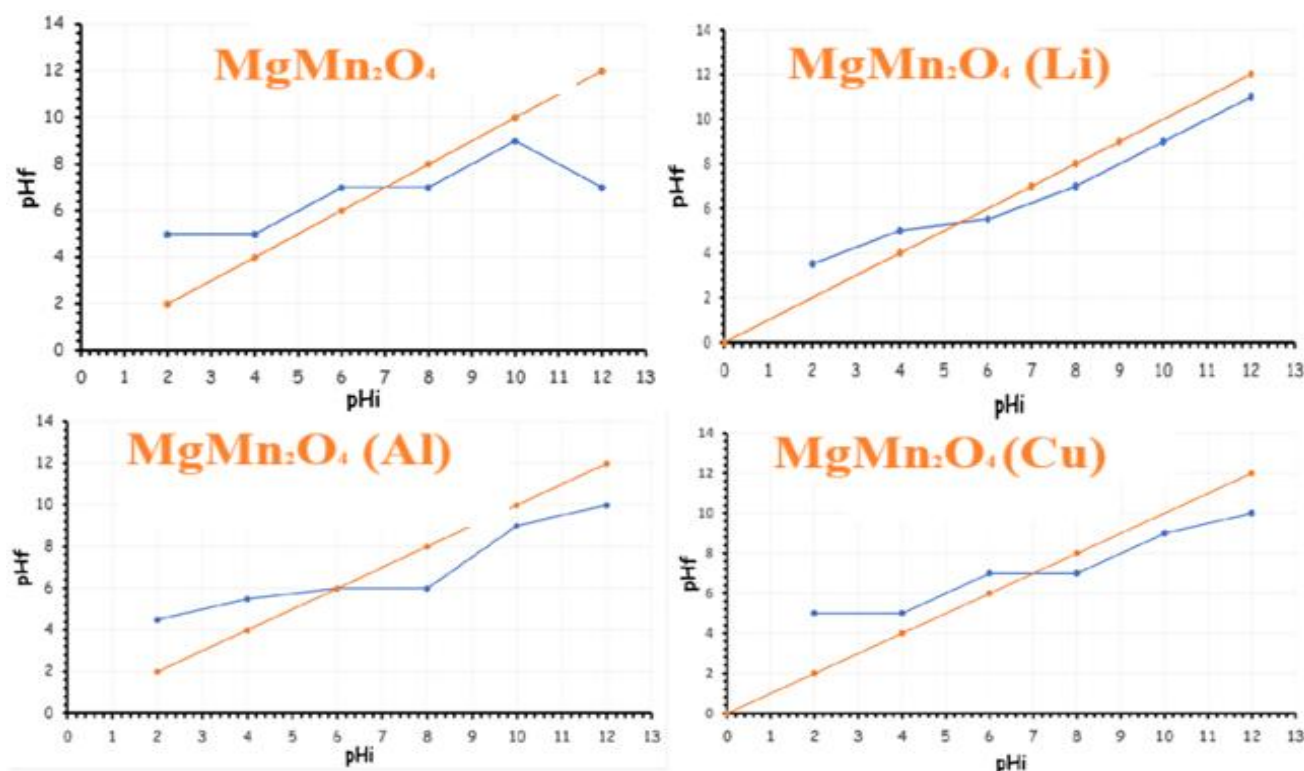
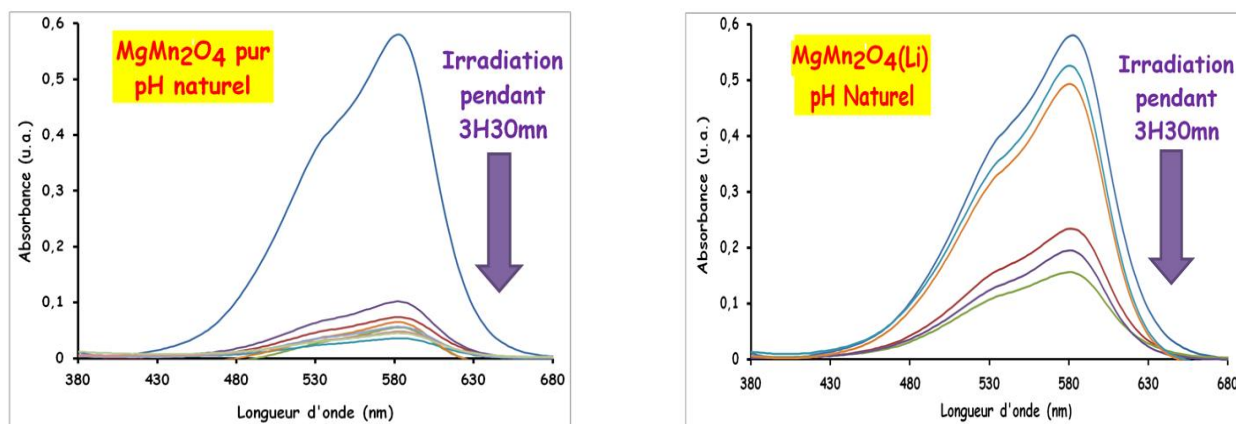


