

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



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

## Mémoire

*Présenté par :*

*M<sup>elle</sup> BOUKHADIA noura*

*M<sup>elle</sup> RAHEB soumia*

*Pour obtenir le diplôme de*

***Master II***

**Filière : Chimie**

**Spécialité: Chimie des Matériaux**

**Sujet :**

**Synthèse, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique de ZnO/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

**Soutenu le : 19/06/2019**

**Devant le jury:**

|  |                     |                     |
|--|---------------------|---------------------|
| <b>M<sup>elle</sup> HENNI Meriem (MCB)</b> | <b>Présidente</b>   | <b>UNIV .Tiaret</b> |
| <b>Mme BELKASSA Kheira (MCB)</b>           | <b>Examinatrice</b> | <b>UNIV .Tiaret</b> |
| <b>Mr. BENHEBAL Hadj (MCA)</b>             | <b>Encadreur</b>    | <b>UNIV .Tiaret</b> |

**Année Universitaire : 2018/2019**

# REMERCIEMENTS

**A la fin de ce modeste travail nous avons réalisé que nous avons l'accompli grâce à la contribution d'un grand nombre de personnes, et que quoi que nous disons, nous ne pourrions jamais tous autant les remercier.**

**Mais avant ça nous remercions DIEU le tout puissant de nous avoir accordé son infinie bonté, le courage, la force et la patience pour réaliser cet humble travail.**

**Après cela, nous tenons beaucoup et avec un plaisir particulier à remercier profondément notre directeur de mémoire Monsieur BEN HEBAL hadj, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour la confiance qu'il nous a témoignée tout au long de ce travail, pour son soutien et ses conseils ; grâce à qui mes efforts ont pu aboutir et avec qui j'ai beaucoup appris.**

**Cette mémoire a été réalisée au sein de laboratoire de chimie Université IBN KHALDOUN - TIARET**

**Nous tenons à remercier les membres de jury :**

**Le président Melle HENNI Meriem**

**L'examineur Mme BELKASSA Kheira**

**Nous exprimons mes profonds remerciements à mes parents qui m'ont enseigné la patience, la politesse, le sacrifice et qui ont toujours été là pour moi.**

**A tous un grand merci.**

**BOUKHADIA Noura**

**RAHEB Soumia**



**Dédicaces**

## **SOURIRE ALLAH UTERUS HUMAIN**

**Je dédie ce travail :**

**Aux prunelles des mes yeux, les deux premiers**

**amours de ma vie : mon père djillali et ma mère mimouna**

**Aucun mot si sacré soit-il, ne suffira à apprécier à sa juste valeur ,  
le soutien matériel et spirituel, les sacrifices que vous ne m'avez  
cessés de déployer.**

**On vous offre en guise de reconnaissance, ce modeste travail en  
vous souhaitant santé, bonheur et longue vie qu'on puisse combler  
à nous tous.**

**A mes sœurs et mes frères**

**-A toutes mes amis**

**-A tous ceux qui me connaissent de loin ou de près.**

***boukhadia noura***



## DEDICACES

Fruit d'un travail titanesque où la synergie passion et patience , et après labeur, ce mémoire n'aurais certainement pas vu le jour sans l'aide et le concours de personnes qui nous sont Chères et qui méritent que nous leur témoignons de toute notre gratitude...

Je dédie donc ce modeste travail:

A Toi ma Très chère et défunte Maman, qui m' a tant donné ...J'ai eu l'honneur et le Bonheur d'apprendre de Toi ce que sont l'Abnégation, le Sacrifice et la Magnanimité d'une Mère Modèle dont je resterai indéfectiblement Idolâtre..

Chapeau ..Merci... !Rabbi ijazik 3alina koul Khir...

Allah yerhmek Mimi El Habbiba

C'est à Toi mon Cher Père Si Abdelkader que je dédie ce travail car, tu demeureras l'instigateur des nobles gênes que tu m'a si magnanimement fait hériter...

Rabbi ikhalik ..Qu'Allah te protège !

A mes très chères sœurs : Assiaet Hamida et son époux Miloud , sont tellement sacrifié pour moi et qui méritent toute ma reconnaissance ;

A mes Tantes et Oncles

A Toute la famille RAHEB grands et Petits !

A tous mes collègues de la promotion

**RAHEB SOUMIA**

# Table de matière

---

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

## *PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

### **Premier chapitre**

### **Les matériaux spinelles**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Introduction .....</b>                           | <b>03</b> |
| <b>2. Définition d'un semi-conducteur.....</b>         | <b>03</b> |
| <b>2.1. Différents types de semi conducteurs .....</b> | <b>04</b> |
| 2.1.1. Semi conducteur intrinsèque.....                | 04        |
| 2.1.2. Semi-conducteurs extrinsèques.....              | 04        |
| <b>2.2. Les propriétés de semi-conducteur.....</b>     | <b>05</b> |
| 2.2.1. Les propriétés optiques.....                    | 05        |
| 2.2.2. Les propriétés physico-électriques.....         | 05        |
| <b>2.3. Applications des semi-conducteurs.....</b>     | <b>05</b> |
| 2.3.1. Les lasers.....                                 | 05        |
| 2.3.2. Applications de soudage.....                    | 05        |
| 2.3.3. Applications médicales.....                     | 06        |
| 2.3.4. Métrologie.....                                 | 06        |
| <b>3. Les matériaux spinelles.....</b>                 | <b>06</b> |
| 3.1. Description générale.....                         | 06        |
| 3.1.1. La structure spinelle.....                      | 06        |

# Table de matière

---

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2. Les propriétés physiques.....                            | 07        |
| 3.3. Les propriétés chimiques.....                            | 08        |
| 3.4. Les propriétés optiques.....                             | 09        |
| 3.5. Les propriétés électroniques.....                        | 09        |
| 3.6 Les propriétés magnétiques.....                           | 10        |
| <b>4. Méthodes de synthèse.....</b>                           | <b>10</b> |
| 4.1. Co-précipitation.....                                    | 10        |
| 4.2. Imprégnation.....  | 10        |
| 4.3. Méthode redox.....                                       | 11        |
| 4.4. Sol-gel.....   | 11        |
| <b>5. Application AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</b>        | <b>11</b> |
| - la joaillerie et l'horlogerie de luxe.....                  | 11        |
| - les dispositifs à micro-ondes.....                          | 12        |
| -couches minces.....  | 12        |
| -catalyse.....  | 12        |
| <b>6. Cas particulier CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</b>  | <b>12</b> |
| <b>6.1. Propriétés de CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> .....</b> | <b>13</b> |
| 6.1.1. Propriétés structurelles.....                          | 13        |
| 6.1.2. Propriétés physicochimies.....                         | 13        |
| <b>6.2. Applications.....</b>                                 | <b>14</b> |
| <b>6.3. Méthodes de préparation de Hopcalite.....</b>         | <b>15</b> |
| 6.3.1. Co-précipitation.....                                  | 15        |
| 6.3.2. La méthode sol-gel.....                                | 16        |
| <b>A. Principe.....</b>                                       | <b>16</b> |
| A.1. Voie inorganique ou colloïdale.....                      | 17        |
| A.2. Voie métallo-organique ou polymérique.....               | 17        |
| <b>B. Le Procédé Sol-gel.....</b>                             | <b>17</b> |
| <b>B.1. Réaction chimique.....</b>                            | <b>17</b> |

# Table de matière

|  |           |
|--|-----------|
| B.1.1 Réaction d'hydrolyse (La synthèse de sol).....                       | 17        |
| B.1.2. Réaction de condensation –polymérisation (La formation de gel)..... | 18        |
| <b>B.2. Traitement Thermique.....</b>                                      | <b>18</b> |
| B.2.1. Séchage.....  | 18        |
| B.2.1.1. Xérogel.....  | 18        |
| B.2.1.2. Aérogel.....  | 18        |
| B.2.2. Recuit.....   | 19        |
| <b>B.3. Avantages et limites.....</b>                                      | <b>20</b> |
| B.3.1. Les avantages du procédé sol-gel.....                               | 20        |
| B.3.2. Les limites du procédé sol-gel.....                                 | 20        |

## Deuxième chapitre

## Pollution de l'eau

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.1. Introduction.....</b>                                   | <b>21</b> |
| <b>2. Définition.....</b>                                       | <b>21</b> |
| <b>3. Classification de la pollution.....</b>                   | <b>22</b> |
| <b>3.1. Classification selon le type de polluant.....</b>       | <b>22</b> |
| 3.1.1. La pollution chimique.....                               | 22        |
| 3.1.2. La pollution microbiologique.....                        | 23        |
| 3.1.3. La pollution physique.....                               | 23        |
| <b>3.2. Classification selon l'origine de la pollution.....</b> | <b>23</b> |
| 3.2.1. Pollution domestique.....                                | 23        |
| 3.2.2. Pollution urbaine.....                                   | 23        |
| 3.2.3. La pollution agricole.....                               | 24        |
| 3.2.4. La pollution industrielle.....                           | 24        |
| <b>4. pollution des eaux par les colorants.....</b>             | <b>25</b> |
| 4.1. Classification chimique.....                               | 25        |

# Table de matière

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2. Classification tinctoriale.....           | 29        |
| <b>5. Méthodes de traitement des eaux.....</b> | <b>30</b> |
| 5.1. Traitement physique.....                  | 30        |
| 5.2. Traitement biologique.....                | 30        |
| 5.3. Traitement chimique.....                  | 30        |
| 5.4. Traitement physico-chimique.....          | 30        |
| <b>II.2. La photocatalyse.....</b>             | <b>31</b> |
| 2.1. Introduction.....                         | 31        |
| 2.2. Principe.....                             | 31        |
| 2.3. Applications de la photocatalyse.....     | 32        |

## *PARTIE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALE*

### **Troisième chapitre      synthèse et caractérisation des matériaux**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Méthode de caractérisation .....</b>               | <b>34</b> |
| 1.1. Spectroscopie Infrarouge .....                      | 34        |
| 1.2. Diffraction des rayons X.....                       | 35        |
| <b>2. Synthèse.....</b>                                  | <b>36</b> |
| 2.1. Mode opération.....                                 | 36        |
| 2.1.1. Co-précipitation .....                            | 36        |
| 2.1.2. Sol-gel.....                                      | 40        |
| <b>3. Résultats de la caractérisation.....</b>           | <b>41</b> |
| 3.1. Résultats de la caractérisation par IR.....         | 41        |
| 3.2. Résultats de la caractérisation par DRX .....       | 43        |
| <b>4. Evaluation de l'activité photocatalytique.....</b> | <b>51</b> |
| 4.1. Matériels et méthodes analytiques .....             | 51        |



# Table de matière

---

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2. Préparation des solutions.....                        | 53        |
| 4.2.1. Cristal violet .....                                | 53        |
| 4.2.2. Bleu de méthylène .....                             | 56        |
| <b>5. Résultats de dégradation .....</b>                   | <b>57</b> |
| 5.1 La spectrophotométrie UV/Visible.....                  | 58        |
| 5. Résultats de la dégradation du cristal violet .....     | 58        |
| 5.2.1. Photocatalyseur préparés par Co-précipitation.....  | 59        |
| 5.2.2. Photocatalyseur préparés par sol gel.....           | 61        |
| 5.3. Résultats de la dégradation du bleu de méthylène..... | 65        |
| 5.2.1. Photocatalyseur préparés par co-précipitation ..... | 67        |
| 5.2.2. Photocatalyseur préparés par sol gel .....          | 69        |
| <b>Conclusion générale .....</b>                           | <b>73</b> |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                   | <b>74</b> |

## Liste des abréviations

---

- **Sol-gel** : Solution-gélification
- **Eg** : Energie de gap
- **BV** : Bande de valence
- **BC** : Bande de conduction
- **DRX** : Diffraction des rayons X
- **$\lambda$** : Degré d'inversion
- **$\lambda$  (nm)**: Longueur d'onde
- **UV**: ultra-violet
- **AOP** : processus d'oxydation avancés
- **PH** : potentiel hydrogène
- **COV**: les composés organiques volatils
- **LED** : light Emitting Diode qui désigne un composant électronique
- **Cu** : Cuivre.
- **Mn** : Manganèse.
- **ZnO** : L'oxyde de Zinc.
- **IR** : Infrarouge
- **ORR** : réactions de réduction de l'oxygène
- **REL / OER** : réactions d'évolution de l'oxygène

## Liste des figures

| N                   | Titre   | Page      |
|---------------------|---|-----------|
|                     | <b>Première chapitre</b>  |           |
| <b>Figure. I.1</b>  | les matériaux spinelles en générale.  | <b>03</b> |
| <b>Figure .I.2</b>  | Schéma de semi-conducteur intrinsèque                                       | <b>04</b> |
| <b>Figure. I.3</b>  | Niveaux d'énergie pour les deux types de semi-conducteurs.                  | <b>05</b> |
| <b>Figure I.4</b>   | La structure spinelle.  | <b>07</b> |
| <b>Figure I.5</b>   | vue schématique de la structure du spinelle $\text{CuMn}_2\text{O}_4$       | <b>13</b> |
| <b>Figure I.6</b>   | schéma représente l'apparait de Co-précipitation                            | <b>16</b> |
| <b>Figure I.7</b>   | procédé sol- gel  | <b>17</b> |
| <b>Figure I.8</b>   | différent type de séchage   | <b>19</b> |
|                     | <b>Deuxième chapitre</b>  |           |
| <b>Figure II.1</b>  | Présentation du processus photocatalytique                                  | <b>32</b> |
| <b>Figure II.2</b>  | Domaines d'applications de la photocatalyse.                                | <b>33</b> |
|                     | <b>Troisième chapitre</b>   |           |
| <b>Figure III.1</b> | Spectromètre infrarouge type SGIMADZU.                                      | <b>34</b> |
| <b>Figure III.2</b> | Plans réticulaires.   | <b>35</b> |
| <b>Figure III.3</b> | Montage de préparation de solution de $\text{CuMn}_2\text{O}_4$             | <b>37</b> |
| <b>Figure III.4</b> | Organigramme de préparation de la solution de $\text{CuMn}_2\text{O}_4$     | <b>37</b> |
| <b>Figure III.5</b> | synthèse de $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ par co-précipitation                  | <b>38</b> |
| <b>Figure III.6</b> | Organigramme de préparation de la solution de $\text{ZnO}$                  | <b>39</b> |
| <b>Figure III.7</b> | Organigramme de préparation de la solution de $\text{ZnO/CuMn}_2\text{O}_4$ | <b>39</b> |

## Liste des figures

|                      |  |           |
|----------------------|--|-----------|
| <b>Figure III.8</b>  | Organigramme de préparation de la solution de $\text{CuMn}_2\text{O}_4$                    | <b>40</b> |
| <b>Figure III.9</b>  | Organigramme de préparation de la solution de $\text{ZnO}/\text{CuMn}_2\text{O}_4$         | <b>41</b> |
| <b>Figure III.10</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (0%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation   | <b>42</b> |
| <b>Figure III.11</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (5%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation   | <b>43</b> |
| <b>Figure III.12</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (10%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation  | <b>43</b> |
| <b>Figure III.13</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (15%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation  | <b>43</b> |
| <b>Figure III.14</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (20%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation  | <b>44</b> |
| <b>Figure III.15</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (0%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par sol-gel            | <b>44</b> |
| <b>Figure III.16</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (5%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par sol-gel            | <b>45</b> |
| <b>Figure III.17</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (10%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par sol-gel           | <b>45</b> |
| <b>Figure III.18</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (15%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par sol-gel           | <b>45</b> |
| <b>Figure III.19</b> | Spectre IR de $\text{ZnO}$ (20%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par sol-gel           | <b>46</b> |
| <b>Figure III.20</b> | Structure cristalline de $\text{CuMn}_2\text{O}_4$   | <b>46</b> |
| <b>Figure III.21</b> | Spectre DRX de $\text{ZnO}$ (0%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation  | <b>47</b> |
| <b>Figure III.22</b> | Spectre DRX de $\text{ZnO}$ (5%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation  | <b>48</b> |
| <b>Figure III.23</b> | Spectre DRX de $\text{ZnO}$ (10%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation | <b>48</b> |
| <b>Figure III.24</b> | Spectre DRX de $\text{ZnO}$ (15%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation | <b>48</b> |
| <b>Figure III.25</b> | Spectre DRX de $\text{ZnO}$ (20%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par co-précipitation | <b>49</b> |
| <b>Figure III.26</b> | Spectre DRX de $\text{ZnO}$ (0%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par sol gel           | <b>49</b> |
| <b>Figure III.27</b> | Spectre DRX de $\text{ZnO}$ (5%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ élaborés par sol gel           | <b>50</b> |

## Liste des figures

|                      |  |           |
|----------------------|--|-----------|
| <b>Figure III.28</b> | Spectre DRX de ZnO (10%)/CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> élaborés par sol gel | <b>50</b> |
| <b>Figure III.29</b> | Spectre DRX de ZnO (15%)/CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> élaborés par sol gel | <b>50</b> |
| <b>Figure III.30</b> | Spectre DRX de ZnO (20%)/CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> élaborés par sol gel | <b>51</b> |
| <b>Figure III.31</b> | Spectre DRX de ZnO (20%)/CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> élaborés par sol gel | <b>51</b> |
| <b>Figure III.32</b> | Montage du dispositif de dégradation   | <b>52</b> |
| <b>Figure III.33</b> | Mécanisme de dégradation photocatalytique                                      | <b>52</b> |
| <b>Figure III.34</b> | Structure chimique du VG   | <b>53</b> |
| <b>Figure III.35</b> | VG en solution aqueuse   | <b>53</b> |
| <b>Figure III.36</b> | Spectre UV/V Visible du Cristal violet (pH~6,8)                                | <b>54</b> |
| <b>Figure III.37</b> | BM en solution aqueuse   | <b>56</b> |
| <b>Figure III.38</b> | Structure chimique du BM   | <b>56</b> |
| <b>Figure III.39</b> | Spectre UV/V Visible du bleu de méthylène (pH~ 6,8)                            | <b>57</b> |
| <b>Figure III.40</b> | spectrophotométrie UV/Visible type SGIMADZU                                    | <b>58</b> |
| <b>Figure III.41</b> | Essais de dégradation du violet de gentiane                                    | <b>58</b> |
| <b>Figure III.42</b> | Evolution de la décoloration en fonction du temps (VG)                         | <b>59</b> |
| <b>Figure III.43</b> | mécanisme de dégradation du Violet de gentiane                                 | <b>59</b> |
| <b>Figure III.44</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1<br>[VG]=2,5ml        | <b>60</b> |
| <b>Figure III.45</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1<br>[VG]=5ml          | <b>60</b> |
| <b>Figure III.46</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1<br>[VG]=7,5ml        | <b>61</b> |
| <b>Figure III.47</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1<br>[VG]=10ml         | <b>61</b> |
| <b>Figure III.48</b> | Etude cinétique de la dégradation photocatalytique (dopé<br>10% 1)             | <b>62</b> |
| <b>Figure III.49</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2<br>[VG]=2.5ml        | <b>62</b> |
| <b>Figure III.50</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2<br>[VG]=5ml          | <b>63</b> |

## Liste des figures

|                      |  |           |
|----------------------|--|-----------|
| <b>Figure III.51</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2<br>[VG]=7,5ml          | <b>63</b> |
| <b>Figure III.52</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2<br>[VG]=10ml           | <b>64</b> |
| <b>Figure III.53</b> | Etude cinétique de la dégradation photocatalytique (dopé<br>10% 2)               | <b>64</b> |
| <b>Figure III.54</b> | Mécanisme de dégradation du Cristal violet proposé par (E.<br>Hmani et al, 2012) | <b>65</b> |
| <b>Figure III.55</b> | Essais de dégradation du BM  | <b>66</b> |
| <b>Figure III.56</b> | Evolution de la décoloration en fonction du temps (BM)                           | <b>67</b> |
| <b>Figure III.57</b> | mécanisme de dégradation de bleu méthylène                                       | <b>67</b> |
| <b>Figure III.58</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1<br>[BM]=30mg/L         | <b>68</b> |
| <b>Figure III.59</b> | Etude cinétique (non dopé 1+ BM)   | <b>68</b> |
| <b>Figure III.60</b> | Etude cinétique (Dopé 5% 1 + BM)   | <b>69</b> |
| <b>Figure III.61</b> | Etude cinétique (Dopé 10% 1 + BM)  | <b>69</b> |
| <b>Figure III.62</b> | Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2<br>[BM]=30mg/L         | <b>70</b> |
| <b>Figure III.63</b> | Etude cinétique (non dopé 2 + BM)  | <b>70</b> |
| <b>Figure III.64</b> | Etude cinétique (Dopé 5% 2 + BM)   | <b>71</b> |
| <b>Figure III.65</b> | Etude cinétique (Dopé 10% 2 + BM)  | <b>71</b> |
| <b>Figure III.66</b> | Mécanisme de dégradation du Bleu de méthylène                                    | <b>72</b> |

## Liste des tableaux

---

| N                         | Titre   | Page      |
|---------------------------|---|-----------|
| <b>Première chapitre</b>  |   |           |
| <b>Tableau I.1</b>        | Distances interatomiques dans les spinelles $AB_2O_4$ . | <b>10</b> |
| <b>Tableau I.2</b>        | Composition élémentaire de $CuMn_2O_4$                  | <b>13</b> |
| <b>Tableau I.3</b>        | l'information basique de $CuMn_2O_4$                    | <b>14</b> |
| <b>Troisième chapitre</b> |   |           |
| <b>Tableau III.1</b>      | propriétés physico-chimie de VG                         | <b>54</b> |
| <b>Tableau III.2</b>      | propriétés physico- chimie de BM                        | <b>57</b> |

# **Introduction générale**



## Introduction générale

---

Avec le développement rapide de l'économie sociale, alors que les êtres humains jouissent de la civilisation moderne, la consommation mondiale d'énergie, les développements industriels et agricoles ne cessent de croître, posant des questions cruciales sur le problème de la pollution de l'environnement et plus particulièrement celle des eaux. Les déchets produits par les industries textile, chimique, minière et métallurgique sont principalement responsables de la contamination de l'eau [1,2]. Aujourd'hui, près de 2 milliards de personnes utilisent une source d'eau potable contaminée, ce qui les expose au risque de contracter plusieurs maladies. Suite à cette prise de conscience, un développement économique respectueux de l'environnement s'avère absolument nécessaire afin de préserver nos ressources naturelles et notre environnement.

Afin de résoudre ce problème important, des recherches approfondies ont été menées afin de développer des méthodes analytiques, biochimiques et physico-chimiques avancées pour la caractérisation et l'élimination des composés chimiques dangereux de l'air, du sol et de l'eau [3]. Les processus physico-chimiques avancés, tels que la photocatalyse sur matériaux semi-conducteurs, sont destinés à être à la fois complémentaires et compatibles avec certaines des approches plus classiques de la destruction ou de la transformation de déchets chimiques dangereux [4-8]. La photocatalyse est une science qui utilise un catalyseur pour accélérer les réactions chimiques nécessitant ou engageant la lumière [9]. Un photocatalyseur est défini comme un matériau capable d'absorber la lumière, en produisant des paires électron-trou qui permettent les transformations chimiques des participants à la réaction et régénèrent sa composition chimique après chaque cycle de telles interactions [10-15].

Au cours des dernières décennies, des oxydes de métaux de transition ayant une structure de type spinelle  $AB_2O_4$  ont été largement utilisés comme matériaux catalyseurs dans diverses réactions catalytiques, principalement en raison de la maniabilité de leur composition, de leur taille, leur morphologie, leur faible coût, de la disponibilité rapide de leurs matières premières ainsi que de leurs bonnes propriétés redox [16-19]. Les recherches menées sur le sujet permettront éventuellement d'obtenir des catalyseurs hautes performances tirant profit du ratio surface/volume élevé des nanoparticules (NPs).

Comparés à d'autres matériaux, les spinelles ont révélé les avantages potentiels d'une densité d'énergie élevée. C'est pour cette raison que, les matériaux structurés en spinelle ont suscité un grand intérêt dans des applications diverses et plus particulièrement ceux liés à la

## Introduction générale

---

conversion et le stockage d'énergie. Néanmoins, les NPs ont fortement tendance à coalescer et/ou se déformer en raison de leur énergie de surfaces élevées [20].

Cet intérêt provient de leur facile élaboration et leurs propriétés structurales, physiques et chimiques qui peuvent être facilement ajustées et optimisées pour une application souhaitée. Cela peut conduire à des systèmes de matériaux peu coûteux, efficaces, respectueux de l'environnement et polyvalents pour la décomposition solaire de l'eau et la dépollution de l'environnement (tels que la dégradation des colorants) [21,22]. On sait que les oxydes mixtes présentent des propriétés améliorées plutôt que les oxydes individuels, en particulier dans la catalyse environnementale. Ces métaux de transition, en particulier les oxydes de manganèse, sont considérés comme des matériaux très respectueux de l'environnement [23].

Le choix de notre composé d'étude s'est porté sur les spinelles à base de cuivre et de manganèse connu par la formule chimique  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , faisant parti de la famille des oxydes de métaux de transition qui possèdent d'intéressantes propriétés optiques, électriques, et catalytiques. Plusieurs oxydes de Cu(II) avec une structure spinelle ont été étudiés autant que photocatalyseurs. La manganite de cuivre (Hopcalite) de nature spinelle est un matériau très étudié, car il possède des propriétés remarquables, en particulier pour ses propriétés électriques, magnétiques, thermoélectriques et photocatalytiques [24].

$\text{CuMn}_2\text{O}_4$  possède une bande interdite très étroite (1,4 eV) et peut être utilisé comme photocatalyseurs sous rayonnement visible [25], il peut aussi être utilisé comme catalyseur d'oxydation pour éliminer les polluants atmosphériques tels que le monoxyde d'azote et les oxydes nitreux des gaz d'échappement et pour détruire les composés organiques volatils (COV) [26]. À ce jour, de nombreuses méthodes ont été établies pour synthétiser des catalyseurs à base d'oxyde de cuivre et de manganèse, notamment la co-précipitation, la méthode sol-gel, la pyrolyse par aérosol à ultrasons, la précipitation sur antisolvent surcritique ainsi que les méthodes de réduction [27-31].

Par conséquent, dans cette étude, une série de catalyseurs  $\text{ZnO/CuMn}_2\text{O}_4$  (avec  $\text{Zn}/(\text{Cu}+\text{Mn})= 0\%, 5\%, 10\%, 15\%$  et  $20\%$ ) ont été préparés par le procédé de co-précipitation et le procédé sol-gel et ensuite caractérisés par diverses techniques. L'activité photocatalytique de l'ensemble des photocatalyseurs a été évaluée par la dégradation du bleu de méthylène sous rayonnement UV et visible.



**Premier Chapitre**  
**Les matériaux spinelles**

## 1. Introduction

Dans les dernières années des cristaux appelé spinelles attire l'attention des chercheurs ou leurs premières description a été réalisée en 1546 par Georg Bauer, dit Georgius Agricola. Le nom du spinelle dérive du latin Spina, « épine », en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes. Le groupe des spinelles est composé d'oxydes doubles répondant à la formulés générale  $MO$  ( $M'_2O_3$ ) ou  $MM'_2O_4$ . Un métal bivalent  $M$  (Fe Zn Mn) et un métal trivalent  $M'$  (Al Fe Cr....) Par ailleurs des métaux quadrivalent peuvent entrer dans la composition des spinelles naturels (Ti Ge...) On divise le groupe des spinelles naturels en trois séries d'après la nature de l'élément trivalent : spinelles alumineux, ferrifères, chromifères .la plupart sont cubiques de groupe spatial  $Fd3m$ .

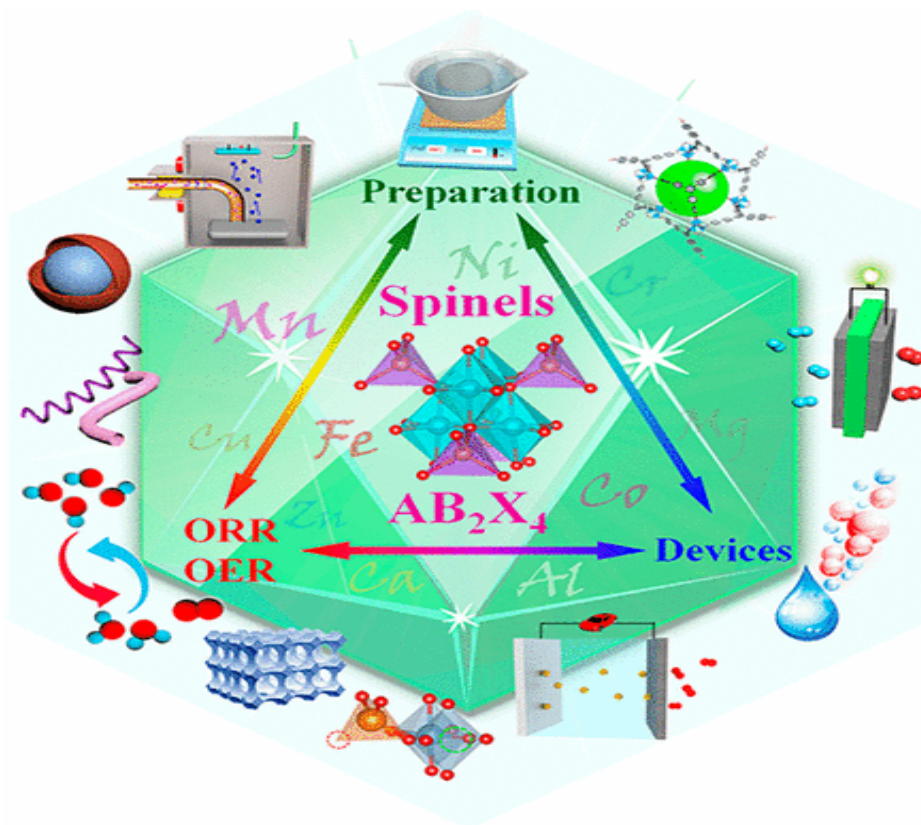


Figure I.1 : les matériaux spinelles en générale.

## 2. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un élément qui présente une conductivité électrique intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Exemples (Silicium, germanium,...), le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes [34].

### 2.1. Différents types de semi-conducteurs :

#### 2.1.1. Semi-conducteur intrinsèque :

On dit un semi-conducteur intrinsèque si le nombre d'électrons,  $n$ , dans la bande de conduction est égal au nombre de trous,  $p$ , dans la bande de valence,  $n=p$  [33].

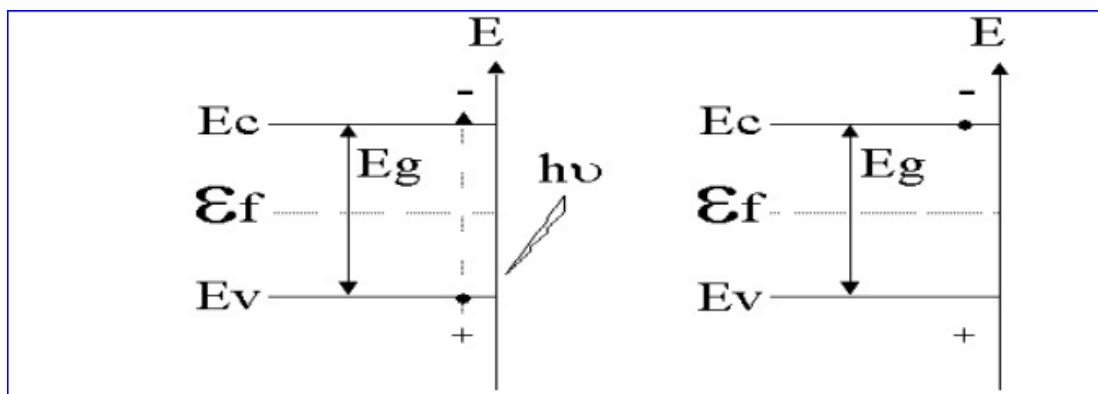
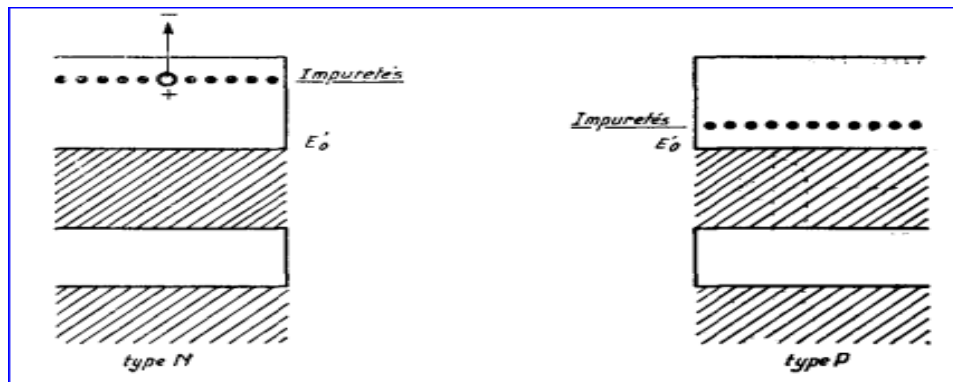


Figure I.2 : Schéma de semi-conducteur intrinsèque

#### 2.1.2. Semi-conducteurs extrinsèques

On obtient un semi-conducteur extrinsèque ou dopé lorsqu'on peut modifier de façon considérable la concentration de porteurs de charge d'un semi-conducteur intrinsèque en lui ajoutant des faibles quantités d'atomes astucieusement choisis et que l'on appelle impuretés. Ces dernières ont une valence différente de celle des atomes dans le semi-conducteur à l'état pur [33,34]



**Figure I.3 :** Niveaux d'énergie pour les deux types de semi-conducteurs.

Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous et le semi-conducteur est appelé de type n, soit le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons et le semi-conducteur est appelé de type p.

## 2.2. Les propriétés de semi-conducteur

### 2.2.1. Les propriétés optiques

Les semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite ou gap, des niveaux interdits pour les électrons séparant deux ensembles de niveaux permis par les électrons, la bande de conduction complètement vide à 0 K et la bande de valence pleine à 0 K. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectronique [32-35]. Les semi-conducteurs présentent des propriétés optoélectroniques remarquables qui leur confèrent une place tout à fait importante dans la technologie moderne pour cela il est utile de calculer leurs propriétés optiques.

### 2.2.2. Les propriétés physico-électriques

Les propriétés électriques des solides sont bien comprises grâce à la propriété fondamentale suivante, les électrons d'une bande d'énergie pleine ne peuvent pas être animés d'un déplacement collectif, donc ne peuvent pas engendrer un courant électrique [34]. Cette propriété est une conséquence directe de la mécanique quantique et du principe de Pauli.

## 2.3. Applications des semi-conducteurs

### 2.3.1. Les lasers

Le mot LASER est un acronyme : L (Lumière) A (Amplificateur) S (Stimulation) E (Emission) R (Radiation) : c'est à dire Amplification de Lumière par Emission Stimulée de rayonnement [36,37]. Le principe consiste à exciter les électrons d'atomes avec une source externe. Ces électrons vont à leur retour en orbite stable émettre un faisceau de lumière cohérente monochrome ce dernier appeler faisceau laser, le laser compose de trois éléments fondamentaux qui sont le milieu actif, le système de pompage et la cavité résonnante. Les lasers sont largement utilisés dans la fabrication.

### 2.3.2. Applications de soudage

Les applications de soudage peuvent nécessiter une puissance élevée, mais seulement une qualité de faisceau modérée, alors que le soudage à distance (c'est-à-dire le soudage avec une distance importante entre la tête de laser et les pièces soudées) dépend d'une qualité de faisceau élevé.

### 2.3.3. Applications médicales

Il existe un large éventail d'applications médicales. Souvent, elles concernent les parties extérieures du corps humain, qui sont facilement atteintes par la lumière.

### 2.3.4. Métrologie

Il existe largement utilisés dans la métrologie optique, par ex. Pour des mesures de position extrêmement précises et un profil optique de surface avec interféromètres, pour la recherche et la navigation à longue distance. Les capteurs à fibre optique.

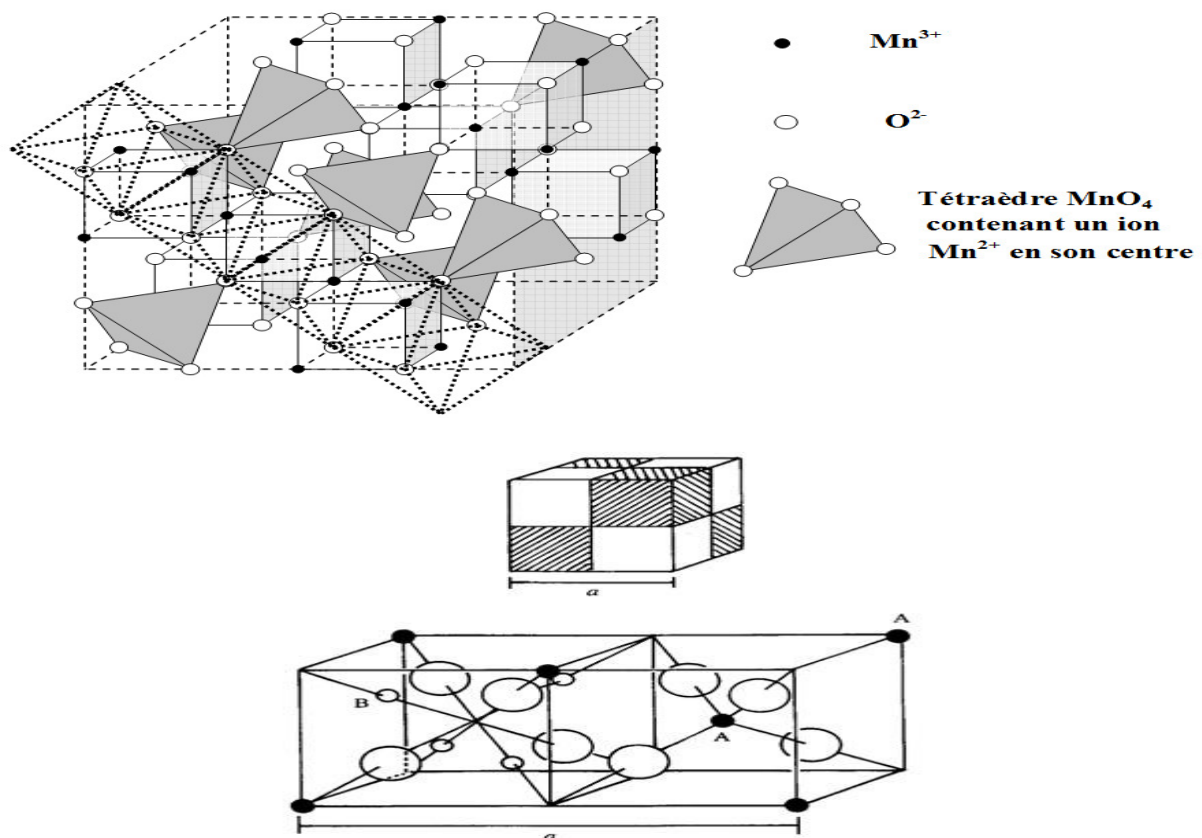
## 3. Les matériaux spinelles

### 3.1. Description générale

#### 3.1.1. La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915) [38-40] une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [41-43]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques

seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ . On note au paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . **La figure I.4** montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $a/4$  le long de la direction  $[111]$ . Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .



**Figure I.4 :** La structure spinelle.



### 3.2. Les propriétés physiques

La structure cristallographique des spinelles de formule générale  $AB_2O_4$  possédants des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles sont connus [48-50]. Dans la plus part de ces composés où  $X=O$ , les métaux de transition 3d occupants les sites A et B. Des propriétés physiques souvent très originales se manifestent lorsque les sites B sont occupés par des cations de valences mixtes. Comme ces dernières montrent différents sites préférentielles, et en choisissant les atomes appropriés, il est possible de réaliser une dilution magnétique sélective de l'un des deux sous-réseaux. Les études expérimentales sur ces composés spinelle se sont alors multipliées pour découvrir les mécanismes à l'origine de ces nombreux comportements physiques. Cette diversité rend l'étude expérimentale de ces systèmes particulièrement intéressante [51]. Les céramiques ferrimagnétiques, qui à l'origine ont été conçues spécialement pour éviter les pertes qui se produisent aux fréquences élevées dans les matériaux ferromagnétiques usuels, sont des spinelles mixtes de fer et de différents autres oxydes métalliques [44,45]. Les ferrites spinelles ont des propriétés tout à fait analogues à celles des ferromagnétiques : l'un d'eux d'ailleurs, la magnétite, a été le premier ferromagnétique connu et a donné son nom au phénomène du magnétisme. Plusieurs oxydes magnétiques d'importance commerciale ont la structure spinelle [46,47]. Des systèmes avec la structure spinelle s'avèrent plus intéressants parce qu'ils apportent la possibilité de présenter une grande variété de désordre magnétique et de frustration dans le système [48-52]. Les propriétés magnétiques des spinelles ont fait l'objet de nombreuses controverses dans la littérature [53,54]. Plusieurs études, ont montrés que les composés inorganiques avec la structure spinelle  $AB_2X_4$  ont fascinés des physiciens pendant beaucoup d'années [50,51], parce que la topologie de leur réseau de site B (site tétraédrique) frustre la tendance de charge et l'ordre de spin. Les chalcogénures à structure spinelle  $AB_2X_4$  (X est O, S, Se, ou Cl) ont été intensivement étudiés pour leurs diverses propriétés physiques dans les dernières décennies, ils montrent une grande variété d'états fondamentaux intéressants, y compris la supraconductivité, antiferromagnétisme coopératif, fermion lourd et l'ordre de charge [52-55]. La panoplie de différentes propriétés présentée par des spinelles résulte de l'effet des interactions de coulomb, des effets de magnétisation frustrée, et de l'interaction électron réseau. Le réseau tétraédrique des emplacements B dans la structure spinelle [56] peut adopter à un grand nombre de modèle d'ordre de charge [57]. Le réseau tétraédrique dans la structure spinelle provoque la frustration géométrique quand les ions occupant les sites B sont

magnétiques. Les états électroniques et magnétiques réalisés dans un environnement si complexe sont souvent multi-dégénérés et fortement fluctuer [58, 59].

### 3.3. Les propriétés chimiques

La consommation mondiale d'énergie ne cesse de s'accroître, entraîna avec elle l'augmentation des pris du pétrole, le quelle constitue la premiers source d'énergie. Une des résultats à ce problème est guidée vers de nouvelles technologies douées d'autres sources d'énergie renouvelables et capables de générer des puissances élevées. Parmi ces nouvelles technologies propres et efficaces, les piles à combustibles sont les plus prometteuses grâce à leurs avantages environnementaux et leur rendement électrique et énergétique élevé. D'autre étude aussi actuelles concernant les nanomatériaux dans le domaine de la catalyse, ont pour objectif de développer de nouveaux catalyseurs non « empoisonnable » et peu couteux et d'améliorer en réactivité et en sélectivité. Les recherches se sont donc orientées vers la réduction de la température de fonctionnement à des valeurs comprises entre 600°C et 800°C [60].

### 3.4. Les propriétés optiques

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6  $\mu\text{m}$ ), En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Gahnites possèdent un indice de réfraction plus élevé proche de 1,780.

Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colorés par des ions métalliques (Éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle [61].

- $\text{Cr}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- $\text{Fe}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : vert.
- $\text{Fe}^{2+}$  (en coordination tétraédrique) : bleu, violet.

### 3.5. Les propriétés électroniques

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les

cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente. Les distances intersites dans les spinelles sont données dans le Tableau 1 [61].

|         |                            |
|---------|----------------------------|
| Td — O  | $a[3(u-1/8)]^{1/2}$        |
| Oh — O  | $a[(3u^2-2u+(3/8))]^{1/2}$ |
| Td — Td | $a\frac{\sqrt{3}}{4}$      |
| Oh — Oh | $a\frac{\sqrt{2}}{4}$      |

**Tableau I.1** : Distances interatomiques dans les spinelles  $AB_2O_4$ .

### 3.6 Les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des spinelles ont été largement étudiées durant les trois dernières décennies. La facilité de ce genre de structure à accepter les substitutions a conduit à la préparation d'une floraison de composés. Beaucoup de spinelles possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. La mesure de la saturation au zéro absolu (par une double extrapolation vers  $T \rightarrow 0$ ,  $H \rightarrow \infty$ ) permet de préciser le degré d'inversion du spinelle. En effet, selon la théorie du jerrimagnétisme de Néel (1948), à condition qu'une quantité suffisante d'ions magnétiques occupent les sites A et B sont couplés antiparallèlement de sorte que leur moment magnétique résultant est par maille

$$m=[m_A - m_B]$$

$m_A$  : moment magnétique en valeur absolu des 8 sites A.

$m_B$  : moment magnétique en valeur absolu des 16 sites B.

## 4. Méthodes de synthèse

De nombreuses techniques de préparation :

### 4.1. Co-précipitation

Le processus commence par la précipitation de deux sels ensemble en utilisant un agent précipitant. Il peut alors suivre une étape de vieillissement où le matériau précipité est laissé mûrir dans la liqueur mère. Le précipité est ensuite récupéré par filtration, lavé pour

éliminer tout précurseur ou poison, séché pour éliminer solvant de précipitation et finalement calciné pour donner l'oxyde actif [62,63].

#### **4.2. Imprégnation**

Une méthode simple de production d'hopcalite est la méthode d'imprégnation. L'imprégnation est le processus par lequel un sel métallique est déposé à la surface d'un solide par ajout du solide à imprégner à une solution du sel. Le volume de cette solution est puis réduit en chauffant jusqu'à ce que le sel se dépose sur la surface [64,65].

#### **4.3. Méthode redox**

Des catalyseurs d'oxyde de cuivre et de manganèse amorphes ont été préparés par Njagi et al. via une romane redox méthode [66]. Ceci impliquait la réduction du permanganate de potassium en utilisant une solution d'acétate de manganèse (II) et nitrate de cuivre. Le précurseur résultant a été calciné à 300 ° C pour donner la phase d'oxyde de cuivre amorphe au manganèse.

#### **4.4. Sol-gel**

Le procédé sol gel correspondant à l'abréviation « solution gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseur moléculaires. L'intérêt porté au gel est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques.

### **5. Application AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes et ne concerne plus uniquement l'industrie de l'éclairage. Ces applications peuvent se classer en plusieurs parties distinctes.

- L'application première des céramiques poly cristallines transparentes concerne le domaine du militaire. Les applications sont nombreuses : dômes de missiles, blindage transparent, fenêtres de caméras, fenêtres de visée «etc.». Des propriétés mécaniques particulières sont recherchées (résistance à l'abrasion, résistance à l'impact). En effet, si on prend l'exemple d'un dôme, il constitue la pièce la plus importante d'un missile. Il sert à protéger les détecteurs traquant les cibles à traiter. Outre la transparence aux radiations électromagnétiques dans le domaine désiré (majoritairement infrarouge moyen et lointain). Un dôme de missile doit pouvoir résister aux conditions les plus extrêmes:

environnements particuliers (impacts de sable, eau ou glace), chocs thermiques échauffement du dôme du fait du frottement dans l'air.

- **la joaillerie et l'horlogerie de luxe** Les spinelles transparents peuvent également être utilisés pour la joaillerie et l'horlogerie de luxe, dans ce cas seule la transparence dans le domaine de longueurs d'ondes du visible est requise

- **les dispositifs à micro-ondes** Les ferrites sont intensément employées dans les dispositifs à micro-ondes, les têtes d'enregistrement magnétique «etc.».

-**couches minces** On a maintenant découvert que certains oxydes spinelles de métaux de transition à base de fer sont utilisables sous forme de couches minces comme matériau sensible pour des dispositifs de détection de l'infrarouge et de le convertir en chaleur avec un bon rendement.

-**catalyse** La famille  $AB_2O_4$  est l'une des familles les plus intéressants de composés cristallins qui peuvent trouver des applications en tant que catalyseur, Les caractéristiques physico-chimiques des spinelles telles que leurs compositions, structures, morphologies, défauts, et les substrats ont été rationnellement réglementés par diverses approches. Cette régulation peut produire des spinelles aux activités catalytiques ORR / OER améliorées, qui peuvent accélérer davantage la vitesse, prolonger la durée de vie et réduire la polarisation des piles à combustible, des batteries métal-air et des dispositifs de séparation de l'eau. [61]. Les futures applications des spinelles sont considérées comme étroitement liées aux problèmes environnementaux et énergétiques, qui seront facilitées par le développement de nouvelles espèces avec des préparations précises et des caractérisations avancées. piles métal-air et séparateurs d'eau. Enfin, les applications magnétiques, optiques, électriques et catalytiques au-delà des REL / ORR sont également abordées. Les futures applications des spinelles sont considérées comme étroitement liées aux problèmes environnementaux et énergétiques, qui seront facilitées par le développement de nouvelles espèces avec des préparations précises et des caractérisations avancées. piles métal – air et séparateurs d'eau. Enfin, les applications magnétiques, optiques, électriques et catalytiques au-delà des REL / ORR sont également abordées. Les futures applications des spinelles sont considérées comme étroitement liées aux problèmes environnementaux et énergétiques, qui seront facilitées par le développement de nouvelles espèces avec des préparations précises et des caractérisations avancées.