Figure II.23 : Détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc) du MgMn_2O_4 pur et dopé

II.2.5 Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du méthyle violet

Les résultats de l'activité photocatalytiques des quatre poudres préparées à base de MgMn_2O_4 tels que présentés par les spectres d'absorbance (figures II.23 ,24,25) montrent clairement que ces matériaux ont une activité sous rayonnement visible.



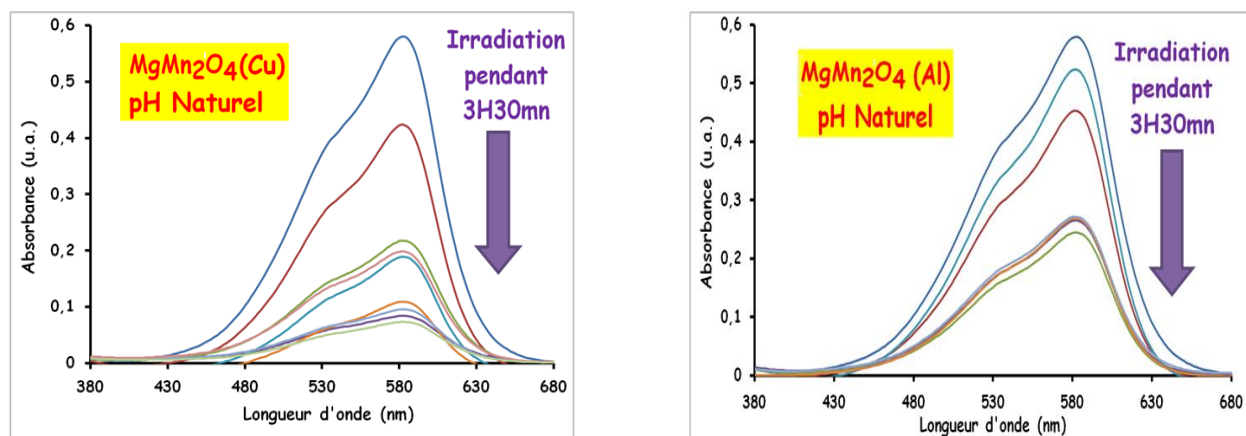


Figure II.24: Dégradation photocatalytique du VM à pH Naturel

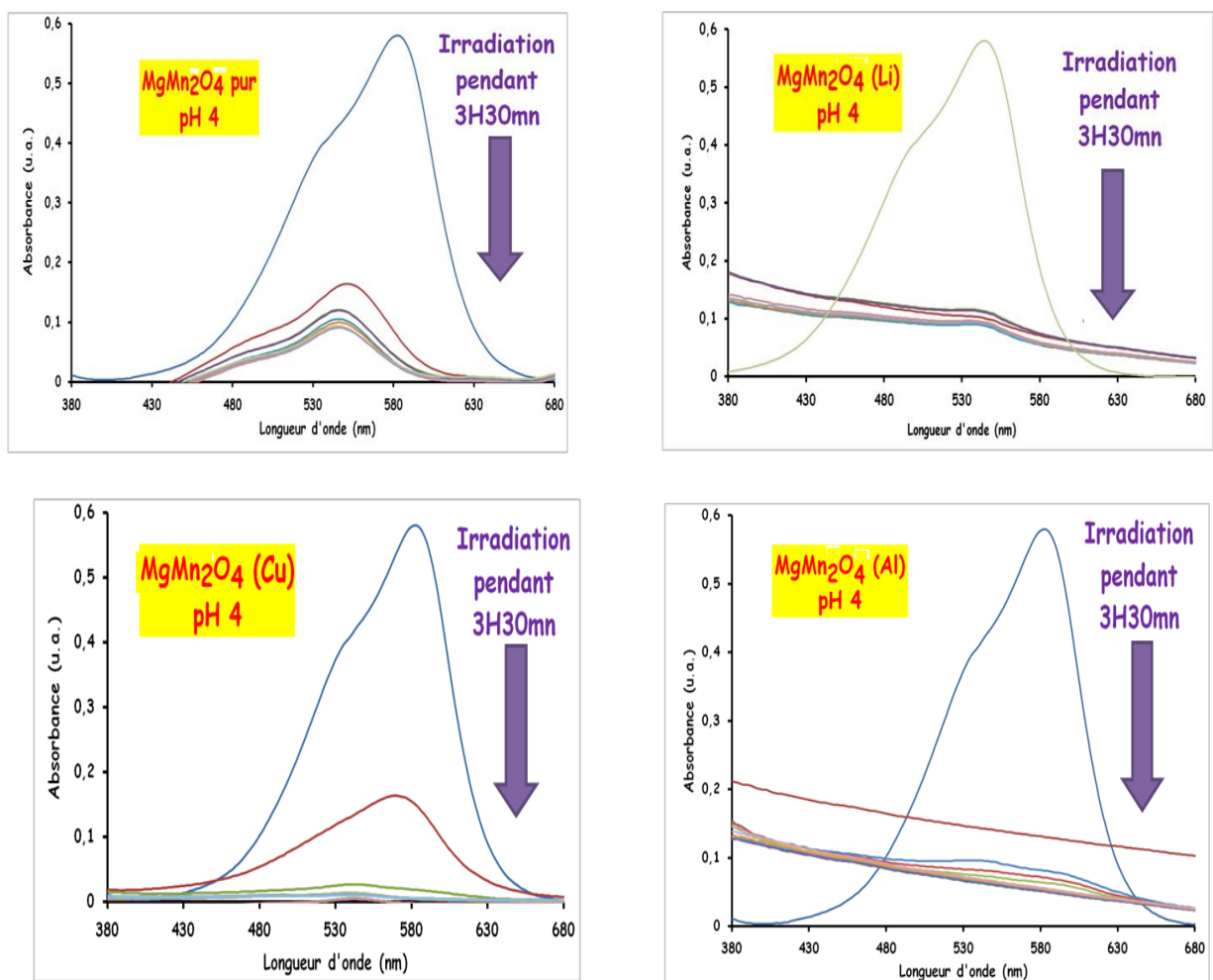


Figure II.25 : Dégradation photocatalytique du VM à pH 4

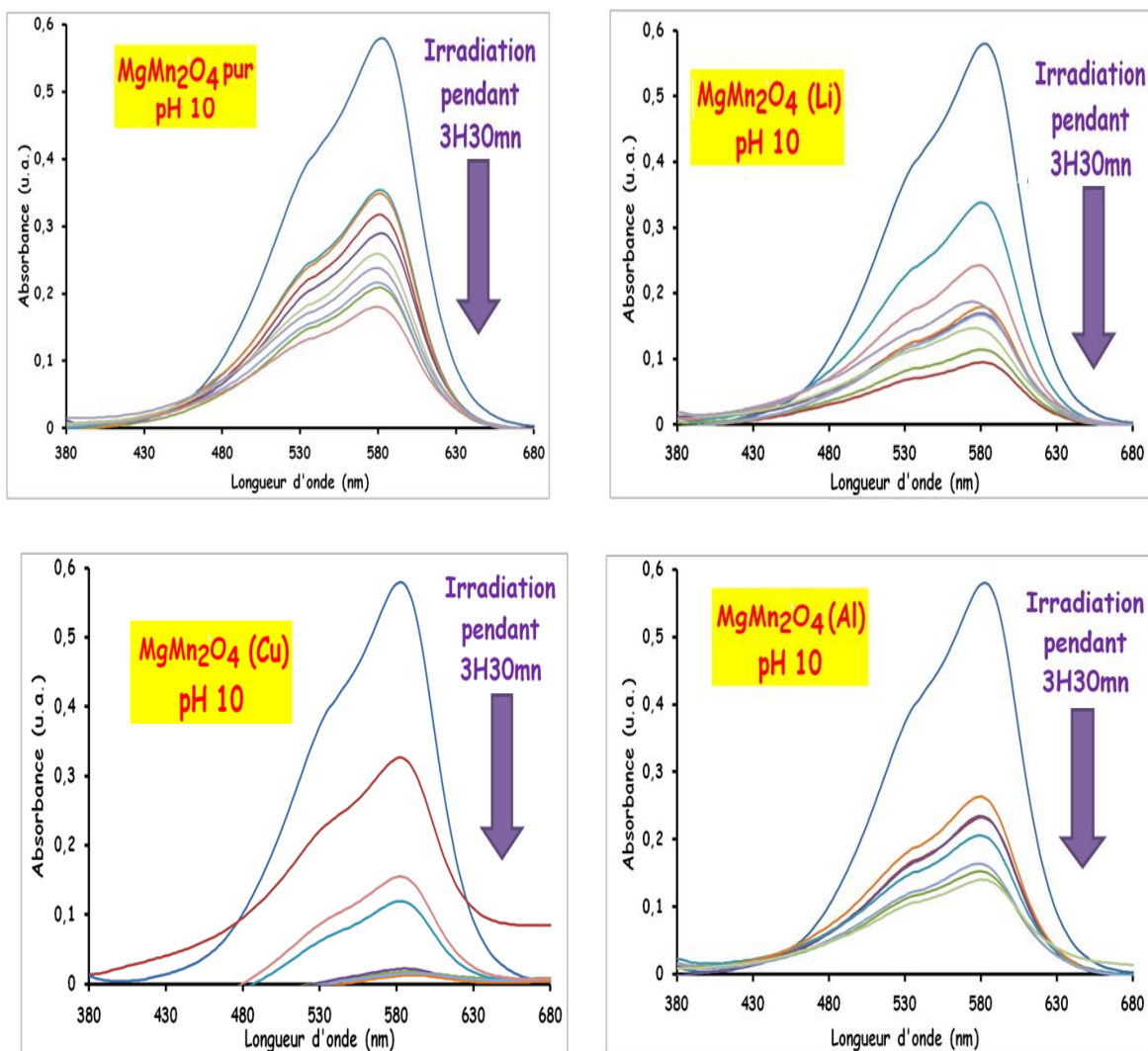
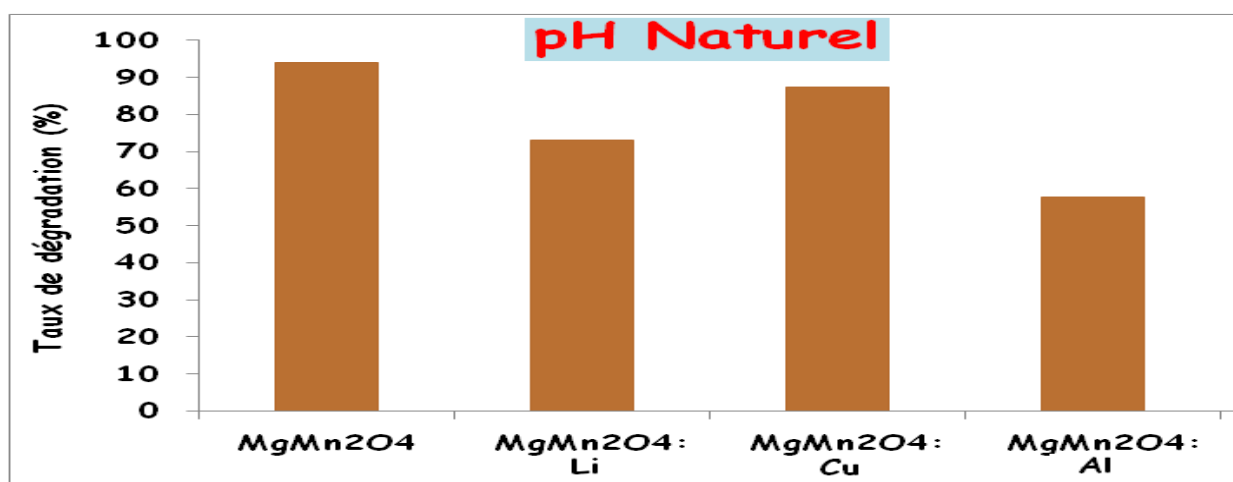


Figure II.26 : Dégradation photocatalytique du VM à pH 10

Les taux de dégradation du colorant par l'ensemble des photocatalyseurs dont les valeurs sont regroupées dans le tableau II.4 et illustrées sur les histogrammes des figures II.26 ,27,28 mettent en évidence l'efficacité du dopage notamment par cuivre qui a donné un taux de dégradation presque parfait (98,27%) à pH acide (pH 4). Ce même matériau a donné des taux élevés aux autres pH.