## 6. Cas particulier $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

Hopcalite a été développé à l'origine sous la forme d'un mélange de 50% de  $\text{MnO}_2$ , 30% de  $\text{CuO}$ , 15% de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et 5% d' $\text{Ag}_2\text{O}_{13}$ . Les composants individuels de ce composite sont chacun actifs pour l'oxydation du CO, bien que l'oxyde de cuivre ne soit pas actif à la température ambiante. Le spinelle de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  n'a pas produit de changements morphologiques, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  est situé dans les sites tétraédriques et  $\text{Mn}^{3+}$  dans les sites octaédriques.

| Symbole | Elément   | Poids atomique | Les atomes | Masse pour cent |
|---------|-----------|----------------|------------|-----------------|
| Cu      | Cuivre    | 63.546         | 1          | 26.7653%        |
| Mn      | Manganèse | 54.938045      | 2          | 46.2793%        |
| O       | Oxygène   | 15.9994        | 4          | 26.9555%        |

Tableau I.2: Composition élémentaire de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

### 6.1. Propriétés de $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

#### 6.1.1. Propriétés structurales

La structure spinelle a été mise en évidence pour la première fois par Bragg pour le système  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . Elle peut être décrite comme un arrangement cubique à faces centrées d'anions  $\text{O}^{2-}$ . Le groupe d'espace du réseau cristallin est Fd-m. Il avait une structure cubique tétragonale et une taille cristalline de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  était d'environ 85nm. Du point de vue structural, la maille élémentaire de formule générale « $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ », contient 32 anions  $\text{O}^{2-}$  qui délimitent 64 sites tétraédriques (notés A) et 32 sites octaédriques (notés B) occupés respectivement au huitième et à moitié par les cations métalliques et qui correspond à 8 unités formulaires  $\text{AB}_2\text{O}_4$  par maille élémentaire (Fig. 05)

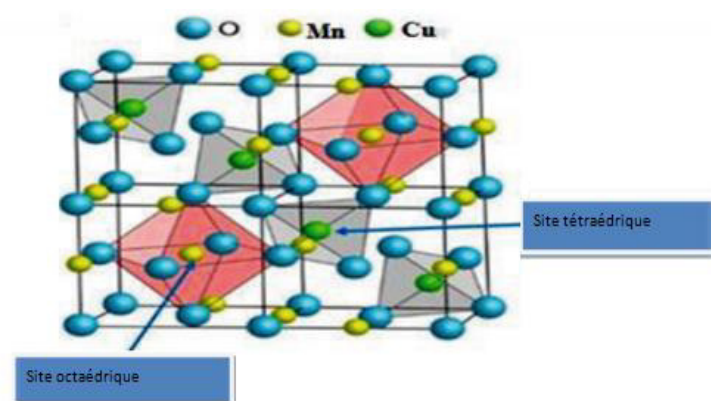


Figure I.5 : vue schématique de la structure du spinelle  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

## 6.1.2. Propriétés physicochimies

La facilité de fabrication et des propriétés catalytiques et thermistives intéressantes, ayant une valence flexible dans  $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ , donnant lieu à ses propriétés particulières [62]. La mandanite de cuivre spinelle,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , est largement utilisée comme matériau pour les thermistances à coefficient de température négatif (NTC) La température de fusion de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  était à  $1000\text{C}^\circ < T < 1200\text{C}^\circ$ . le tableau suivant représente l'information basique de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

|                              |   |
|------------------------------|---|
| Formule                      | $\text{CuMn}_2\text{O}_4$   |
| Nom                          | Copper dimanganèse(III) tetraoxide<br>Oxyde de Cuivre-Manganèse (Hopcalite) |
| Nombres de l'élément         | 3   |
| Nombres des sites            | 14  |
| Volume                       | $154.31816 \text{ \AA}^3$   |
| Densité                      | $5.10950 \text{ g/cm}^3$  |
| Origine                      | Matériau fabriqué   |
| Couleur                      | Vert foncé  |
| Moment magnétique final      | $7.000 \mu_B$   |
| Energie de formation / Atome | $-1,682 \text{ eV}$   |
| Groupe de points             | m 3 m   |
| Groupe spatial               | Fd3m  |

Tableau I.3: l'information basique de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ 

## 6.2. Applications

$\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ont été utilisés pour l'oxydation ambiante du CO, en particulier dans les industries minières [62, 63]. Sont utilisés pour la purification de l'air respirable, la purification de l'air émis et la purification de l'air de procédé. Cette société a indiqué que [64]:

- les catalyseurs mentionnés peuvent être utilisés en tant que matériaux pour éliminer le monoxyde de carbone mortel de sources d'air comprimé respirable. Il prévoit également

l'élimination du monoxyde de carbone dans les respirateurs / masques anti-effraction, ainsi que dans la production de certains gaz de grande pureté tels que l'azote, l'oxygène et l'argon.

- L'utilisation de matériaux à base de hopcalite a permis de détruire efficacement l'ozone émis par diverses émissions de gaz d'échappement, en convertissant l'ozone toxique en oxygène.
- Ces matériaux ont entraîné une destruction efficace des composés organiques volatils (COV) tels que les solvants de flexographie et de rotogravure, à des températures considérablement inférieures à celles requises pour les catalyseurs à base de métaux précieux. Le système Cu- Mn-O est utilisé pour détruire efficacement les émissions d'oxyde d'éthylène résultant de la stérilisation du matériel et des fournitures médicaux. De plus, le catalyseur convertit l'oxyde d'éthylène toxique à basses températures en dioxyde de carbone et en eau.
- Dans les nouvelles sources d'énergie L'approvisionnement illimité en énergie basée sur les combustibles fossiles non renouvelables et les dommages environnementaux causés par l'utilisation excessive de sources d'énergies combustibles sont parmi les problèmes auxquels le monde fait face aujourd'hui. En particulier, les centrales électriques au charbon et au gaz naturel produisant respectivement, 25% et 6% du total des États- Unis. Contrairement aux systèmes d'alimentation traditionnels, les technologies utilisant des sources d'énergie renouvelables produisent très peu d'émissions nocives
- Énergie solaire Parmi les différentes formes d'énergie renouvelable, l'énergie solaire représente une vaste ressource pour la génération d'énergie propre et durable. Alors que le gaz naturel émet de 0,6 à 2 litres de carbone équivalents de dioxyde par kilowatt- heure (CO<sub>2</sub>E / kWh), l'énergie solaire émet seulement 0,02 à 0,04 livres de CO<sub>2</sub>E / kWh .

### 6.3. Méthodes de préparation de Hopcalite :

Depuis la découverte de l'hopcalite, de nombreuses techniques de préparation ont été étudiées la synthèse du matériau en tenant compte des travaux sur la structure

#### 6.3.1. Co-précipitation

Le processus commence par la précipitation de deux sels ensemble en utilisant un agent précipitant. Il peut alors suivre une étape de vieillissement où le matériau précipité est laissé mûrir dans la liqueur mère. Le précipité est ensuite récupéré par filtration, lavé pour éliminer



tout précurseur ou poison, séché pour éliminer solvant de précipitation et finalement calciné pour donner l'oxyde actif [64]. Les paramètres suivants ont une grande importance

1. Contrôle du pH
2. Temps d'agitation
3. Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
4. Contrôle de la température ambiante

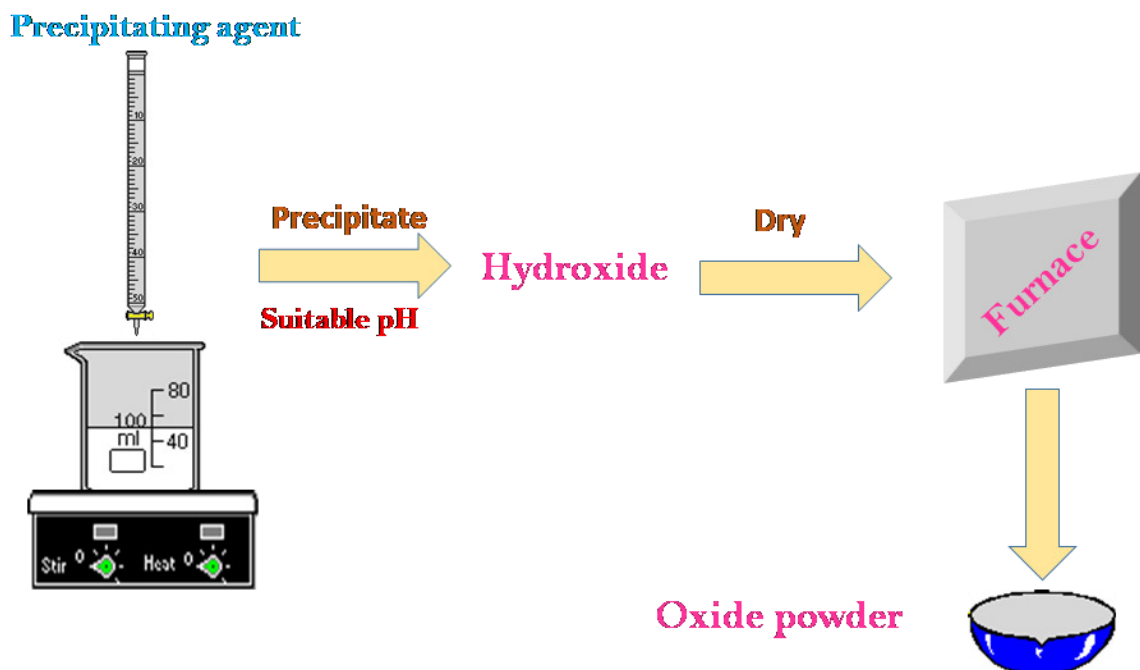


Figure I.6 : schéma représente l'appareil de Co-précipitation

### 6.3.2. La méthode sol-gel

#### A. Principe

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel).[79-81]. Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont:

### A.1. Voie inorganique ou colloïdale

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse, cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

### A.2. Voie métallo-organique ou polymérique

Obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

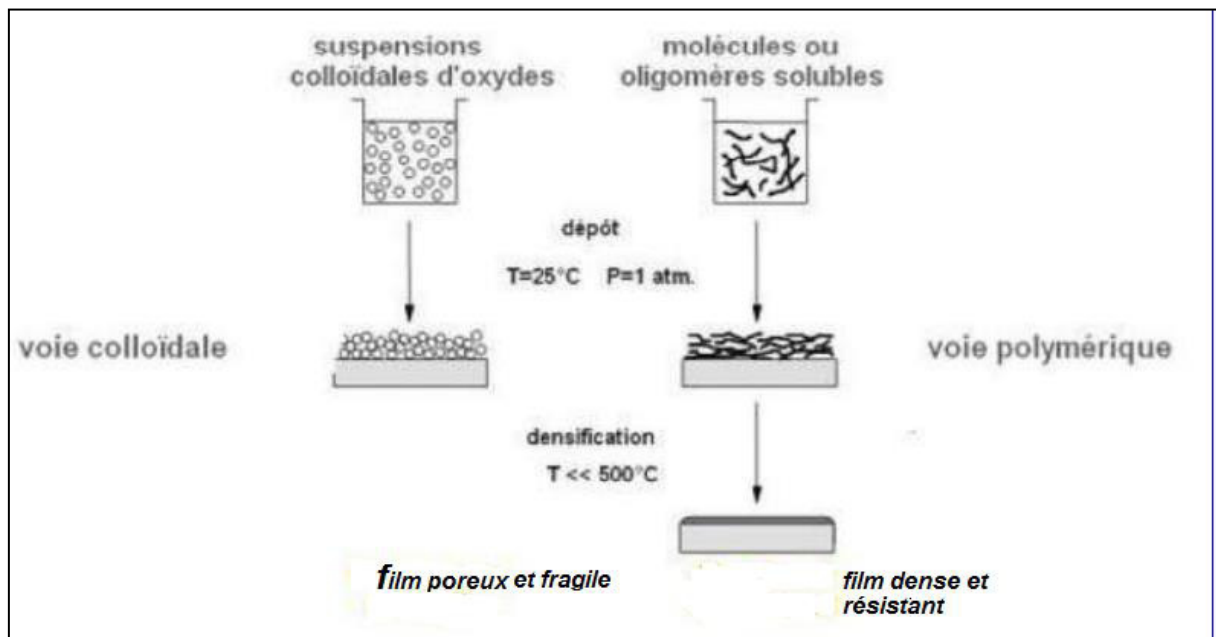


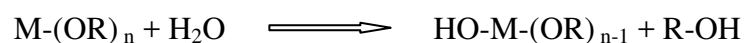
Figure I.6 : procédé sol- gel

## B. Le Procédé Sol-gel

### B.1. Réaction chimique

#### B.1.1 Réaction d'hydrolyse (La synthèse de sol) :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de la dissolution de l'eau.[83]. Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand  $-\text{OH}$  par un ligand  $-\text{OR}$ . Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool, c'est les groupements hydroxyles ( $\text{R-OH}$ ) comme le montre la réaction chimique suivante :



**B.1.2. Réaction de condensation –polymérisation (La formation de gel)**

Les groupements (HO-M (-OR)<sub>n-1</sub>) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 02), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 03) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit. [84].

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :

**B.2. Traitement Thermique**

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre.[85] Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir à une opération d'évacuation du solvant :

**B.2.1. Séchage**

Une fois gélifié, le matériau subit au séchage un durcissement dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau sol-gel, ce phénomène nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents

**B.2.1.1. Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un Xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

**B.2.1.2. Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression levée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subit aucune

densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles.[87] Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

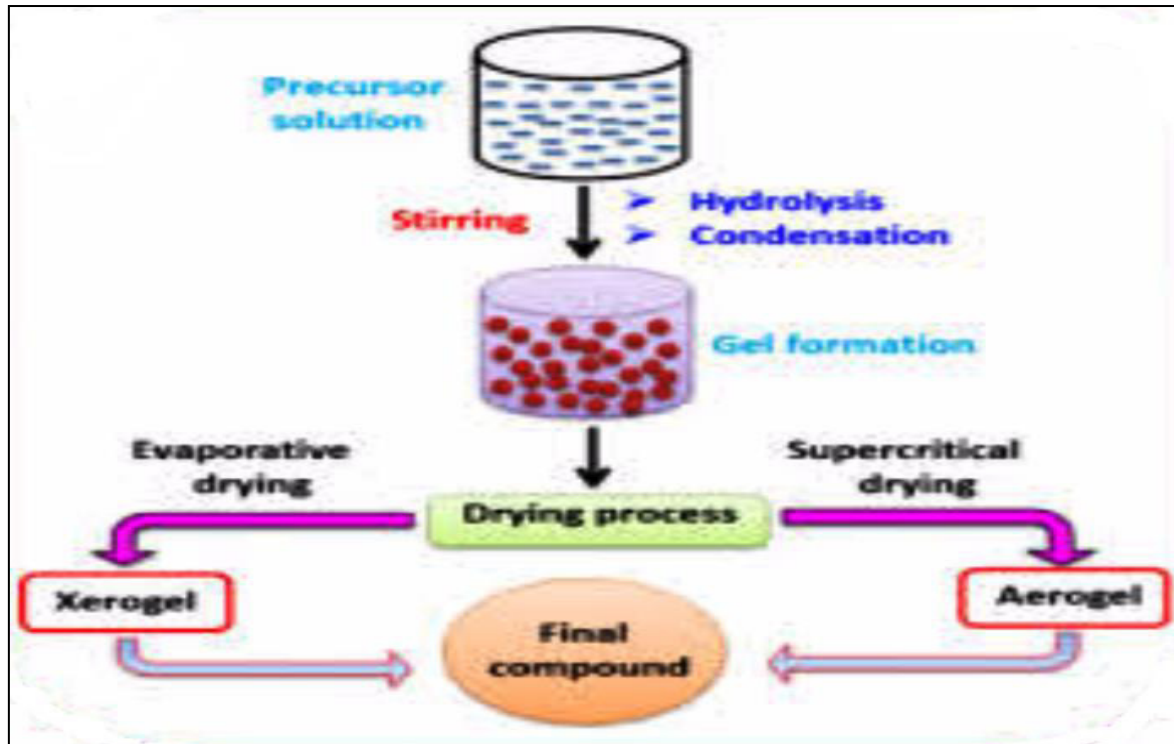


Figure I.7 : différent type de séchage

### B.2.2.Recuit

Le recuit, est séparé de la phase de séchage; cette phase est primordiale dans la formation du matériau.

- L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ
- La densification du matériau.

Les recuits sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300°C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit;

cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur.

### B.3. Avantages et limites

#### B.3.1. Les avantages du procédé sol-gel

- Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres à basse température, sans passer par la fusion.
- Les conditions dans lesquelles se fait la synthèse du verre sont suffisamment douces pour que l'on puisse la réaliser en présence de molécules organiques.
- La viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

#### B.3.2. Les limites du procédé sol-gel

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs
- manipulation d'une quantité importante de solvants.



# **Deuxième Chapitre**

## **Pollution de l'eau**

### 1. Introduction

L'eau est la vie, une expression courante et souvent répétée pour nous rappeler l'importance de l'eau dans notre quotidien. L'eau recouvre les 3/4 de la surface de notre planète avec un volume d'eau libre total de 1,36 milliards de km<sup>3</sup> [88]. Malheureusement, elle est aujourd'hui est menacée par une pollution qui prend des dimensions de plus en plus importantes. Cependant, la raréfaction de cette ressource, la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXIème siècle. Une dégradation fortement liée, non seulement aux pathogènes biologiques, mais également aux produits chimiques fabriqués par l'Homme [89]. A cause de cette pollution qui ne cesse d'augmenter, des études ont révélé qu'une personne/8 sur la planète (800 Millions) n'a pas accès à l'eau potable [90]. L'Algérie autant que pays en voie de développement n'a pas échappé à ce constat. Selon une étude publiée récemment, L'eau en Algérie est menacée dans sa qualité et dans sa quantité du moment que l'eau du robinet est classée impropre à la consommation dans l'esprit des citoyens algériens, et qu'un déficit en eau de 1 milliard de m<sup>3</sup> sera enregistré d'ici l'an 2025 [91].

### 2. Définition

La pollution de l'eau est une dégradation de sa qualité par diverses formes physique, chimique, biologique provoquée par l'homme et ses activités (pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles). Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune. La pollution concerne aussi bien les eaux superficielles (fleuves, rivières, lacs, réservoirs, mers) que les eaux souterraines. Pour remédier à la croissance rapide de la pollution, les eaux destinées à la consommation humaine sont strictement réglementées et cette réglementation suit intimement l'évolution technologique des techniques d'analyse.

Les critères techniques liés à la qualité de l'eau potable sont définis par des critères organoleptiques (couleur, turbidité, odeur, saveur), physico-chimiques (pH, conductivité) et microbiologiques (organismes pathogènes). D'autres critères sont liés à la présence de substances minérales (nitrate, plomb, cadmium, etc.) ou organiques (pesticides, aromatiques polycycliques, etc.) et à la radioactivité [92].

### 3. Classification de la pollution

La classification de la pollution dépend plusieurs critères tel que : l'origine et la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou selon d'autres critères.

#### 3.1. Classification selon le type de polluant

On peut classer la pollution selon le type de polluant en trois catégories : pollution chimique, pollution physique et pollution microbiologique.

##### 3.1.1. La pollution chimique

La pollution chimique est engendrée par des substances chimiques normalement absentes, ou présentes dans l'environnement avec des concentrations naturelles plus faibles. Elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (agriculture, industrie et aménagement). Les pratiques agricoles et pastorales contribuent à la contamination des eaux de surfaces et souterraines par l'utilisation excessive d'engrais et de produits phytosanitaires pour l'agriculture et de produits pharmaceutiques pour l'élevage apporte traditionnellement du nitrogène et du phosphore et plus récemment des polluants émergents, qui, transportés par écoulement aux lacs et aux eaux de ruissellement, contribuent à la prolifération de la biomasse verte par les algues. Ces algues entraînent une diminution de la luminosité et une consommation excessive d'oxygène dissous dans l'eau [93], ce phénomène est connu par l'eutrophisation. L'industrie chimique moderne exploite un très grand nombre de composés minéraux ou organiques de toxicité souvent élevée ou encore peu dégradables. On estime que plus de 530 nouvelles molécules sont mises sur le marché chaque année et qu'au total environ 120000 molécules minérales ou organiques de synthèse font l'objet d'un usage commercial dans le monde [94]. L'évolution des connaissances toxicologiques et la performance des méthodes analytiques conduit à des nouvelles questions quant à la présence des polluants émergents tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Par ailleurs, les effets de ces substances ainsi que leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau restent insuffisantes [95]. L'évaluation des risques liés à la présence de ces nouvelles substances est l'un des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau potable.



Pour cette raison une liste prioritaire des molécules qui doivent faire l'objet de l'évaluation a été établie [96]

### 3.1.2. La pollution microbiologique

La pollution microbiologique a pour origine les eaux de ruissellement provenant des installations d'élevage et des eaux usées non-traitées. Ces eaux peuvent contenir des microorganismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires [97]

### 3.1.3. La pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution radioactive par les centrales thermiques nucléaires surtout à l'issue des accidents de ces centrales provoqués par tremblement de terre (l'accident de la centrale de ..... n'est pas loin de nos souvenirs) retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [98].

## 3.2. Classification selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution on peut classer en quatre catégories: pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

### 3.2.1. Pollution domestique

Les eaux domestiques se composent des eaux « ménagères » (cuisine, salle de bain) et des eaux de «vannes». Elles rejettent des matières organiques (exemple : les graisses) et chimiques (exemple: les détergents) )

### 3.2.2. Pollution urbaine

Les rejets urbains proviennent des différents usages domestiques de l'eau:

- Les eaux ménagères provenant des salles de bains, des cuisines, des eaux de lavages sont chargées de détergents, de graisses, de solvant et de débris organiques;
- Les eaux "vannes" provenant des sanitaires sont chargées de matières organiques azotées et de germes fécaux.

A ceux-ci s'ajoutent:

- Les rejets industriels, commerciaux et artisanaux;
- Les eaux pluviales qui lessivent les toits et le bitume et sont chargées en produits minéraux et organiques.

### 3.2.3. La pollution agricole

C'est une pollution permanente et diffuse due à l'utilisation d'engrais et de produits de traitements des végétaux et qui contamine par infiltration les eaux souterraines. Ces eaux deviennent impropres à la consommation dans de nombreuses régions là où les activités agricoles et pastorales sont intenses. En effet, cette pollution agricole est causée principalement par :

- Les engrais;
- Les produits phytosanitaires : herbicides et pesticides;
- Les déjections animales qui accompagnent les élevages intensifs;
- Les accumulations de métaux (Cu, Zn) provenant des compléments alimentaires des animaux d'élevage et des résidus d'antibiotiques utilisés contre les infections animales ou pour favoriser leur croissance.

### 3.2.4. La pollution industrielle

L'industrie est responsable de la moitié des rejets polluants organiques et de la quasi-totalité des rejets toxiques: métaux lourds et polluants organiques persistants. En 1978, dans un rapport d'activité des agences de bassin, le ministère de l'environnement français estimait que la pollution de l'eau était due pour 55% à des rejets industriels. Ainsi l'attention s'est longtemps focalisée sur ce type de pollution, au détriment d'un autre type de pollution, liée à de nombreux changements dans les pratiques agricoles et le faire-valoir des terres. Les principales sources de pollutions industrielles sont dues à des rejets de matières en suspension, de matières organiques, de produits azotés ou phosphorés, de produits toxiques. Elles émanent des industries agro-alimentaires, des industries papetières, des industries chimiques, des industries des cuirs et peaux, des industries extractives, des industries minérales, des industries mécaniques et de traitement de surfaces, des industries de production d'énergie, des industries sidérurgiques et métallurgique, des industries textiles. Les principales sources de pollutions industrielles sont dues à des rejets de matières en suspension, de matières organiques, de produits azotés ou phosphorés, de produits toxiques.

Elles émanent des industries agro-alimentaires, des industries papetières, des industries chimiques, des industries des cuirs et peaux, des industries extractives, des industries minérales, des industries mécaniques et de traitement de surfaces, des industries de production d'énergie, des industries sidérurgiques et métallurgique, des industries textiles.

### 4. pollution des eaux par les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

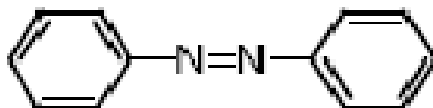
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### 4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

- **Les colorants azoïques**

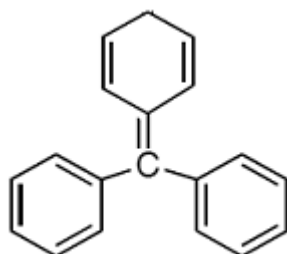
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [99,100]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [100].



- **Les colorants triphénylméthanés**

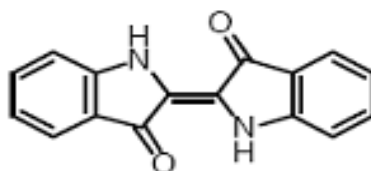
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent

de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



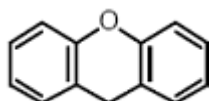
- **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [101]



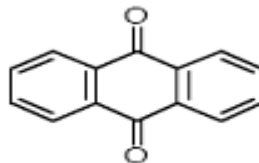
- **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression .



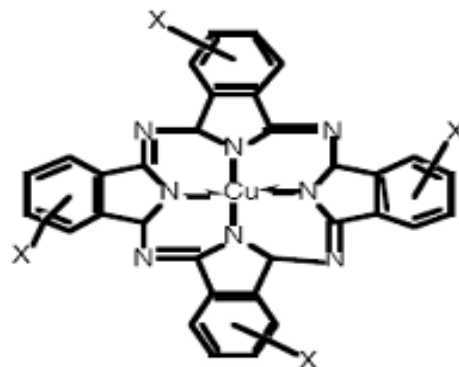
- **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



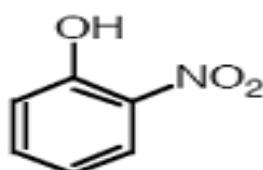
- **Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



#### 4.2. Classification tinctoriale

Les classes les plus importantes suivant le domaine d'application des colorants pour teindre, sont citées ci-dessous :

- **Les colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

- **Les colorants basiques ou cationiques**

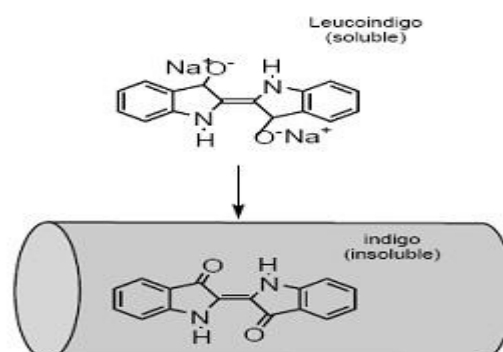
Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

- **Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

- **Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

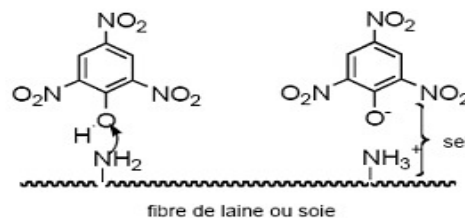


- **Les colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

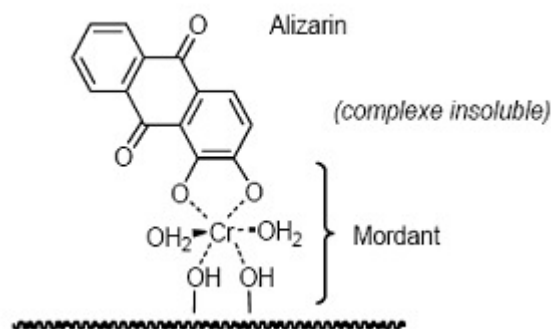
- **Les colorants directs**

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



- **Les colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



- **Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

### 5. Méthodes de traitement des eaux

#### 5.1. Traitement physique

Les méthodes les plus anciennes d'élimination des polluants de l'eau sont des méthodes physiques de transfert de masse, citons la simple décantation, la filtration ou encore l'osmose inverse ou même par changement de l'état physique du polluant ou de l'eau le contenant [102].

#### 5.2. Traitement biologique

Son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro organismes avec, pour conséquences, la production de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et /ou un accroissement de la population de micro-organismes. Ce procédé nécessite que les contaminants de l'eau soient biodégradables .

#### 5.3. Traitement chimique

Dans le cas des polluants non –biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexations ou par adsorption sur des matériaux minéraux. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes chimiques de traitement.

#### 5.4. Traitement physico-chimique

Il devient nécessaire de passer des méthodes physiques à des méthodes de destruction chimique des contaminants de l'eau. Ces méthodes vont toutes dans le sens d'une oxydation complète de la matière organique avec pour produit final le CO<sub>2</sub>. Citons, entre autres, les méthodes d'oxydations purement chimiques, les procédés électrochimiques, ou les procédés photochimiques; l'utilisation de la lumière pour le traitement de l'eau est Principe généralement combinée avec différents oxydants. En effet, l'utilisation de l'irradiation dans l'ultra –violet (UV) seule n'est jusqu'à maintenant pas considérée comme un moyen d'oxydation, de même que, un oxydant utilisé seul ne produit qu'une décontamination partielle, donc nous combinons ces deux méthodes pour une dépollution totale ce qui est un procédé d'oxydation nouveau et intéressant parmi les procédés de traitement des eaux usées.



## II.2. La photocatalyse

### 2.1. Introduction

La photocatalyse est un processus important des processus d'oxydation avancés (AOP). Il s'agit d'un moyen fantastique de nettoyer les eaux usées, les effluents industriels et notre environnement en général. Cette technique est largement utilisée pour éliminer les constituants organiques récalcitrants des eaux usées industrielles et municipales. Ces molécules sont oxydées à la surface d'un photocatalyseur, un matériau semi-conducteur. Un bon photocatalyseur doit être photoactif, capable d'utiliser une lumière visible et/ou proche des UV, inerte biologiquement et chimiquement, photostable, peu coûteux et non toxique. Le potentiel d'oxydoréduction du trou de la bande de valence photogénérée (VB) doit être suffisamment positif pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, de sorte qu'il puisse générer des radicaux  $\bullet\text{OH}$  pouvant ensuite oxyder les polluants organiques. Le potentiel redox de l'électron de la bande de conduction photogénérée doit être suffisamment négatif pour pouvoir réduire l'oxygène absorbé en superoxyde. Le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc. peuvent être utilisés comme photocatalyseurs efficaces pour lutter contre le problème de la pollution de l'environnement. Le principal avantage de la photocatalyse réside dans le fait qu'aucune méthode d'élimination secondaire n'est nécessaire, car les contaminants organiques sont convertis en dioxyde de carbone, en eau, en ions inorganiques [103].

### 2.2. Principe

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_c - E_v$ ), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence ( $E_v$ ) à la bande de conduction ( $E_c$ ). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes »,  $h^+$ ) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé (**figure1**).

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide [104].

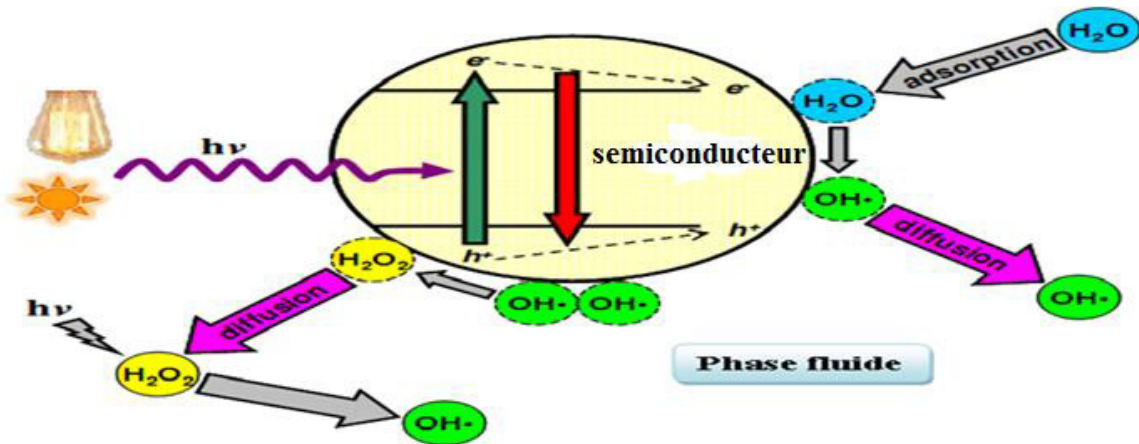


Figure1. Présentation du processus photocatalytique [105]

### 1.1.Applications de la photocatalyse

La photocatalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. La photocatalyse s'introduit au cœur de multiples applications (Figure2) à savoir :

1. Traitement de l'eau : potabilisation de l'eau, détoxification d'eaux de rinçage, décoloration d'effluents aqueux, élimination de résidus (médicaments...)

2. Matériaux de construction extérieurs autonettoyants : carrelages, vitrages, films plastiques, structures en acier, panneaux de ciment et de béton... Le catalyseur est intégré dans la peinture ou dans la masse du matériau, seule la partie concentrée en surface faisant alors son office. L'autonettoyage provient d'une part de la dégradation des salissures organiques par oxydation, d'autre part du lessivage des saletés résiduelles par la pluie (effet de « voile lavant »).

3. Matériaux de construction routière autonettoyants et capables de dégrader l'ozone, les oxydes d'azote (NOx) et de soufre (SOx), voire des pesticides : murs insonorisés, dalles de trottoirs (ex. : Eco Granic d'Urba TP), chaussée bétonnée...

4. Épuration de l'air intérieur pour éliminer les composés organiques volatils (COV, notamment formaldéhyde, acétaldéhyde, benzène), dont l'impact sur la santé humaine est démontré. On utilise soit des appareils de purification de l'air à lampes UV et

système photocatalytique, soit des revêtements photocatalytiques « passifs » (peintures, vernis, textiles, céramiques, bétons ou papiers peints).

5. Autres matériaux: par exemple, des chercheurs de l'Irce Lyon (équipe «Caractérisation et remédiation des polluants dans l'air et l'eau») ont proposé d'utiliser du dioxyde de titane dans des fibres textiles et de l'activer par des LED situées à l'extrémité des fibres<sup>3</sup> [106].

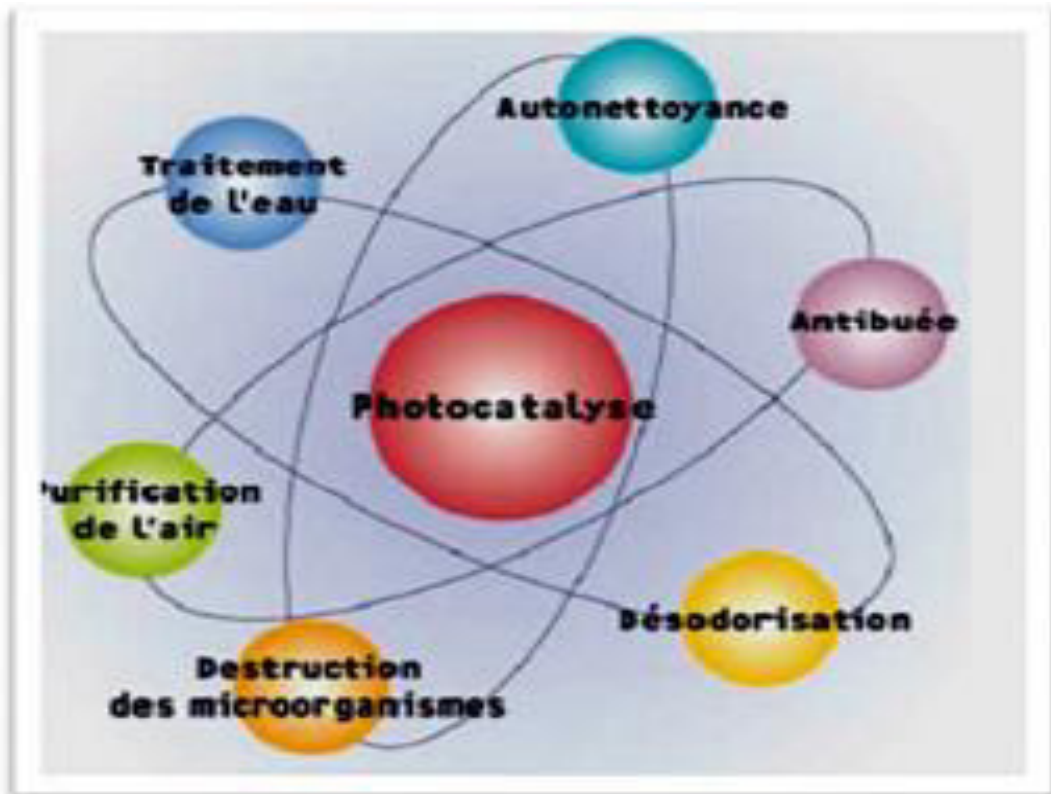


Figure2. Domaines d'applications de la photocatalyse [107].

# **Troisième chapitre**

## **Synthèse et caractérisation**

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

---

### 1. Méthodes de caractérisation

Afin de déterminer la nature, la structure et la morphologie de nos matériaux, ceux-ci ont été caractérisés par les méthodes d'analyse suivantes :

#### 1.1. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes. Une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison [108].

- **Appareillage**

L'appareil utilisé dans notre travail est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400 de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre  $4000-400\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.1 :** Spectromètre infrarouge type SGIMADZU.

- **L'analyse**

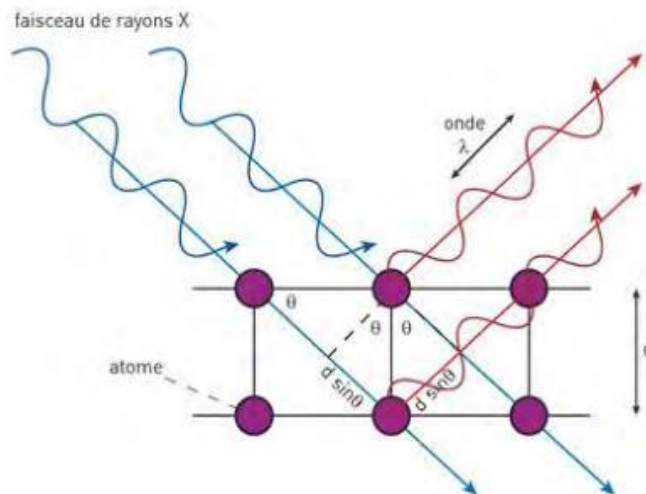
La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,002 g de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille [109]. Ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectués par le rayonnement infrarouge [110].

### 1.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau. L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire ou  $d$  ( $hkl$ ) (**Figure III.2**).



**Figure III.2 :** Plans réticulaires.

Les indices  $hkl$  se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda$$

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

---

Avec:

$2d_{hkl}$ : Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å;

$\Theta$ : Angle de Bragg, en degré;

n: Ordre de diffraction;

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayon, en Å.

Pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$ , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde  $\lambda$  fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles  $2\theta$  bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n: ordre de diffraction)[111].

### 2. La synthèse

#### 2.1. Mode opératoire

##### 2.1.1. Méthode de Co-précipitation

- Les catalyseurs ont été préparés avec différents composants et ions composites par la méthode de la co-précipitation [112,113]. Cette méthode implique l'hydrolyse de nitrates de Cu et Mn en solution aqueuse en utilisant du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) comme précipitant.

a/ Les catalyseurs à base de Hopcalite ainsi que les catalyseurs promus ont été préparés comme suit:

- ✚ Des solutions aqueuses de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3g/500 ml) et de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7.3g/500 ml) ont été mélangées.
- ✚ La co-précipitation a été réalisée par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (20.2g/100ml) via une burette dans la solution mélangée ci-dessus sous agitation constante sur un agitateur magnétique maintenu à  $80^\circ\text{C}$  jusqu'à un pH de 8,9 pendant 30 mn puis on laisse le précipité obtenu à la même température ( $80^\circ\text{C}$ ) et au même pH (8.9) pendant 24 heures .
- ✚ Ensuite, le précipité a été récupéré par filtration, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude et séché dans un four électrique à  $120^\circ\text{C}$  pendant 16 h.
- ✚ Le précipité séché a été calciné à  $600^\circ\text{C}$  pendant deux heures

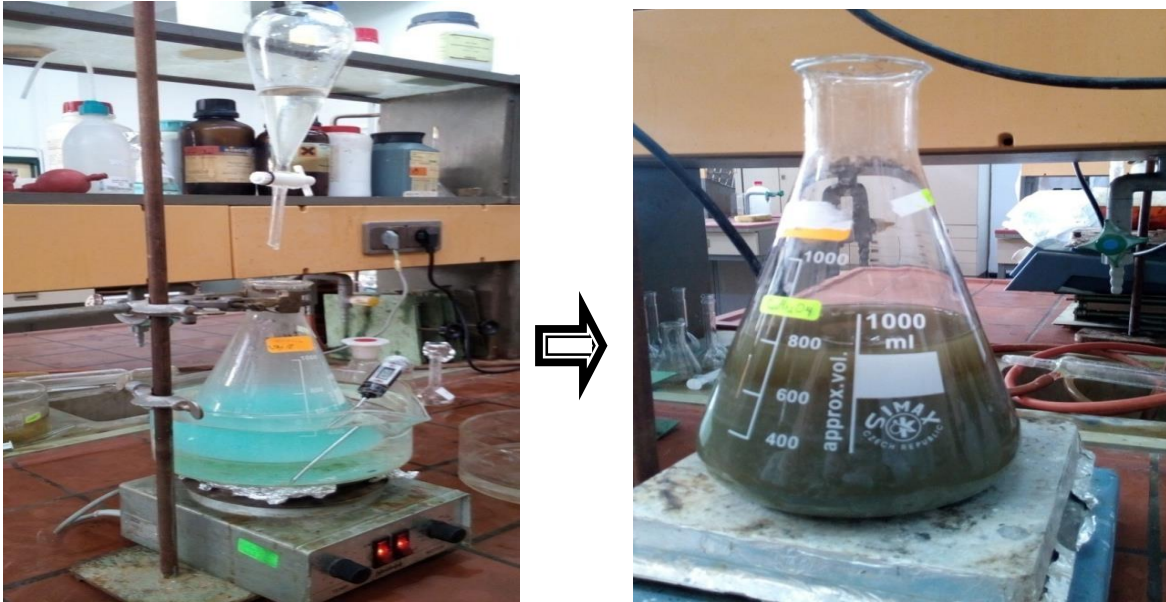


Figure III.3 : Montage de préparation de solution de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

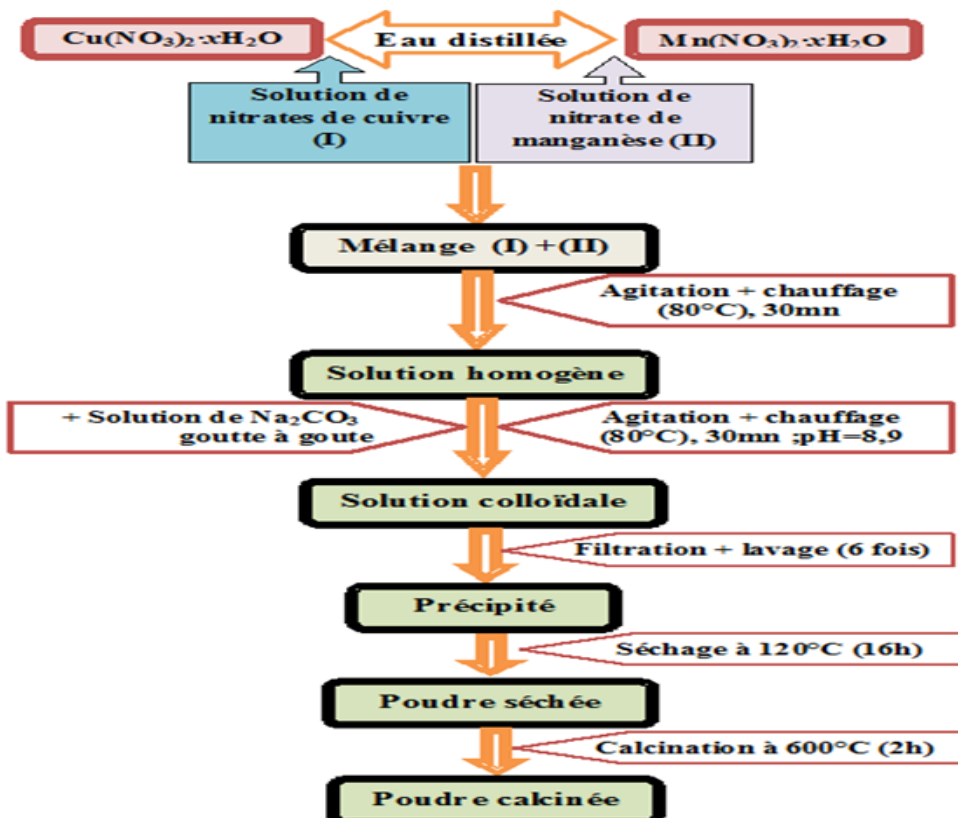


Figure III.4 : Organigramme de préparation de la solution de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$



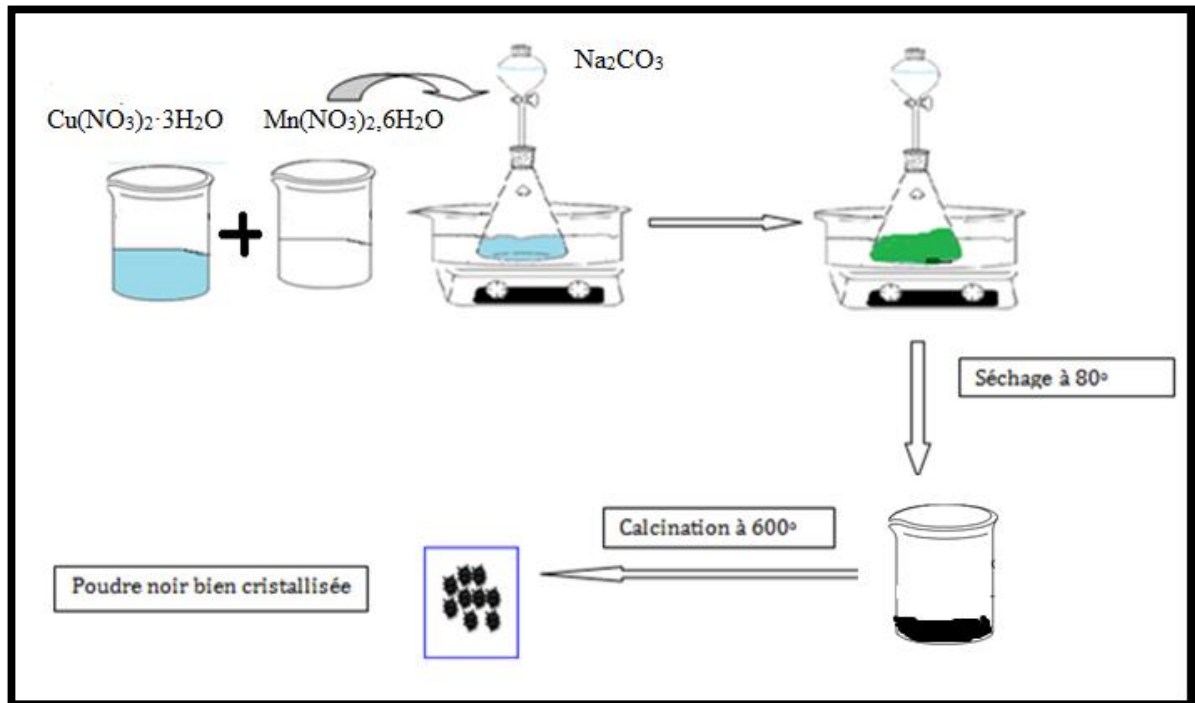


Figure III.5 : synthèse de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  par co-précipitation

b/ La Préparation des solutions de  $\text{ZnO}$  selon le protocole suivant :

- + 0.4g de  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (Zinc acétate dihydraté) est dissoute dans 25 ml d'éthanol. Ce mélange a été agité et chauffé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 30 min. (Solution 1)
- + 0.5g acide oxalique ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est dissoute dans 20 ml d'éthanol Ce mélange a été agité et chauffé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 30 min. (Solution 2)

c/ Mélange des deux solutions agité et chauffé à  $50^\circ\text{C}$  pendant 90 min (formation d'un gel)

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

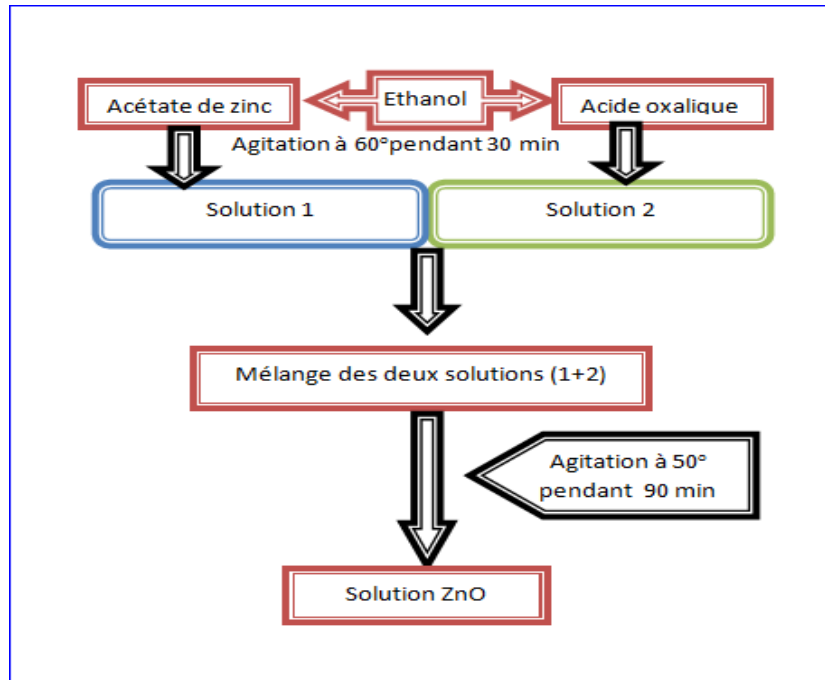


Figure III.6 : Organigramme de préparation de la solution de ZnO

Pour l'élaboration des poudres de ZnO /CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les solutions précédentes (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sont mélangées avec des solutions de ZnO, le mélange a ensuite été évaporé à 80°C pendant 2h. Le matériau résultant a été calciné à 650°C pendant 2 heures, conduisant ainsi à la formations des matériaux qui seront caractérisés par la suite.