Tableau II.4: Taux de dégradation du VM à différents pH

	MgMn ₂ O ₄ pH Naturel	MgMn ₂ O ₄ : Li pH Naturel	MgMn ₂ O ₄ : Cu pH Naturel	MgMn ₂ O ₄ : Al pH Naturel
Taux de dégradation (%)	93,97	73,10	87,41	57,75
	MgMn ₂ O ₄ pH 4	MgMn ₂ O ₄ : Li pH 4	MgMn ₂ O ₄ : Cu pH 4	MgMn ₂ O ₄ : Al pH 4
Taux de dégradation (%)	84,31	83,79	98,27	89,82
	MgMn ₂ O ₄ pH 10	MgMn ₂ O ₄ : Li pH 10	MgMn ₂ O ₄ : Cu pH 10	MgMn ₂ O ₄ : Al pH 10
Taux de dégradation (%)	68,96	83,62	97,41	75,69



FigureII.27 : Taux de dégradation du VM à pH Naturel

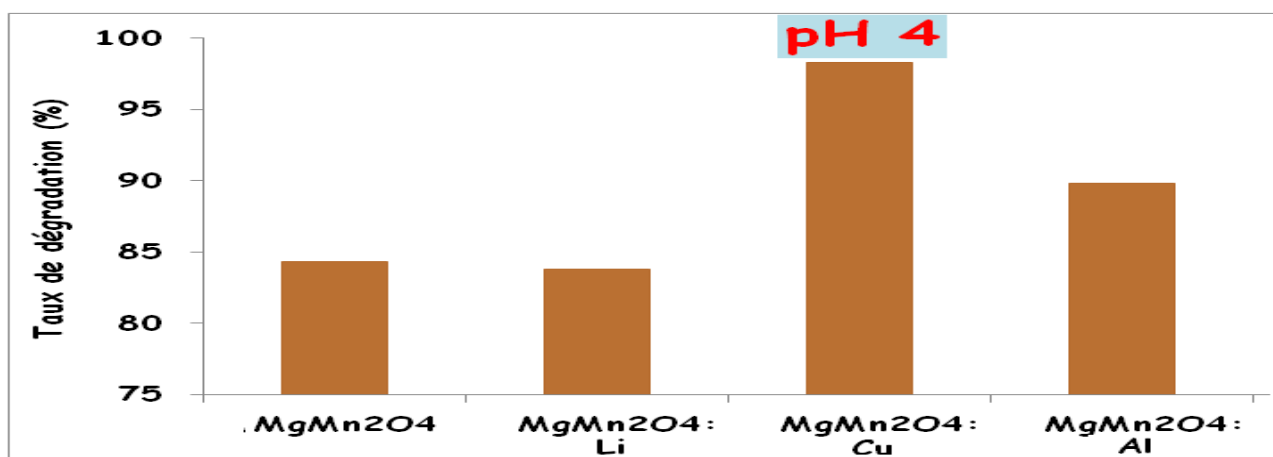


Figure II.28 : Taux de dégradation du VM à pH4

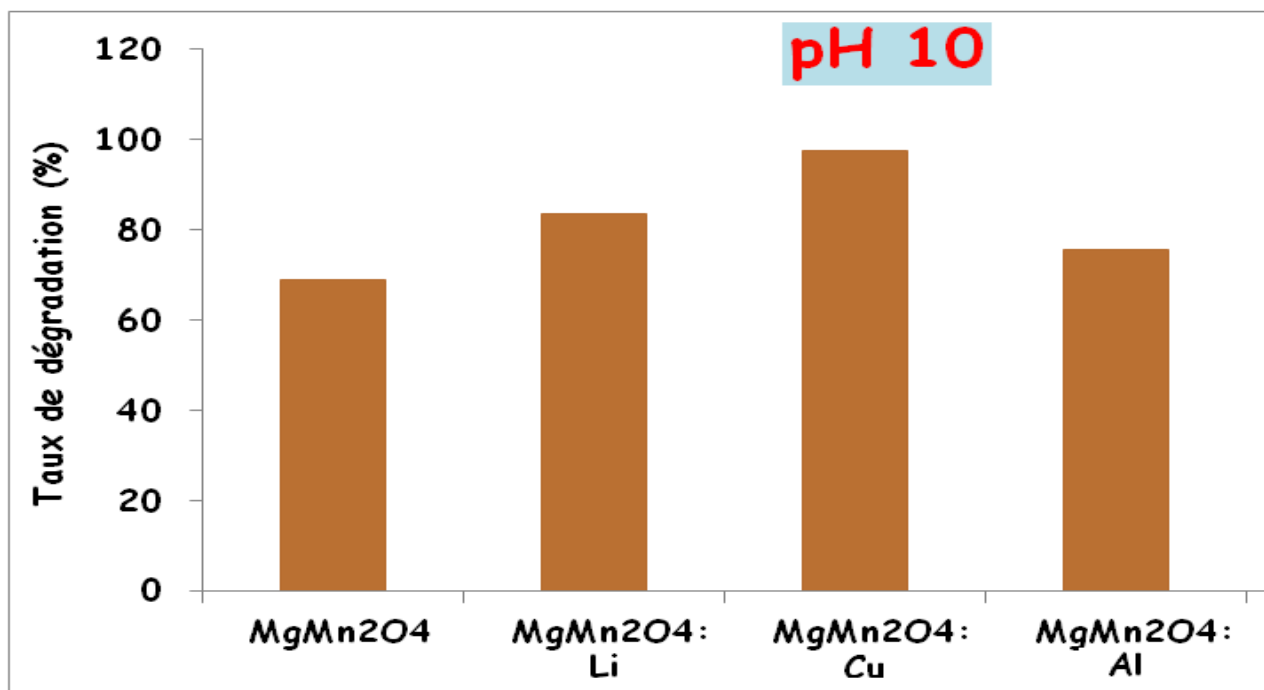


Figure II.29: Taux de dégradation du VM à pH 10

Référence :

- [1] C. Aronica and E. Jeanneau, “Diffraction des rayons X – Techniques et études des structures cristallines,” Culture Sciences Physique, 2009.
- [2] M. Dubus, “Diffraction des rayons X appliquée au patrimoine.” <http://www.afc.asso.fr/>
- [3] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermo Nicolet Corporation, 2001
- [4] M. S. H. Akash and K. Rehman, Essentials of pharmaceutical analysis. Springer Singapore, 2019. doi: 10.1007/978-981-15-1547-7.
- [5] K. Deshmukh, R. Azeez, and V. A. Bairagi, “A novel validated assay method for quantification of fluconazole in marketed fluconazole tablet dosage form by ultraviolet spectroscopy: review,” Indo American Journal of Pharmaceutical Research, 2024, doi: 10.5281/zenodo.11561804