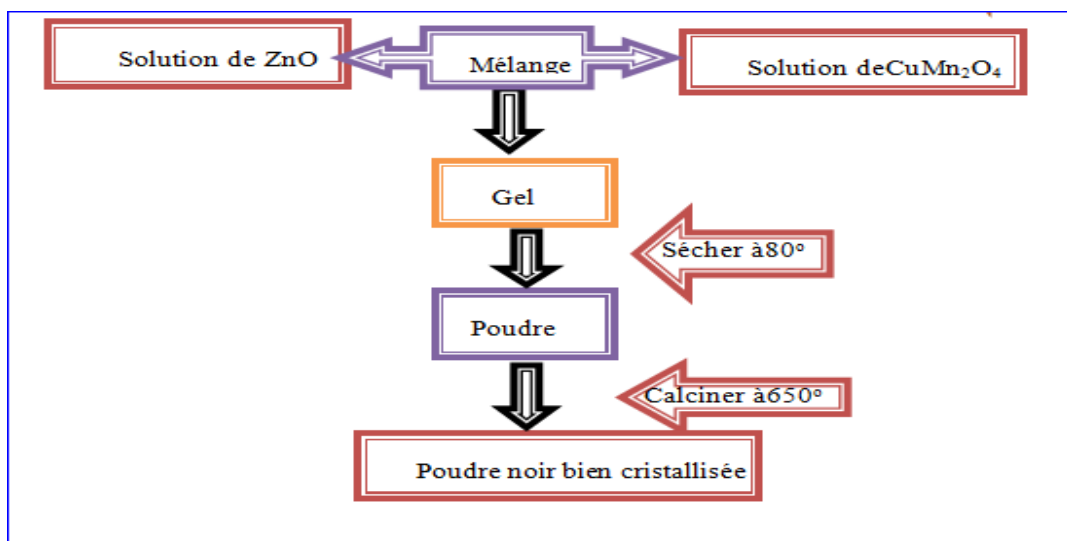


Figure III.7 : Organigramme de préparation de la solution de ZnO/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

### 2.1.2. Méthode Sol-gel

- ✚ Des catalyseurs à base d'oxydes mixtes ont été préparés par un procédé sol-gel d'acide citrique avec des quantités appropriées de nitrates de Cu et Mn en tant que précurseurs.
- ✚ Du nitrate de cuivre et du nitrate de manganèse ont été mélangés dans des rapports molaires appropriés dans un volume approprié d'eau distillée pour obtenir une solution transparente (concentration de 1,0 mol / L en ions métalliques).
- ✚ Ensuite, de l'acide citrique équimolaire aux nitrates métalliques a été ajouté à la solution de nitrate.
- ✚ La solution résultante a été agitée et séchée à 110°C pendant une nuit pour former un gel solide.
- ✚ Ce gel a ensuite été calciné à 500°C pendant 3 heures.
- ✚ Les échantillons obtenus ont été broyés, granulés et tamisés.

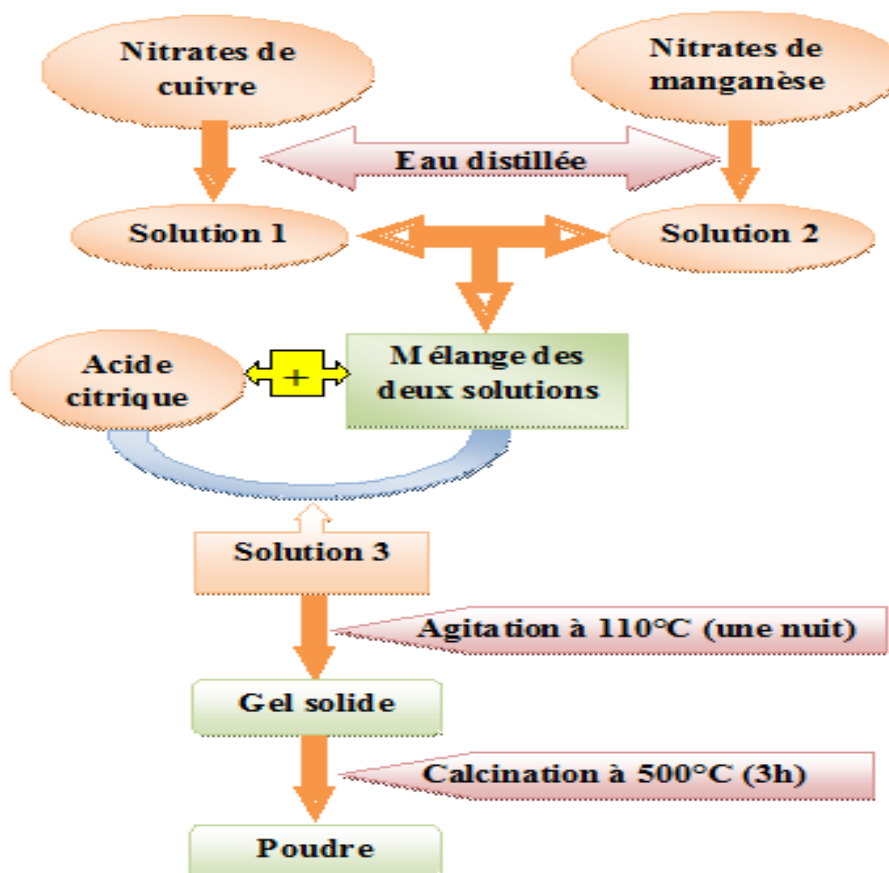


Figure III.8 : Organigramme de préparation de la solution de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

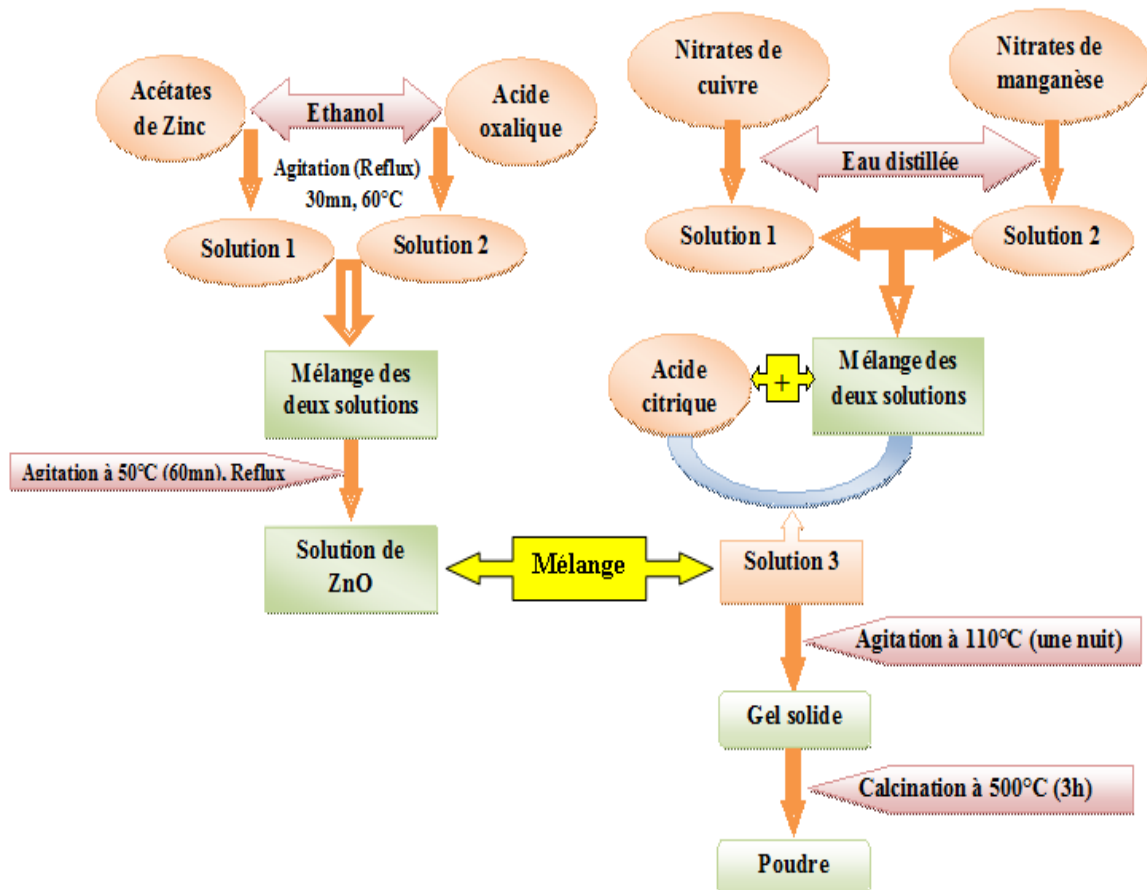


Figure III.9 : Organigramme de préparation de la solution de ZnO/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 3. Résultats de la caractérisation

#### 3.1. Résultats de la caractérisation par IR

La spectroscopie IR a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels des échantillons préparés. La spectroscopie infrarouge (IR) pourrait fournir de nombreuses informations sur la structure moléculaire et la liaison chimique, ce qui permet la caractérisation et l'identification des espèces chimiques. Dans notre travail nous avons utilisé un spectrophotomètre Infrarouge FTIR-8400 de type SGIMADZU, installé au niveau du Laboratoire de Génie Physique.

##### a/ Echantillons élaborés par co-précipitation

Les figures (Figure III.10-14), montrent les spectres FT-IR des échantillons préparés par co-précipitation après calcination. Tous les échantillons présentent des bandes bien définies vers 437 et 520 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées aux vibrations d'étirement de Mn-O et des bandes à 556 et

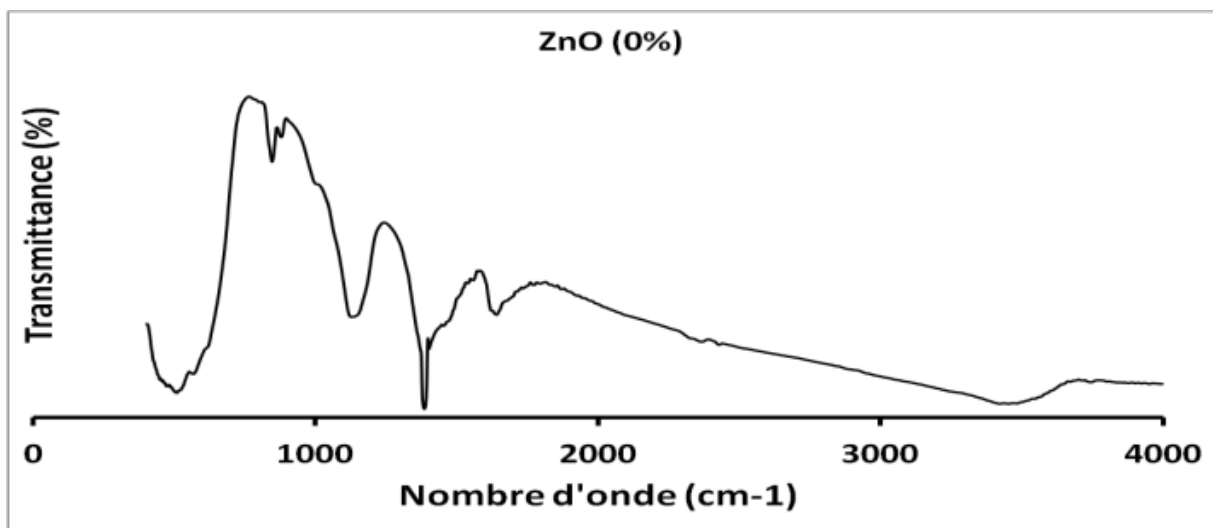
## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

618  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'étirement de Cu-O, associées au spinelle  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  [114]. Tandis que quelques pics intenses d'une semaine à 1103  $\text{cm}^{-1}$  et 658  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration d'étirement  $\text{Mn}^{3+}$  en site octaédrique, et à des unités linéaires de  $\text{CuO}_2^{3-}$ , en conséquence [115].

Une autre vers 3500  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la vibration d'étirement de l'hydroxyle, indiquant qu'il existe une précipitation d'hydroxyde dans les différents échantillons [116].

Les bandes montrées par les échantillons de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  synthétisés avec du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme agent précipitant sont similaires à l'exception du non dopé par ZnO sur lequel on observe la présence de deux bandes supplémentaires à 1460 et 862  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la formation des carbonates. Les bandes à 1080  $\text{cm}^{-1}$  et 1600  $\text{cm}^{-1}$  sont associées à la présence d'humidité absorbée sur les échantillons de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  [117].

La bande d'intensité un peu faible est présente dans certains échantillons et non pas dans la totalité à 2340  $\text{cm}^{-1}$  correspond au  $\text{CO}_2$  présents dans l'atmosphère.



**Figure III.10 :** Spectre IR de ZnO (0%)/ $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  élaborés par co-précipitation

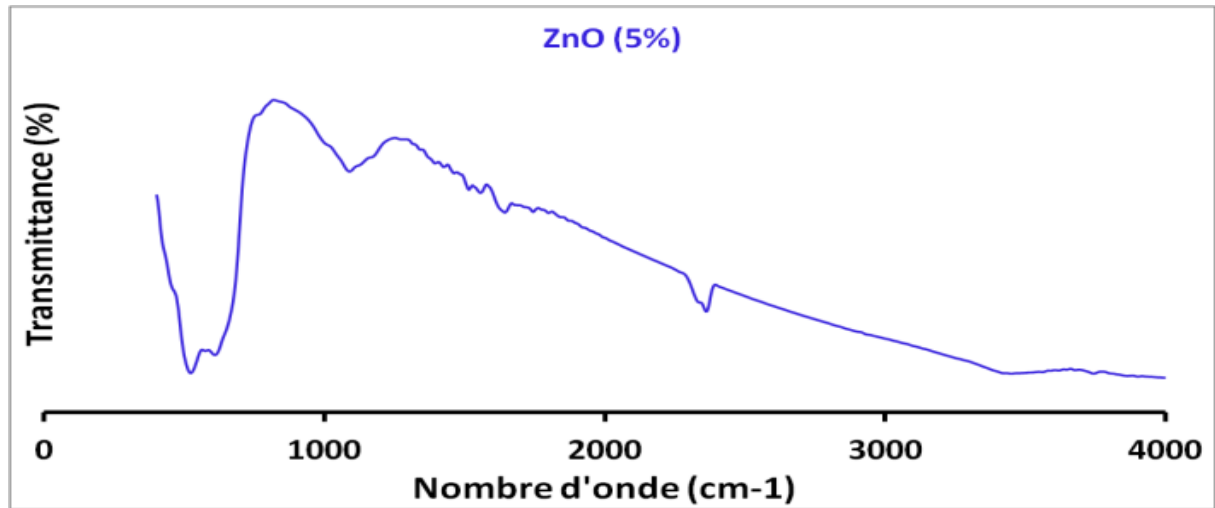


Figure III.11 : Spectre IR de ZnO (5%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par co-précipitation

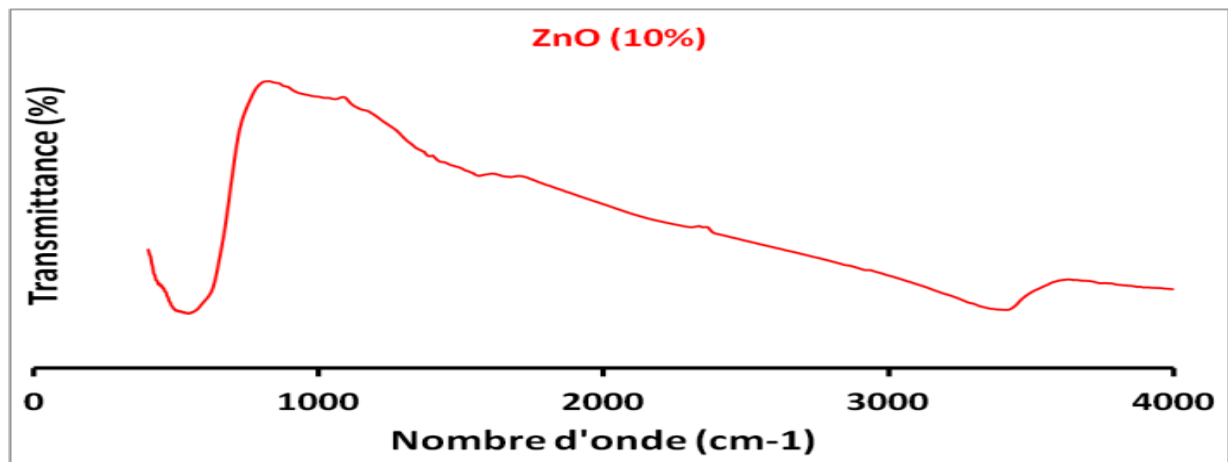


Figure III.12: Spectre IR de ZnO (10%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par co-précipitation

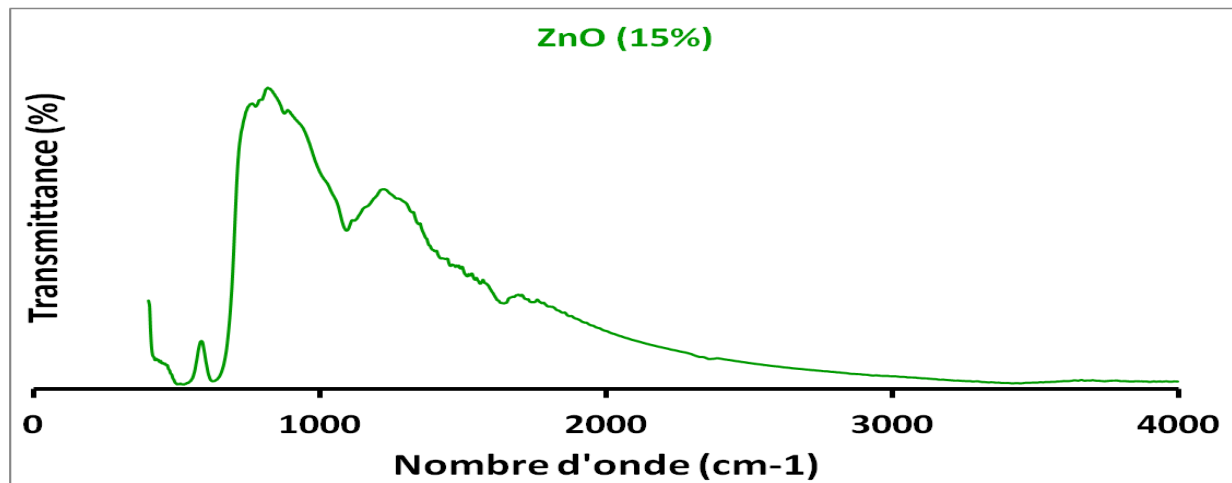


Figure III.13: Spectre IR de ZnO (15%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par co-précipitation

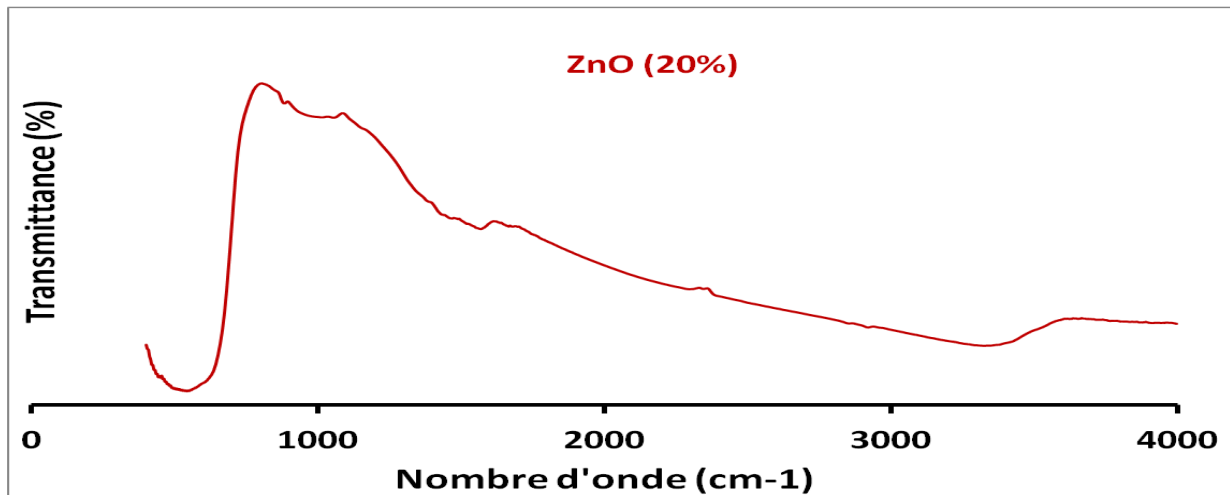


Figure III.14 : Spectre IR de ZnO (20%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par co-précipitation

#### b/ Echantillons élaborés par sol-gel

Les spectres IR des échantillons préparés par sol-gel sont présentés sur les figures (Figure III.15-19). On remarque qu'ils sont presque identiques à ceux des échantillons préparés par la première méthode à l'exception de la disparition du pic caractéristique des carbonates.

En conséquence, les résultats FT-IR confirmant davantage la formation de Mn<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

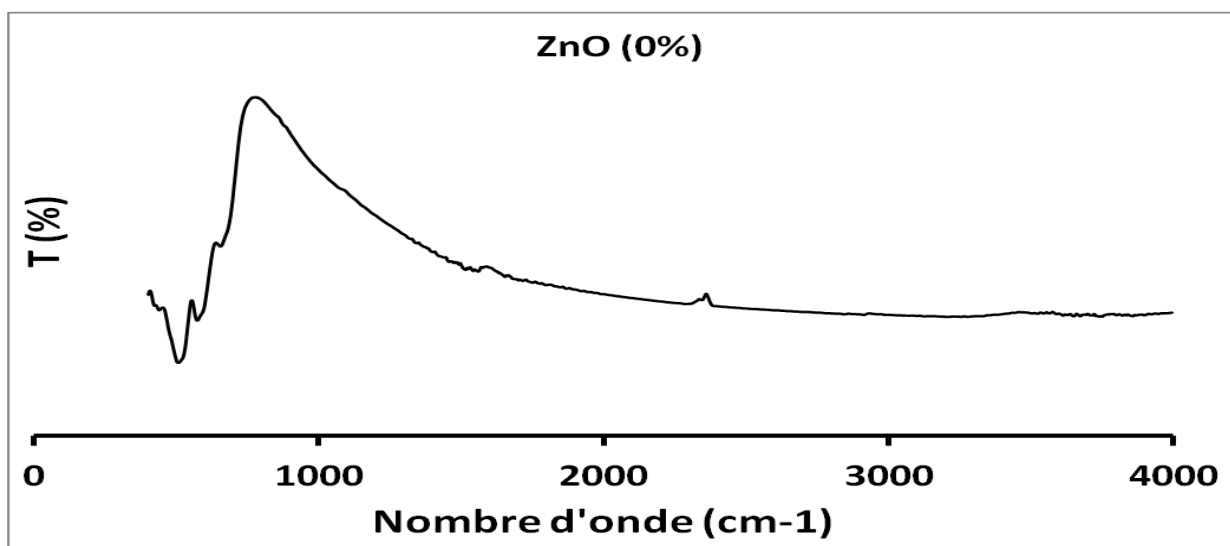


Figure III.15: Spectre IR de ZnO (0%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol-gel

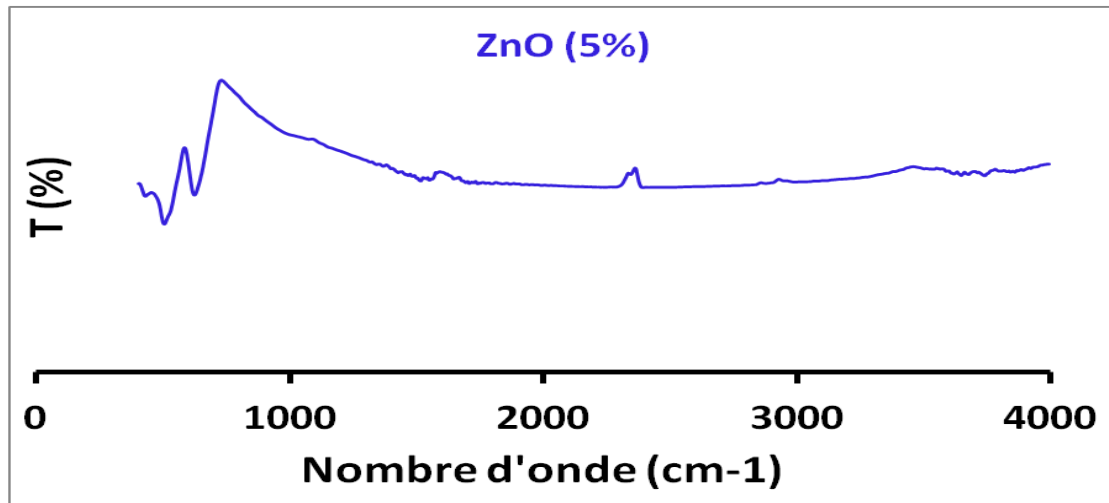


Figure III.16: Spectre IR de ZnO (5%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol-gel

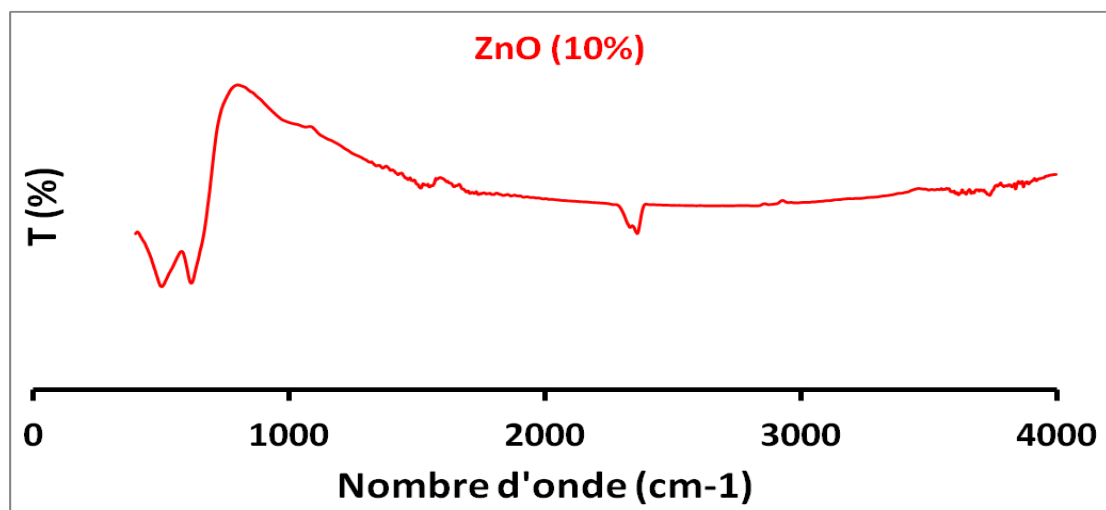


Figure III.17: Spectre IR de ZnO (10%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol-gel

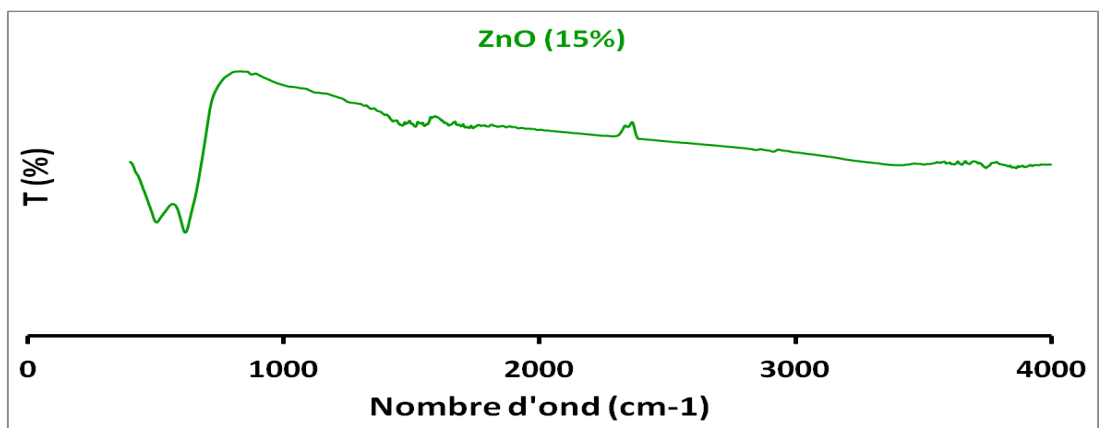


Figure III.18 : Spectre IR de ZnO (15%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol-gel



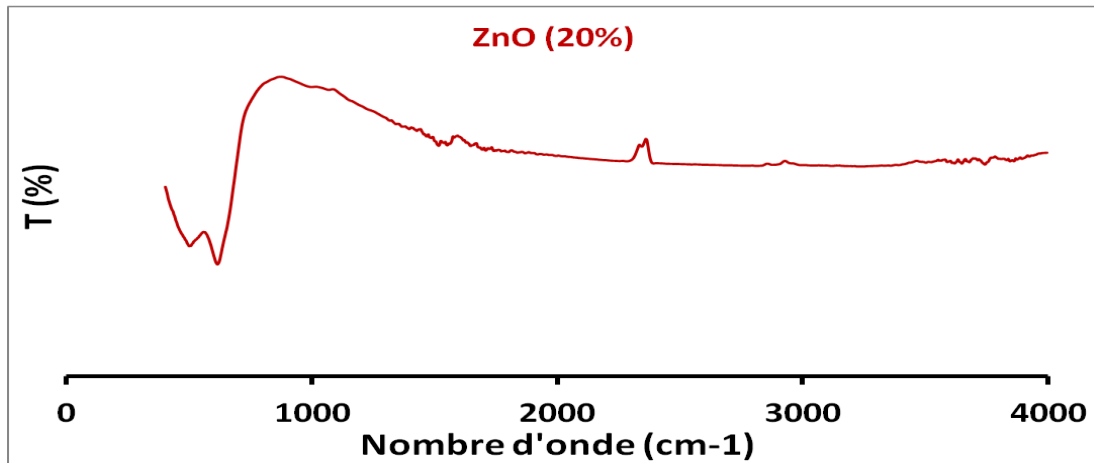


Figure III.19: Spectre IR de ZnO (20%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol-gel

### 3.2. Résultats de la caractérisation par DRX

Généralement, les oxydes de cuivre et de manganèse cristallisent selon les deux structures cristallines typiques: CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cubique avec structure en spinelle. Leurs performances physicochimiques dépendent fortement des conditions de synthèse, qui sont très sensibles à la composition, aux paramètres structuraux et à l'état d'oxydation des cations (Cu, Mn)[118]. Bien que quelques équipes de chercheurs aient déjà décrit quelques propriétés de ces composés, la difficulté de préparation en phase unique de certains d'entre eux, et la grande sensibilité des propriétés aux traitements thermiques ont rendu nécessaire une définition précise de ces différents manganites.

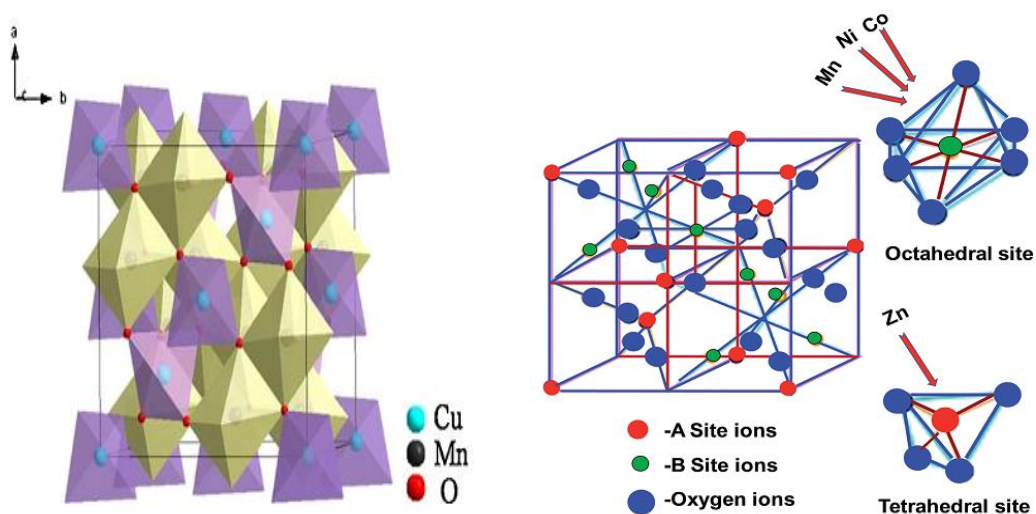


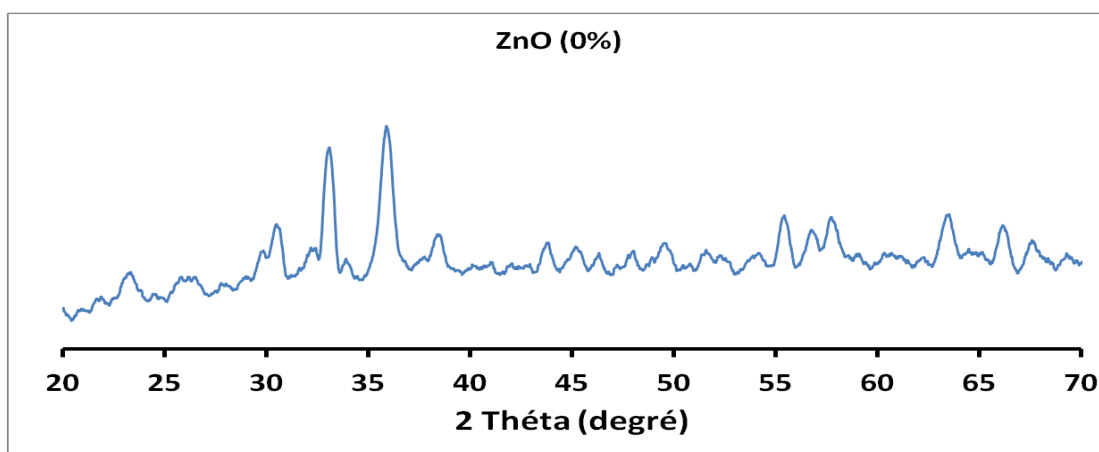
Figure III.20 : Structure cristalline de CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

L'identification des phases cristallines des différents échantillons constituant les poudres des oxydes  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnO}/\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (à 5, 10, 15 et 20%) élaborées par les deux méthodes (co-précipitation et sol-gel) par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée au niveau du Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation  $\text{Cu.K}_\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) à une vitesse de balayage de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ , alors que les spectres obtenus ont été identifiés par comparaison à la fiche JCPD correspondantes.

### a/ Echantillons préparés par co-précipitation

Toutes les raies observées sur les diffractogrammes des échantillons préparés par co-précipitation et qui sont présentés sur les figures (Figure III.21-25), correspondent aux plans (220), (311), (400), (422), (511) et (440) peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , caractéristique du groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  et ayant un paramètre de maille  $a=8,10440\text{\AA}$ , avec une orientation préférentielle selon (311). En plus des réflexions ainsi enregistrées, nous avons observé la présence d'autres pics plus ou moins intenses caractérisant certaines impuretés comme les autres phases de l'oxyde de manganèse qui se forment en parallèle. Il faut noter aussi la régression de la cristallinité des matériaux traduite par la diminution de l'intensité des pics avec l'incorporation de l'oxyde de zinc.



**Figure III.21:** Spectre DRX de  $\text{ZnO (0\%)/CuMn}_2\text{O}_4$  élaborés par co-précipitation

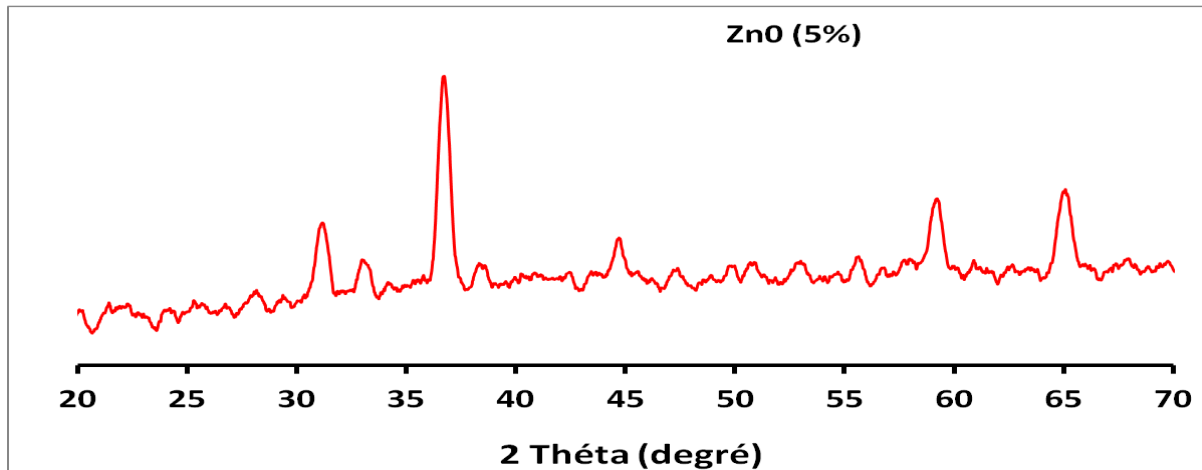


Figure III.22 : Spectre DRX de ZnO (5%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par co-précipitation

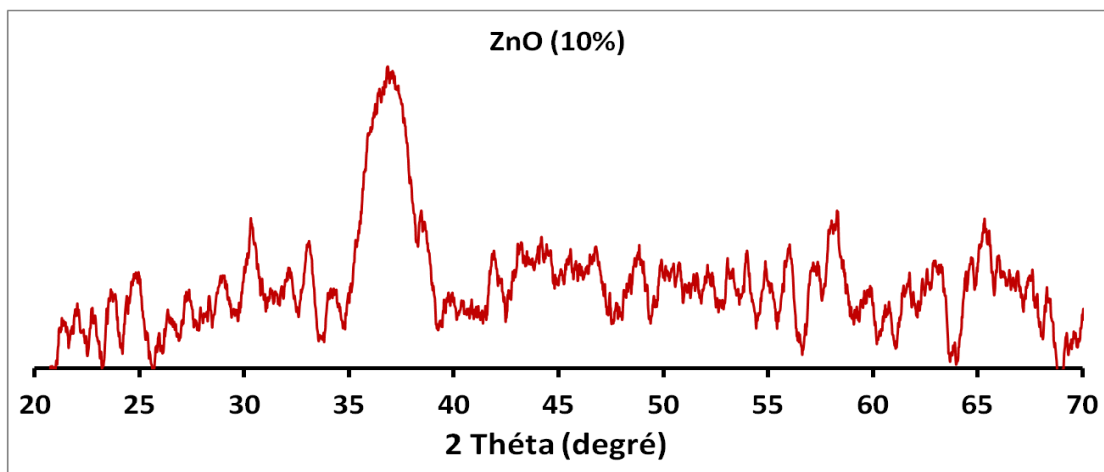


Figure III.23 : Spectre DRX de ZnO (10%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par co-précipitation

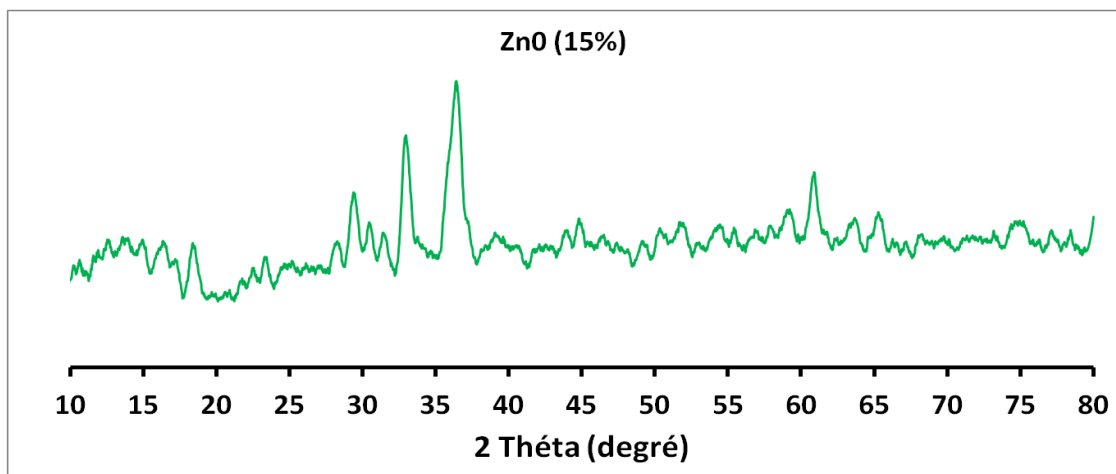
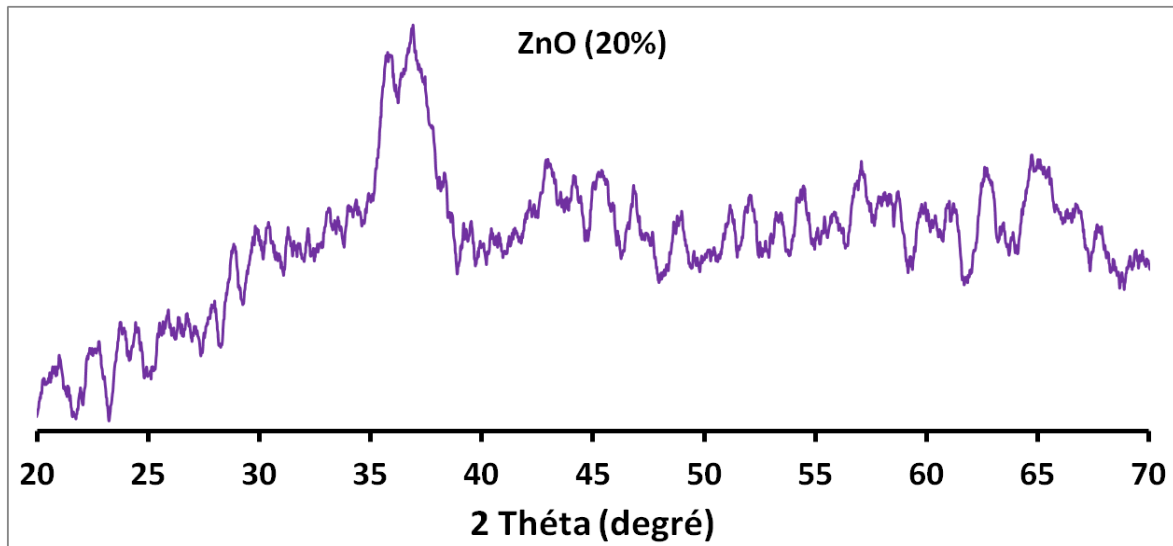


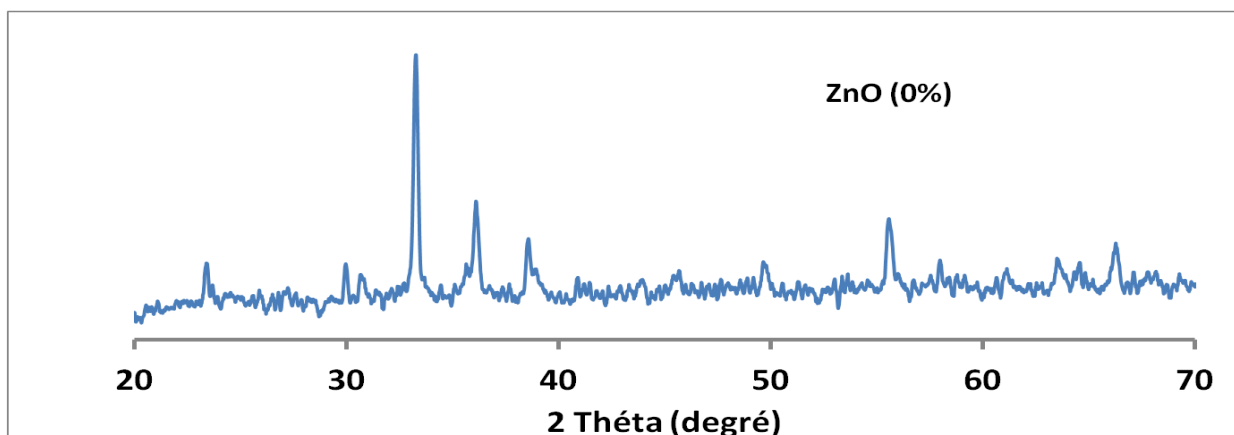
Figure III.24 : Spectre DRX de ZnO (15%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par co-précipitation



**Figure III.25:** Spectre DRX de ZnO (20%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par co-précipitation

#### b/ Echantillons préparés par sol gel

De même les spectres de diffraction des échantillons élaborés par procédé sol-gel sont illustrés par les figures (Figure III.26-30). A l'inverse des précédents, les diffractogrammes sont bien illustratifs. L'intensité des pics et leur bon positionnement indiquent la bonne cristallinité et l'excellente pureté des échantillons. Cette intensité commence à diminuer avec l'incorporation de ZnO dans le mélange laissant la place à l'apparition de nouvelles structures avec la formation de nouveaux oxydes



**Figure III.26 :** Spectre DRX de ZnO (0%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol gel

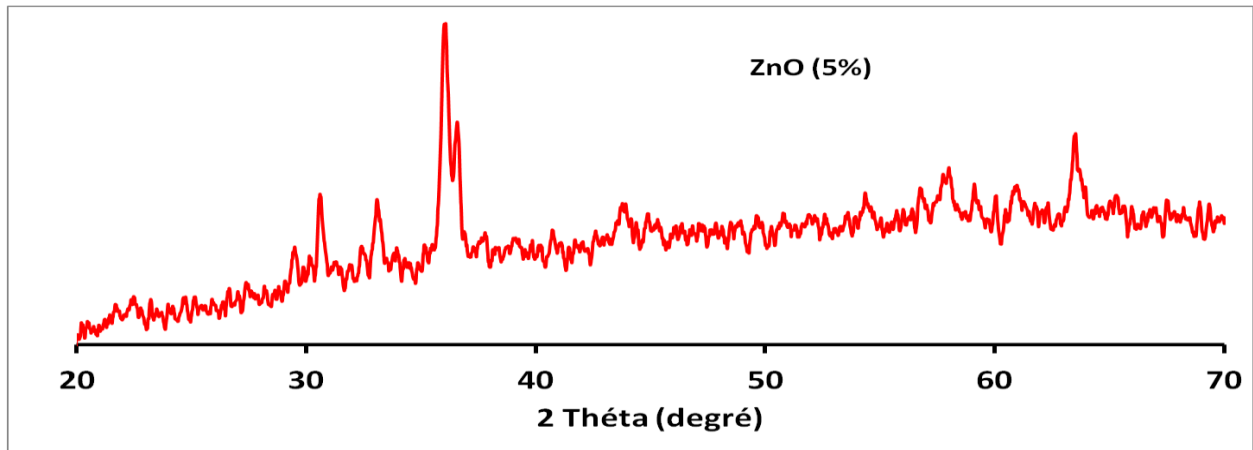


Figure III.27: Spectre DRX de ZnO (5%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol gel

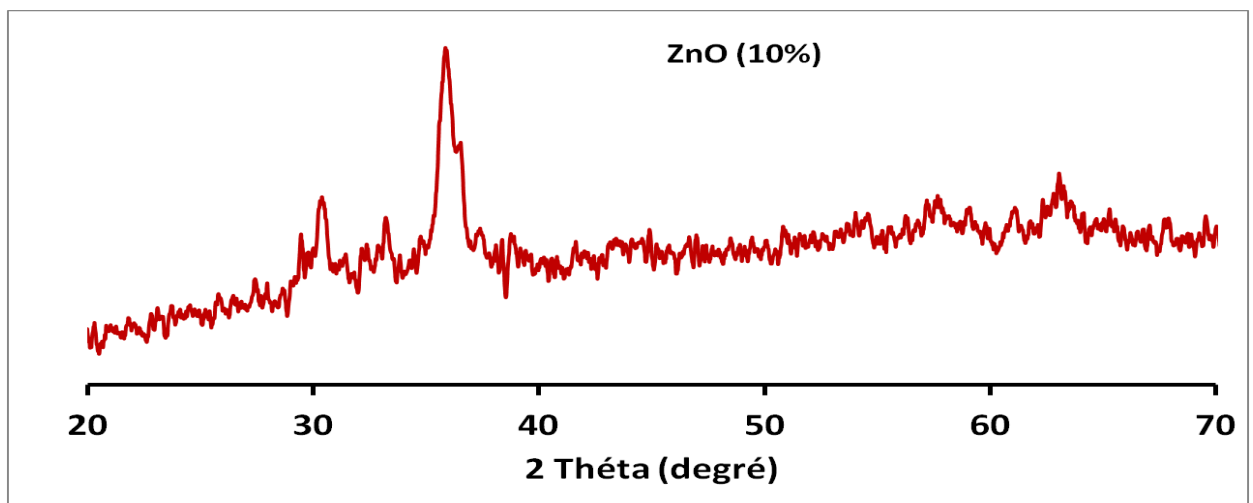


Figure III.28: Spectre DRX de ZnO (10%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol gel

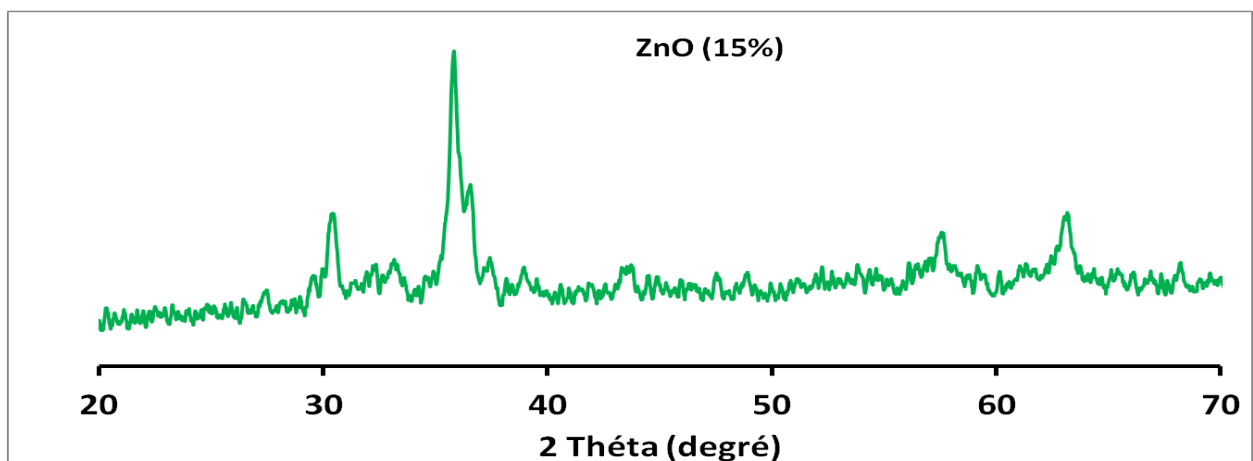


Figure III.29: Spectre DRX de ZnO (15%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol gel