- [6] S. Amelinckx, Handbook of microscopy: applications in materials science, solid-state physics and chemistry: methods I. VCH, 1997.
- [7] Lezzar, “Chapitre I: Microscope électronique à balayage Appareillages et techniques de caractérisation.”
- [8] J. Richard, “Nanoparticules de silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées par des polymères : de l'écoconception aux propriétés.” <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03623514>
- [9] Ishii, K., Doi, S., Ise, R., Mandai, T., Oaki, Y., Yagi, S., & Imai, H. (2020). Preparation of mesoporous spinel-type oxides with dual nanoscale texture via phase transition of hydroxide nanosheets. Journal of Alloys and Compounds, 816, 152556.
- [10] Sone, K., Hayashi, Y., Mandai, T., Yagi, S., Oaki, Y., & Imai, H. (2021). Layered manganese hydroxide as a precursor for porous Mn-based oxides with high electrocatalytic activity. Journal of Materials Chemistry A, 9, 6851–6860.
- [11] Ullah, A. K. M. A., Kibria, A. K. M. F., Akter, M., Khan, M. N. I., Tareq, A. R. M., & Firoz, S. H. (2017). Oxidative degradation of methylene blue using Mn₃O₄ nanoparticles. Water Conservation Science and Engineering, 1, 249–256.
- [12] Kajihara, K., Takahashi, D., Kobayashi, H., Mandai, T., Imai, H., & Kanamura, K. (2021). Phenylphosphonate surface functionalisation of MgMn₂O₄ with 3D open-channel nanostructures for composite slurry-coated cathodes of rechargeable magnesium batteries operated at room temperature. RSC Advances, 11, 19076–19082.