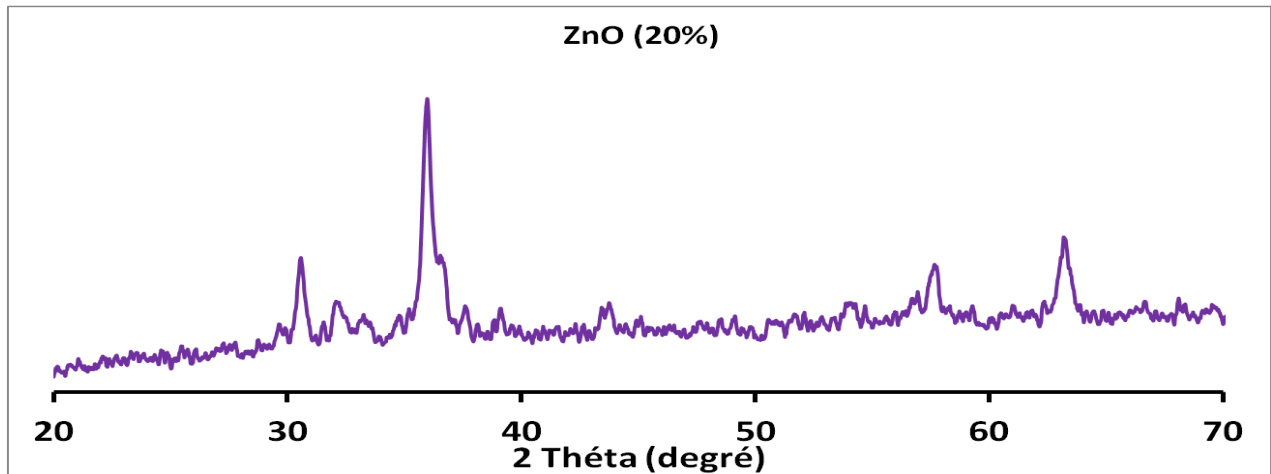


Figure III.30: Spectre DRX de ZnO (20%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol gel

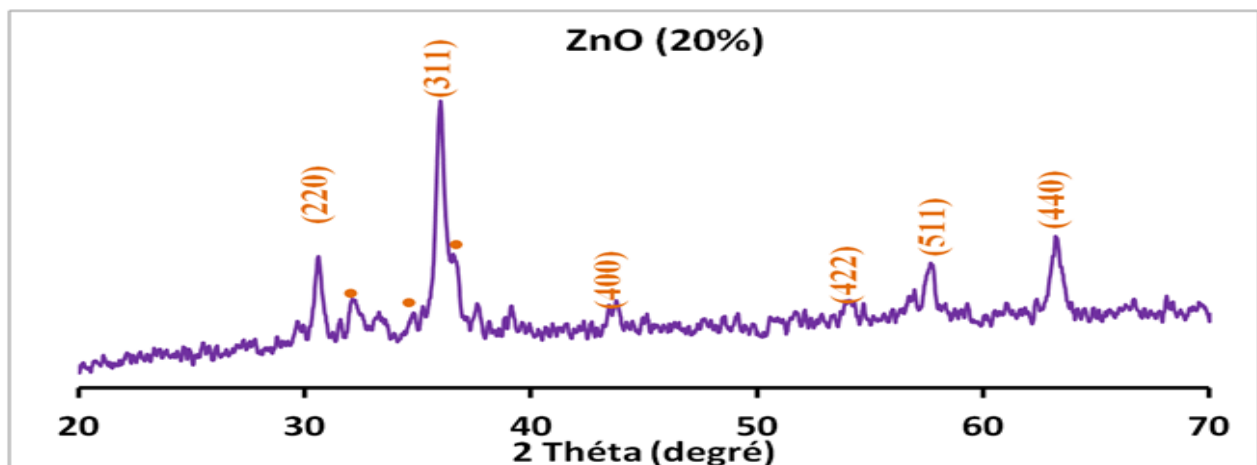


Figure III.31: Spectre DRX de ZnO (20%)/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborés par sol gel

#### 4. Evaluation de l'activité photocatalytique

##### 4.1. Matériels et méthodes analytiques

###### a/ Description du réacteur photocatalytique

- Le dispositif utilisé dans cette étude est représenté sur la Figure III.32. Il est constitué d'une lampe placée au centre est entourée d'un ensemble de tubes contenant les solutions colorées ainsi qu'une quantité prédéfinie du photocatalyseur.
- L'ensemble lampe + tubes est placé dans un cristalliseur rempli d'eau pour le refroidissement durant le temps d'illumination.
- L'agitation des mélanges est assurée par un agitateur magnétique.



Figure III.32 : Montage du dispositif de dégradation

### b/ Mécanisme de dégradation

Le mécanisme d'excitation lumineuse des matériaux semi-conducteurs, la formation des espèces actives et la dégradation des molécules organiques sur la surface aboutissant à la minéralisation et la formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont présentés sur la figure III.33.

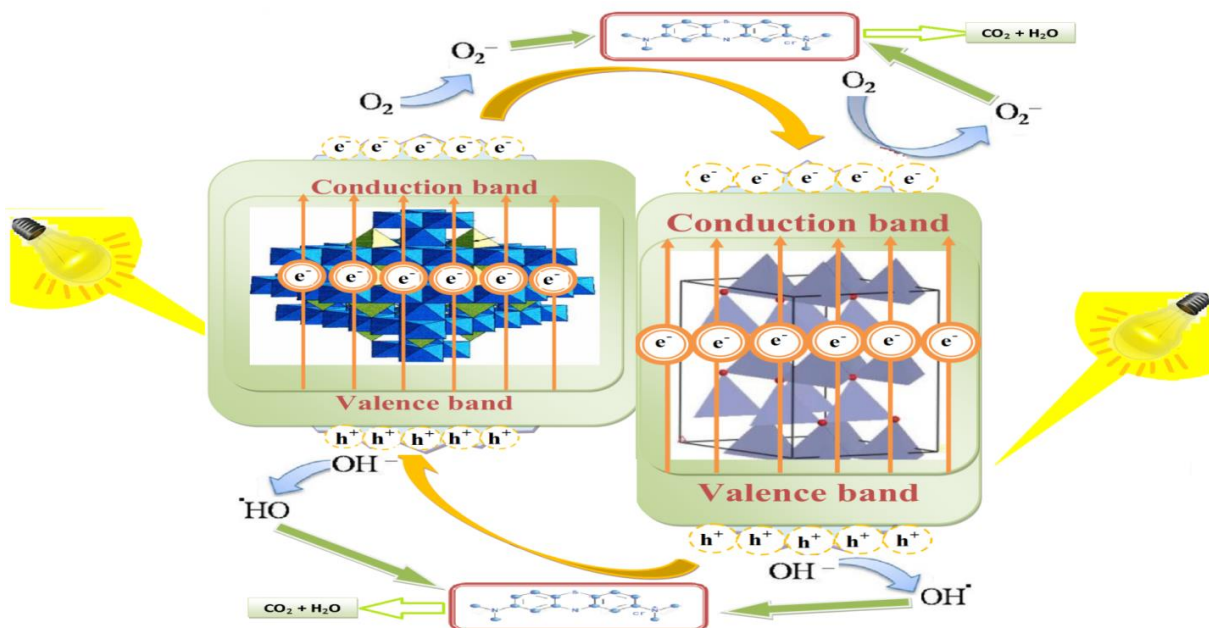


Figure III.33 : Mécanisme de dégradation photocatalytique

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

### c/ Les colorants utilisés

Le choix des colorants étudiés répond aux critères suivants :

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau.
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV/Visible.
- ✓ Modèle de structure: cationique.
- ✓ Tension de vapeur: faible
- ✓ Dégradation du cristal violet

#### 4.2 Préparation des solutions

Les solutions mères en Bleu de méthylène et Cristal violet ont été préparées par dissolution respective de (0,001g) et (0,003g) de leur sel dans l'eau distillée à l'obscurité et sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

##### 4.2.1. Cristal violet

**Définition :** Le violet de gentiane (parfois appelé violet de cristal) est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle". Il est notamment employé comme outil. Le violet de gentiane possède également de grandes vertus antiseptiques : il permet en particulier de traiter le muguet buccal (maladie parasitaire due à un champignon *Candida*) du nourrisson.

**Formule moléculaire brute :**  $C_{26}H_{29}N_3O_2$

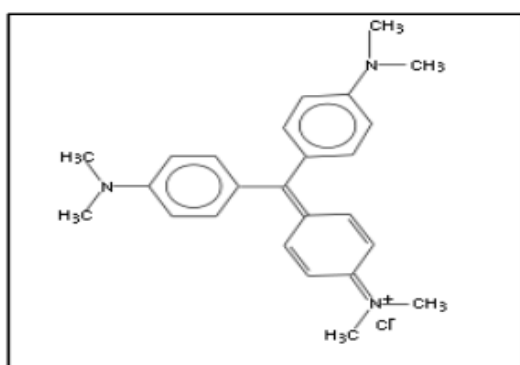


Figure III.34: Structure chimique du VG



Figure III.35: VG en solution aqueuse



## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

### Propriétés du VG

|  |  |
|--|--|
| Nom chimique                             | Chlorure de 4-[4,4-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène diméthylammonium |
| Nombre de C.A.S                          | 548-62-9   |
| Index de couleur : C.I.                  | 42555  |
| Synonyme                                 | Basic violet 3, le violet de méthyle 10B   |
| Formule chimique                         | C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>   |
| Poids moléculaire (g/mol <sup>-1</sup> ) | 407,979  |
| $\lambda_{\max}(\text{nm})$              | 592  |

Tableau III.1 : propriétés physico-chimie de VG

**Spectre d'absorption :** Le spectre UV/Visible du cristal violet (violet de gentiane) à pH neutre ~ 6,8 et en milieu dilué est constitué de trois bandes (**figure III.36**) localisées respectivement à 248, 304 et 592 nm.

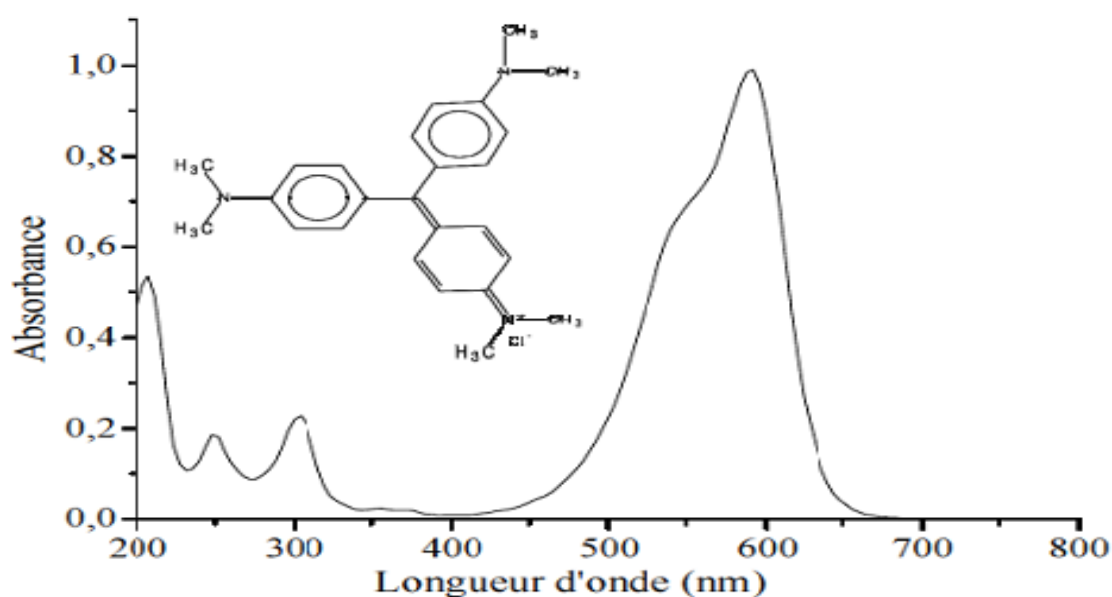


Figure III.36: Spectre UV/V Visible du Cristal violet (pH~6,8)

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

---

**Synthèse :** Le cristal violet  $C_{25}H_{30}N_3Cl$  est synthétisé à partir de diméthylaniline  $C_8H_{11}N$  et de tétrachlorure de carbone  $CCl_4$ . Il se forme également du chlorure d'hydrogène  $HCl$ .



- Le cristal violet peut être utilisé comme indicateur coloré acido-basique.

### La toxicité de violet de gentiane

#### 1- Effets dangereux pour la santé [119]

- Par inhalation de la poussière: Irritation des muqueuses, difficultés respiratoires
- Par ingestion: nausées, vomissements, troubles intestinaux, maux de tête, vertige, troubles gastro-intestinaux.
- Peut entraîner des effets irréversibles sur les yeux, tels que des lésions des tissus oculaires ou une dégradation grave de la vue.(destruction de la cornée, une opacité persistante de la cornée, une inflammation de l'iritis).
- Effet cancérigène suspecté pour l'être humain.
- Il contient : de l'éthanol : très inflammable; du violet de gentiane : toxique et irritant du phénol : très toxique et corrosif, il est rapidement absorbé par la peau.
- L'agent réactif est facile à utiliser, mais il est TRES TOXIQUE en cas d'ingestion ou d'absorption par la peau. Il convient donc de prendre le plus grand soin lors de son utilisation et de porter les vêtements protecteurs appropriés. Ce produit ne peut en aucun cas être utilisé en grandes quantités.

#### 2-Effets dangereux pour l'environnement

- Dangereux pour l'environnement (Toxicité chronique pour le milieu aquatique) [120]
- Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux.

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

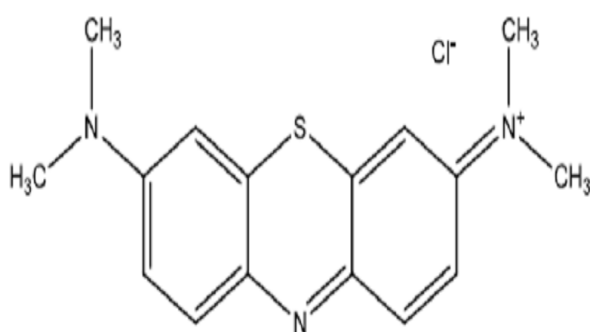
■ Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

**Conservation et stabilité:** Stocké à une température comprise entre 15 et 30°C, et protégés de la lumière, ce réactif reste stable jusqu'à la date de péremption indiquée sur l'étiquette. Les emballages doivent toujours rester bien fermés. Avec le temps, un léger précipité peut apparaître dans le réactif, qui n'affecte en rien la fonctionnalité du produit.

### 4.2.2. Bleu de méthylène

**Définition :** Le bleu de méthylène colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium, est soluble dans l'eau (50 g L<sup>-1</sup>) et moins soluble dans l'alcool (10 g L<sup>-1</sup>). Sa formule chimique est C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S, une masse molaire de 319,852 g mol<sup>-1</sup>, se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé est un dérivé azoté (**Figure III.37**).

### Structure chimique et couleur du BM



**Figure III.38:** Structure chimique du BM



**Figure III.37:** BM en solution aqueuse

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

### Propriétés du BM

| Nom usuel                          | Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium |
|------------------------------------|---|
| Formule moléculaire                | $C_{16}H_{18}N_3ClS$                              |
| Masse molaire (g/mol)              | 319,85  |
| Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C | 40  |
| Point de fusion (°C)               | 180   |
| pH                                 | 5.9   |
| $\lambda_{max}$ (nm)               | 665   |

Tableau III.2: propriétés physico- chimie de BM

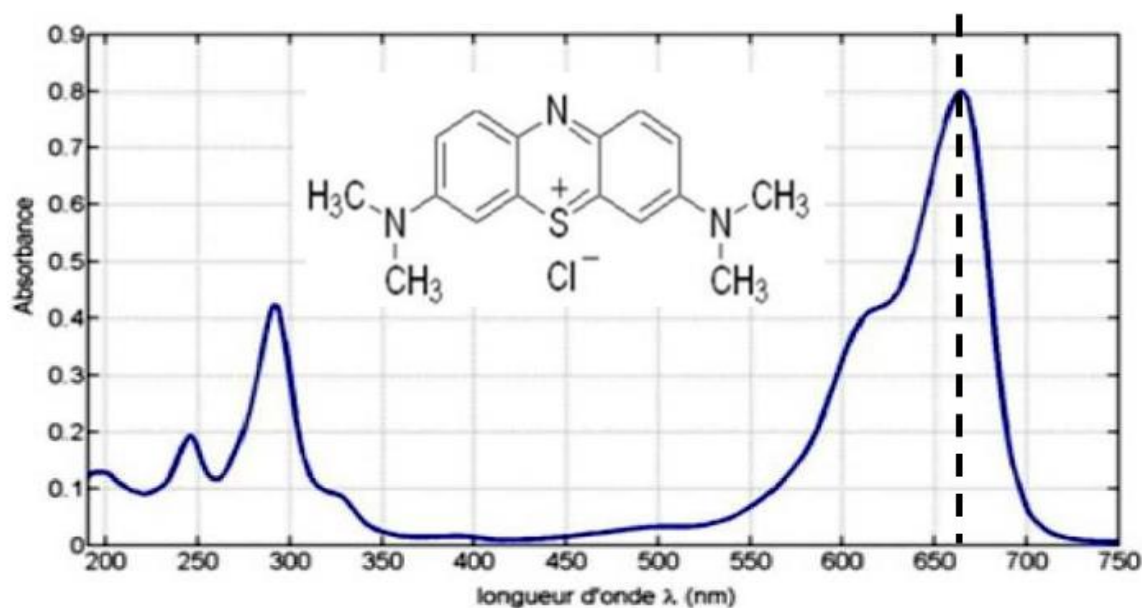


Figure III.39: Spectre UV/V Visible du bleu de méthylène (pH~ 6,8)

### 5. Résultats de la dégradation

La mise en évidence de l'activité photocatalytique des poudres d'oxydes sur les deux colorants a été réalisée grâce à l'analyse des solutions aqueuses avant et après expérimentations à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

---

### 5.1 La spectrophotométrie UV/Visible

Dans tous les essais de dégradation des deux colorants par photocatalyse, l'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions des colorants, à différentes concentrations et différents temps de réaction, ont été suivies par spectrophotométrie UV/Visible. Le spectrophotomètre utilisé est de type Shimadzu 1650 UV-Visible.



Figure III.40: spectrophotométrie UV/Visible type SGIMADZU.

### 5.1. Résultats de la dégradation du cristal violet

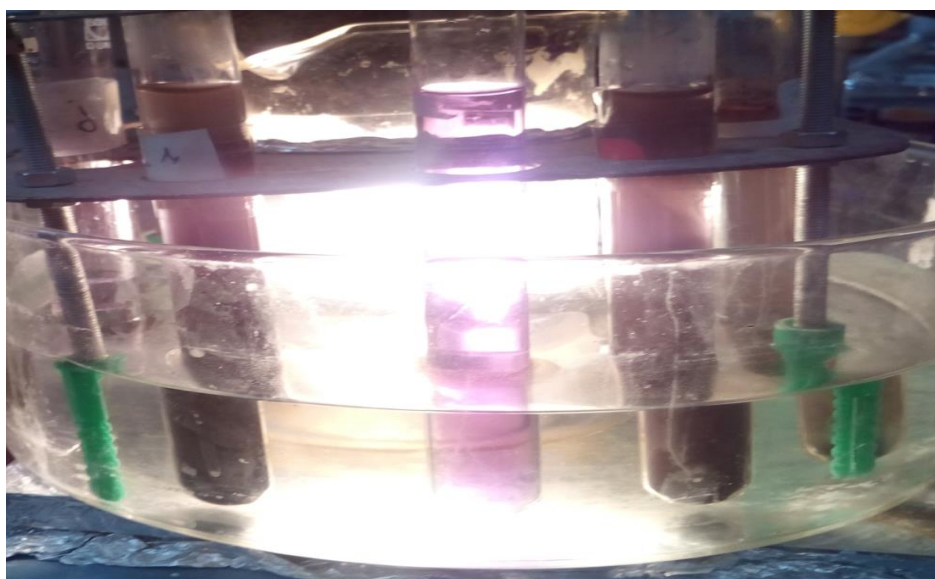


Figure III.41 : Essais de dégradation du violet de gentiane

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

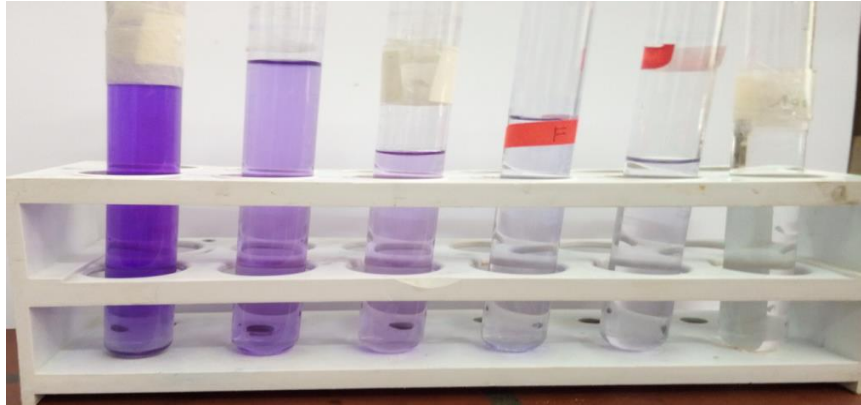


Figure III.42 : Evolution de la décoloration en fonction du temps (VG)