- [13] Devi, V., Joshi, B. C., Kumar, M., & Choudhary, R. J. (2014). Structural and optical properties of Cd and Mg doped zinc oxide thin films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Physics: Conference Series*, 534, 012047. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/534/1/012047>
- [14] Ali, F., & Khalid, N. (2020). Effect of calcination temperature on structural, morphological and electrochemical properties of Sn doped Co_3O_4 nanorods. *Ceramics International*, 46, 24137–24146.
- [15] Vennela, A. B., Mangalaraj, D., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., & Hemalatha, K. V. (2019). Structural and optical properties of Co_3O_4 nanoparticles prepared by sol-gel technique for photocatalytic application. *International Journal of Electrochemical Science*, 14, 3535–3552. <https://doi.org/10.20964/2019.04.40>
- [16] Sutapa, I. W., Wahab, A. W., Taba, P., & Nafie, N. L. (2018). Dislocation, crystallite size distribution and lattice strain of magnesium oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 979, 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/979/1/012021>
- [17] Bindu, P., & Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8, 123–134. <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>
- [18] Tu, K. N. (1973). Interdiffusion and reaction in bimetallic Cu–Sn thin films. *Acta Metallurgica*, 21, 347–354.
- [19] Tholkappiyan, R., Naveen, A. N., Vishista, K., & Hamed, F. (2018). Investigation on the electrochemical performance of hausmannite Mn_3O_4 nanoparticles by ultrasonic irradiation assisted co-precipitation method for supercapacitor electrodes. *Journal of Taibah University for Science*, 12(5), 669–677. <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1497440>
- [20] Rashad, M. M. (2007). Magnetic properties of nanocrystalline magnesium ferrite by co-precipitation assisted with ultrasound irradiation. *Journal of Materials Science*, 42, 5248–5255. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0389-9>
- [21] Naveen, N., & Subramanian, S. (2014). Investigation on physiochemical properties of Mn substituted spinel cobalt oxide for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 125, 404–414. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.161>
- [22] Sheikdawood, P., Thathan, P., Subbiyan, P., & Subbiah, G. (2019). Catalytic activity of nanocrystalline ZnM_2O_4 (M = Fe, Co) prepared via simple and facile synthesis of thermal

decomposition of mixed metal complexes of Schiff bases generated from α -ketobutyric acid and diaminoguanidine. Journal of Saudi Chemical Society, 23, 691–701.

<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.11.008>

[23] Ullah, A. K. M. A., Kibria, A. K. M. F., Akter, M., Khan, M. N. I., Tareq, A. R. M., & Firoz, S. H. (2017). Oxidative degradation of methylene blue using Mn_3O_4 nanoparticles. Water Conservation Science and Engineering, 1, 249–256.

Conclusion



Générale

Des nanocristaux spinelles de manganite de magnésium (MgMn_2O_4) pur et dopés au lithium, cuivre et aluminium à 3% ont été synthétisés avec succès par procédé sol-gel, en utilisant des nitrates de magnésium et de manganèse comme précurseurs métalliques, des sels de lithium, de cuivre et d'aluminium comme dopants, l'acide oxalique comme stabilisant et de l'éthanol comme solvant.

L'existence de bandes d'oxyde métallique confirmée à l'aide de la spectroscopie FT-IR. Les analyses par diffraction des rayons X des échantillons synthétisés montrent une bonne cristallinité des matériaux. La taille moyenne des cristallites déterminée à partir de la largeur totale du demi-maximum (FWHM) élargissement des pics les plus intenses, en utilisant la formule de Scherer, s'est avéré diminuer avec tous les dopants par rapport à celle de l'échantillon non dopé. La morphologie des nanoparticules a été examinée par microscope électronique à balayage. Les pH de charge nulle des photocatalyseurs ont été déterminés par la méthode classique « The Mass Titration (MT) Method ».

Enfin l'évaluation de l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés a été réalisée par la dégradation d'un colorant cationique, le violet de méthyle. Les résultats montrent une bonne activité photocatalytique des matériaux conditionnés par le pH du milieu. Résultats très encourageants dans la mesure où le taux d'élimination du colorant a atteint une valeur de 95%.

Ce travail ne présente qu'une partie d'un projet que nous allons continuer dans l'avenir, en variant le taux de dopage d'une part et les d'autre paramètre comme le pH, la concentration du colorant, la masse du photocatalyseur, la source de la lumière et la nature du polluant.

Abstract

Résumé

المُلخَص



Résumé :

Des nanopoudres d'oxyde spinelle magnésium manganite MgMn_2O_4 pure et dope Lithium (Li), Cuivre (Cu) et Aluminium (Al) (3% en poids) ont été synthétisées par procédé sol-gel en utilisant l'acide citrique en tant qu'agent chélatant et les nitrates de magnésium et de manganèse comme précurseurs. Les échantillons calcinés à 600°C , ont été soigneusement caractérisées au moyen de la diffraction des rayons X (XRD), de la microscopie électronique à balayage (SEM) et la spectroscopie infrarouge (IR). L'effet de la nature du dopant sur l'activité photocatalytique de MgMn_2O_4 a été évalué par la dégradation sous rayonnement visible du colorant violet de méthyle. Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons-X confirment la formation de la phase spinelle pour l'ensemble des matériaux, avec des tailles de cristallites dans la plage de 3-16 nm. La formation de la structure du spinelle a également été consolidée par spectroscopie infrarouge par l'apparition des bandes caractéristiques de Mn-O et Mg-O situées respectivement à 632 et 540 cm^{-1} . À partir de l'analyse de microscopie électronique à balayage (SEM), des agglomérats compacts ont été observés dans tous les échantillons. Les résultats de l'évaluation de l'activité photocatalytique des nanophotocatalyseurs montrent clairement une amélioration de cette activité après l'incorporation des dopant, en particulier avec l'échantillon dopé au cuivre, avec une efficacité de dégradation de $\sim 95\%$.

Mots clés : MgMn_2O_4 , Li, Cu, Al, sol gel, activité photocatalytique

Abstract:

Pure and lithium (Li), copper (Cu), and aluminum (Al) (3 wet %) doped magnesium manganite spinel oxide (MgMn_2O_4) nano powders were synthesized via the sol-gel process, using citric acid as a chelating agent and magnesium and manganese nitrates as precursors. The samples, calcined at 600°C , were thoroughly characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and infrared spectroscopy (IR). The effect of the dopant type on the photocatalytic activity of MgMn_2O_4 was evaluated through the degradation of methyl violet dye under visible light. XRD analysis confirmed the formation of the spinel phase for all materials, with crystallite sizes ranging from 3 to 16 nm. The formation of the spinel structure was further supported by IR spectroscopy, which revealed the characteristic Mn–O and Mg–O bands at 632 and 540 cm^{-1} , respectively. SEM analysis showed compact agglomerates in all samples. The photocatalytic activity assessment of the nano photocatalysts clearly demonstrated improved performance upon dopant incorporation, particularly in the Cu-doped sample, which exhibited a degradation efficiency of approximately 95%.

Keywords: MgMn_2O_4 , Li, Cu, Al, sol gel, photocatalytic activity

الملخص:

تم تحضير مساحيق نانوية من أكسيد السبينييل مغنيسيوم-منغنيت ($MgMn_2O_4$) النقي والمطعم بالليثيوم (Li) ، والنحاس (Cu) ، والألمنيوم (Al) بنسبة 3% وزناً، باستخدام طريقة السول-جيل، حيث استُخدم حمض الستريك كعامل مخلب، و نترات المغنيسيوم والمنغنيز كمرَكَبَات أولية. خضعت العينات للتكليس عند درجة حرارة 600 درجة مئوية، وتم توصيفها بدقة باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR). تم تقييم تأثير طبيعة المطعم على النشاط الفوتوكاتاليزي لأكسيد $MgMn_2O_4$ من خلال تحليل صبغة بنفسجي الميثيل تحت الإشعاع المرئي. أكدت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية تكوّن الطور السبينييل في جميع المواد، مع أحجام بلورات تتراوح بين 3 و16 نانومتر. كما تأكد تكوّن البنية السبينيالية من خلال التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، بظهور نطاقات مميزة لروابط Mn-O و Mg-O عند الترددات 632 و540 سم⁻¹ على التوالي. وأظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح وجود تكتلات مدمجة في جميع العينات. وقد بيّنت نتائج تقييم النشاط الفوتوكاتاليزي للمواد النانوية المُحضَرة تحسناً واضحاً في الأداء بعد إدخال المطعّمات، وخصوصاً في العينة المطعّمة بالنحاس، التي سجّلت كفاءة تحليل تقدر بحوالي 95%

الكلمة المفتاحية: Al, sol gel, Li: Cu, نشاط التحفيز الضوئي, $MgMn_2O_4$