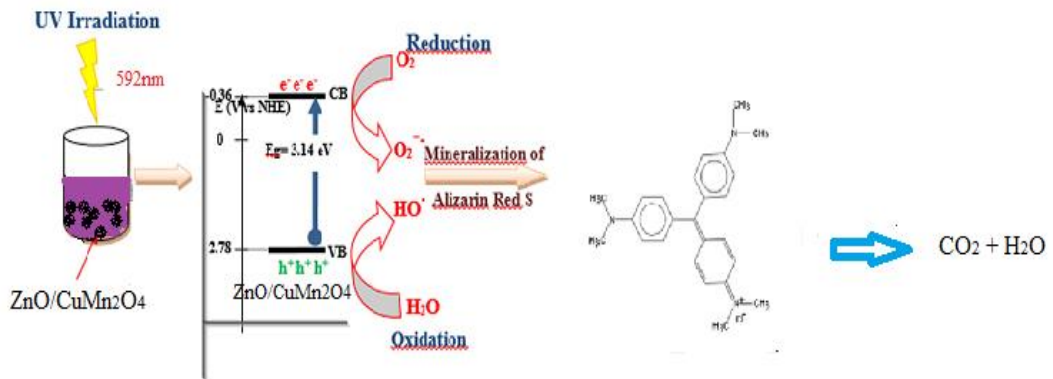


Figure III.43 : mécanisme de dégradation du Violet de gentiane

5.1.1. Photocatalyseur préparés par Co-précipitation

a/ Effet de la concentration initiale

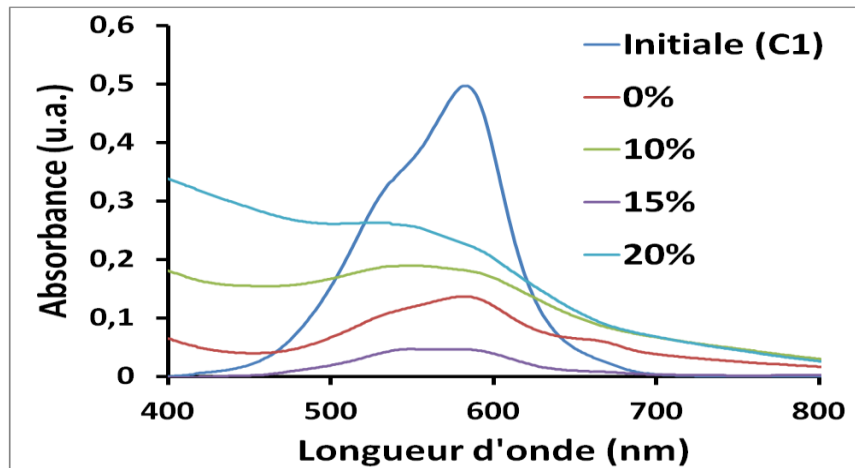


Figure III.44 : Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1 [VG]=2,5ml

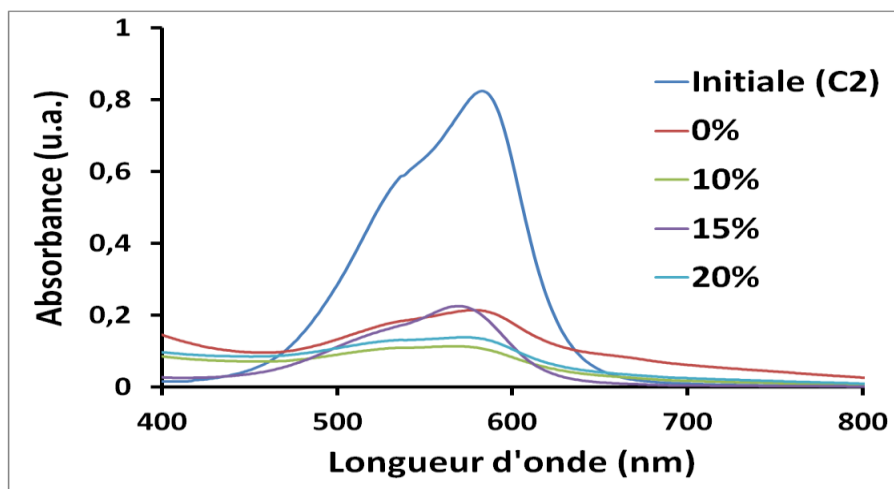


Figure III.45: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1 [VG]=5ml

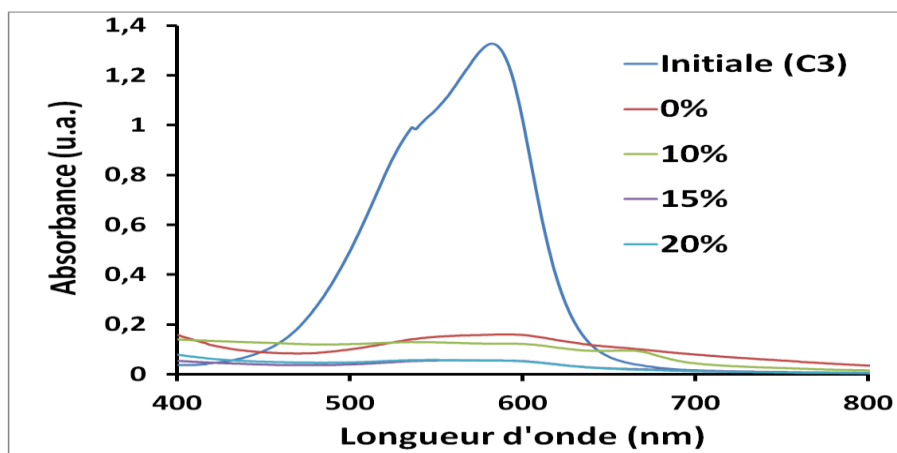


Figure III.46: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1 [VG]=7,5ml

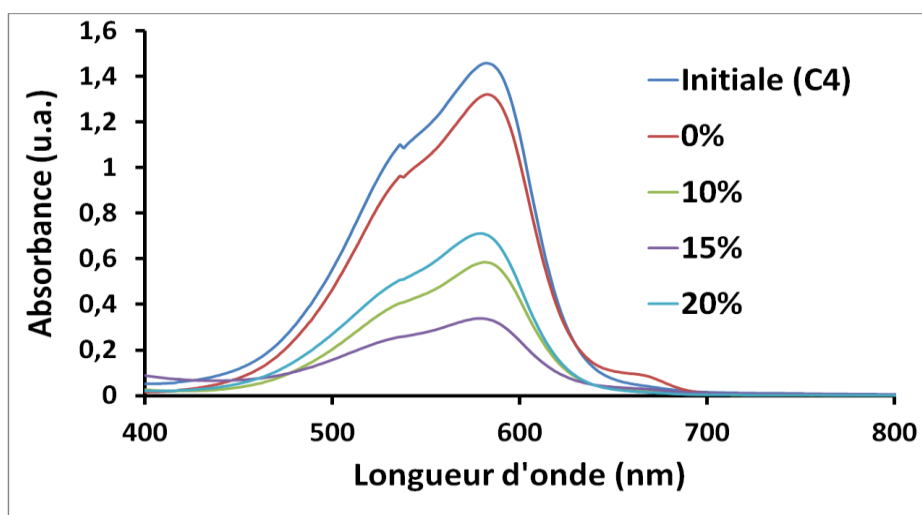


Figure III.47: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1 [VG]=10ml



b/ Etude cinétique

Conditions : Taux de dopage 10%

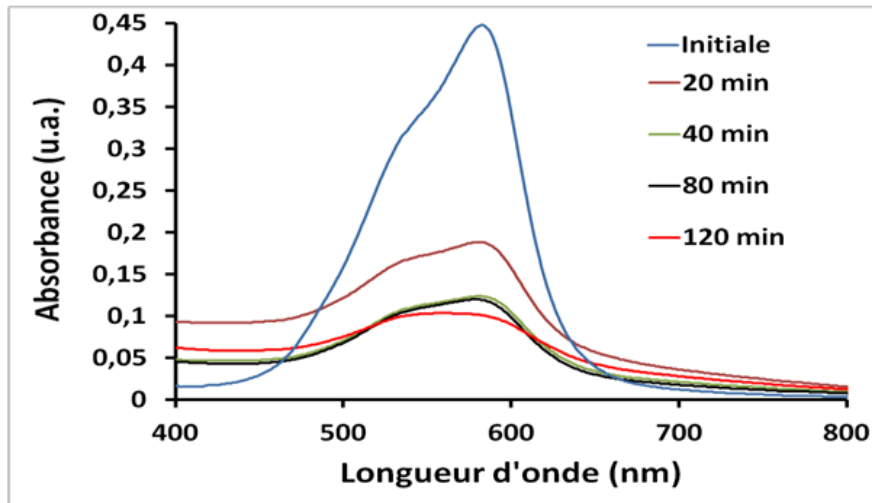


Figure III.48: Etude cinétique de la dégradation photocatalytique (dopé 10% 1)

5.1.2. Photocatalyseur préparés par sol gel

a/ Effet de la concentration initiale

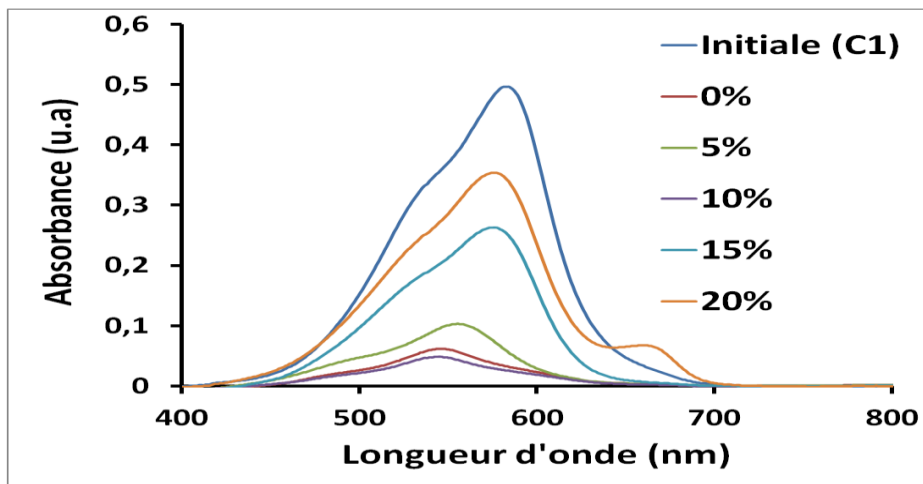


Figure III.49: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2 [VG]=2.5ml

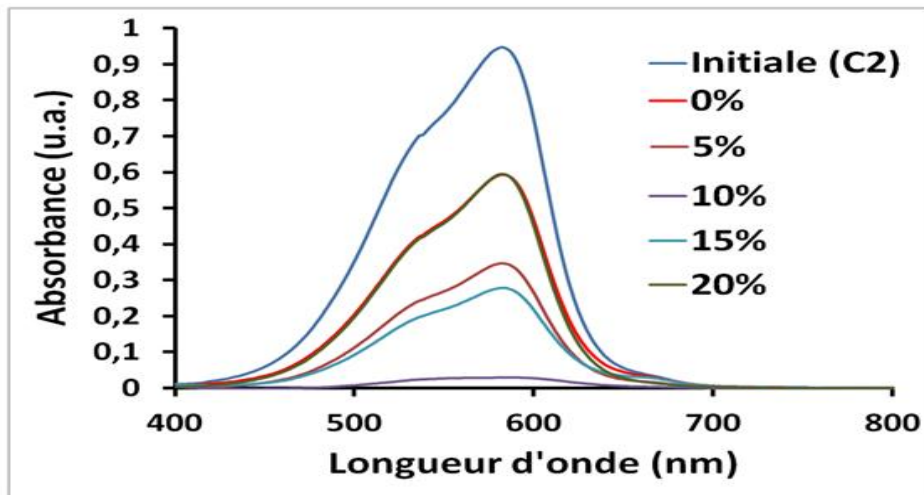


Figure III.50: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2 [VG]=5ml

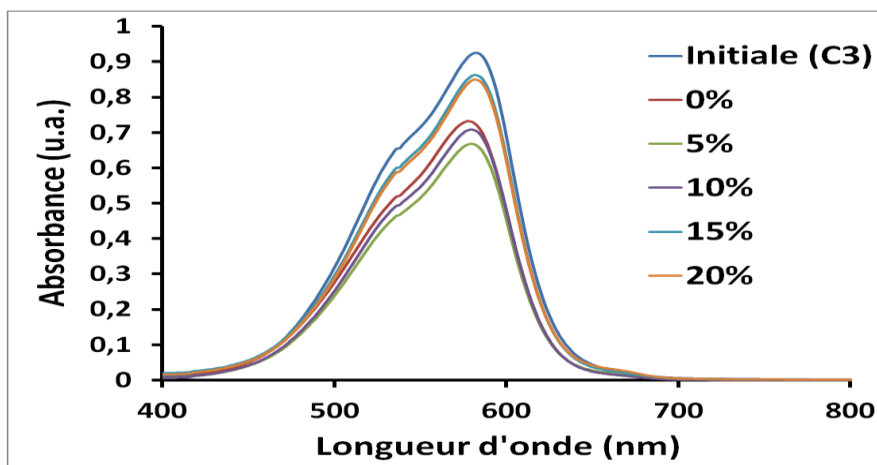


Figure III.51: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2 [VG]=7,5ml

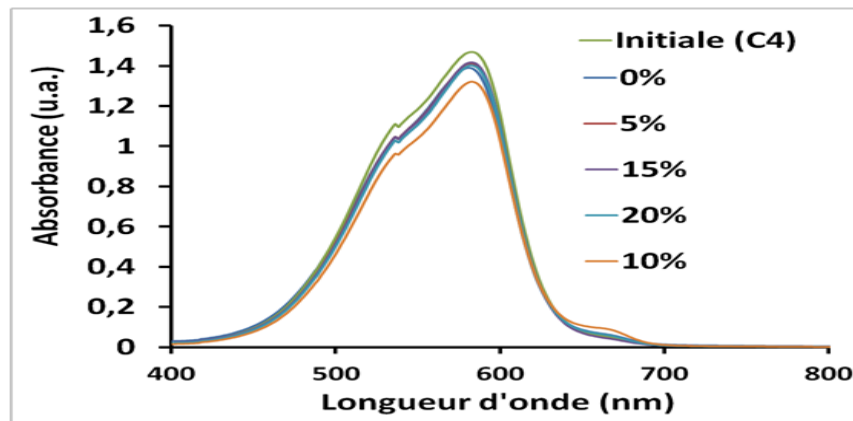


Figure III.52: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2 [VG]=10ml

#### b/ Etude cinétique

Conditions : Taux de dopage 10%

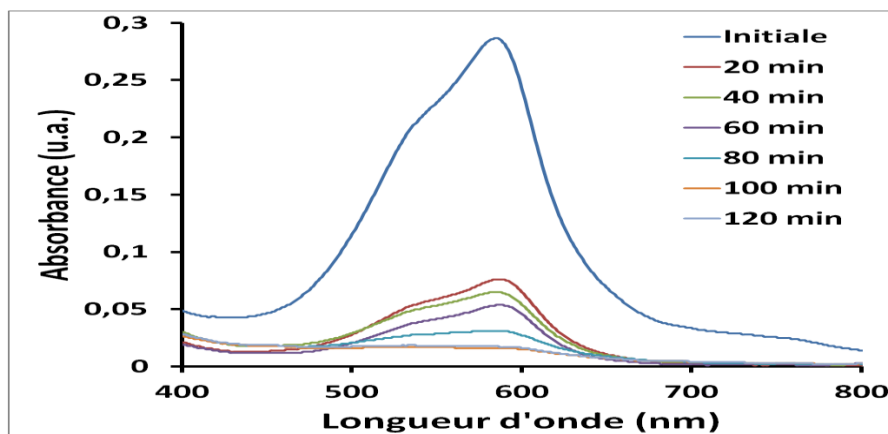


Figure III.53: Etude cinétique de la dégradation photocatalytique (dopé 10% 2)

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

### Mécanisme de dégradation du cristal violet

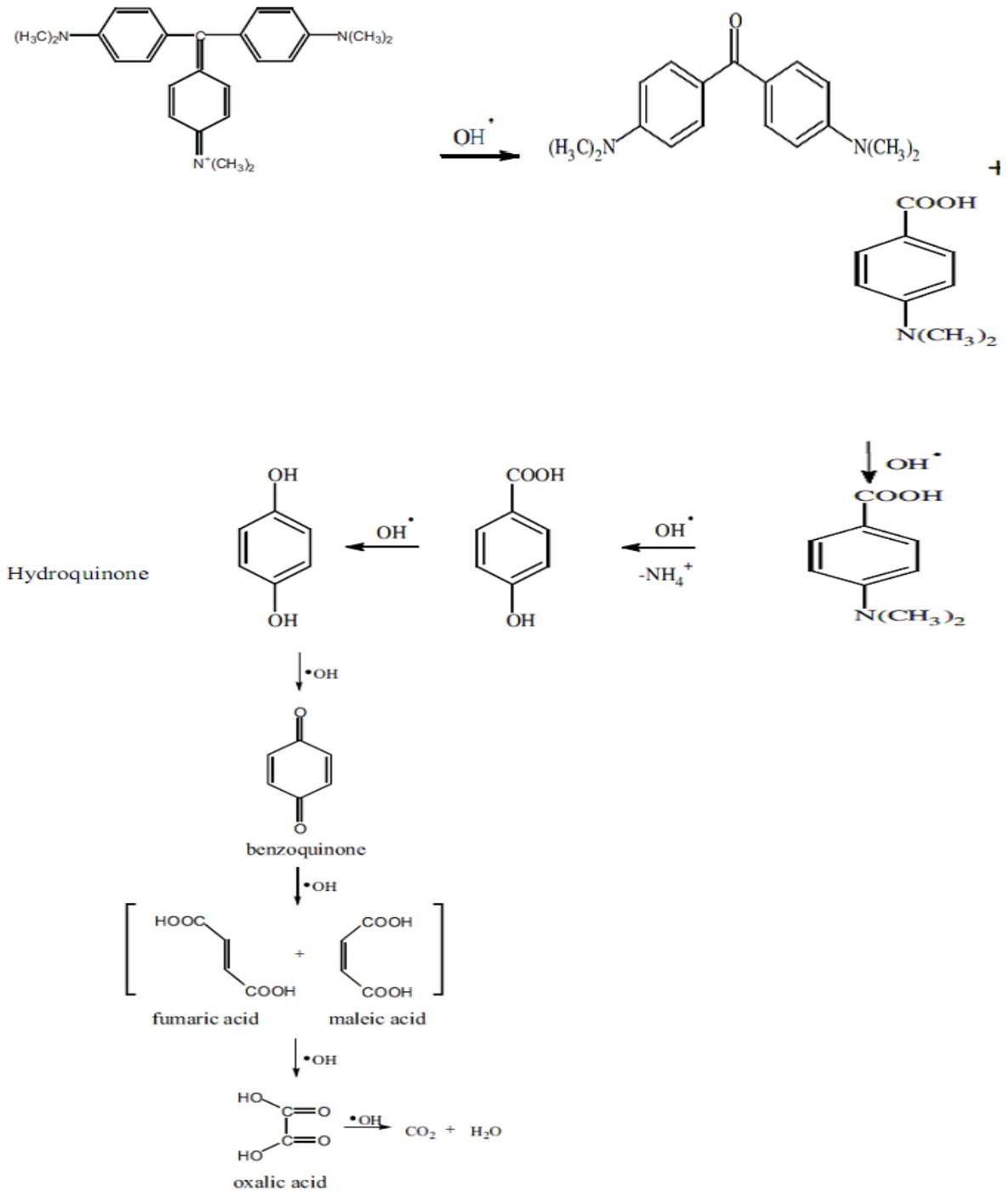


Figure III.54: Mécanisme de dégradation du Cristal violet proposé par (E. Hmani et al, 2012)

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

L'opération de dégradation de Cristal violet est efficace pour l'élimination de grandes et de petites concentrations. Selon la littérature, cette dégradation s'arrête au stade des acides carboxyliques, dans tous les cas le rendement est supérieur à 80%.

Les résultats de l'étude cinétique montre qu'une dégradation totale à été obtenu après 120 min de réaction.

Les matériaux synthétisés par co-précipitation demeurent beaucoup plus performants que ceux élaborés par sol-gel.

A la lumière des résultats, l'incorporation de l'oxyde de zinc a sans doute amélioré l'activité photocatalytique de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  et plus particulièrement ceux dont le taux d'incorporation de ZnO est de 10 et 15 pour cent.

### 5.2. Résultats de la dégradation du bleu de méthylène



Figure III.55 : Essais de dégradation du BM

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

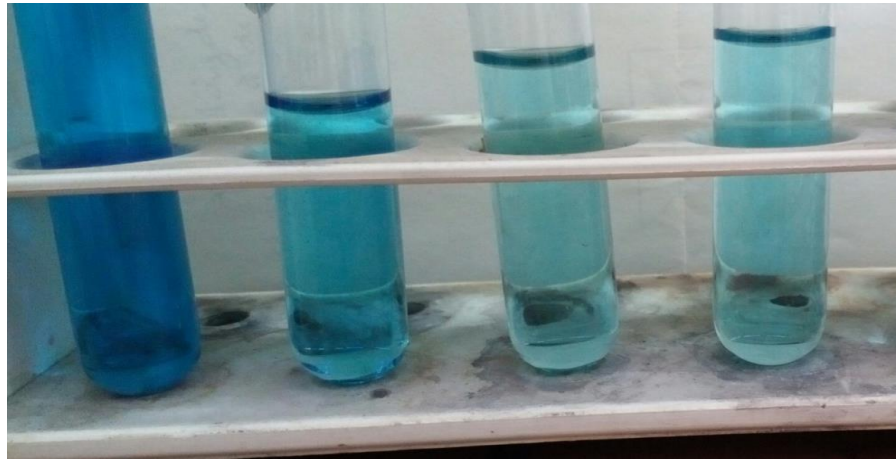


Figure III.56: Evolution de la décoloration en fonction du temps (BM)

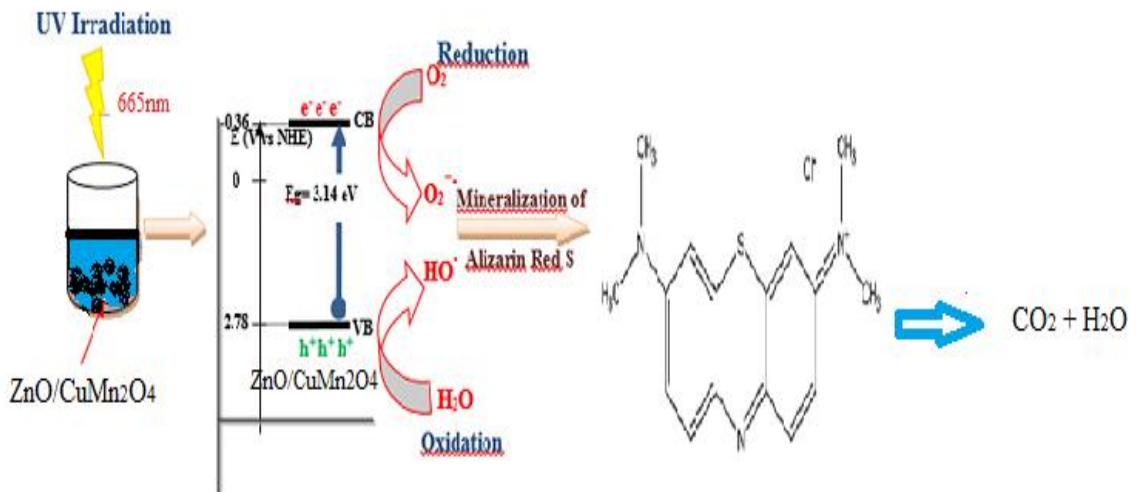


Figure III.57 : mécanisme de dégradation de bleu méthylène

5.2.1. Photocatalyseur préparés par co-précipitation

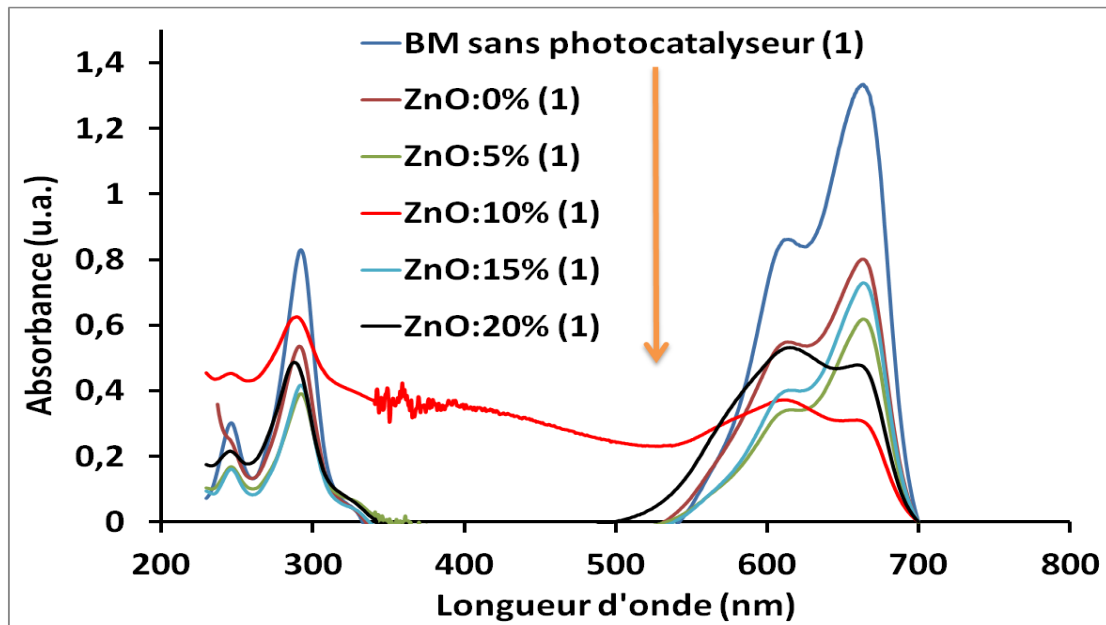


Figure III.58: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 1 [BM]=30mg/L

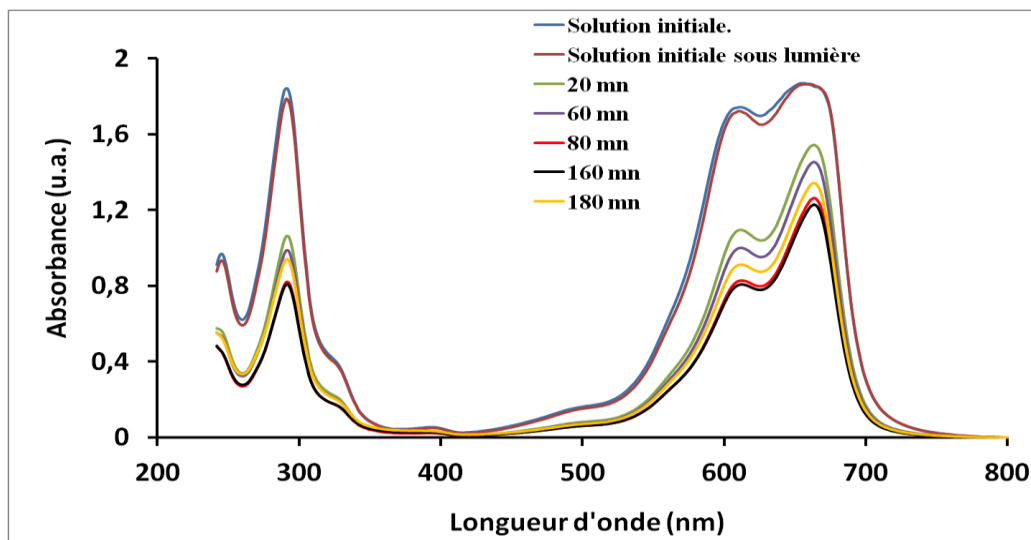


Figure III.59: Etude cinétique (non dopé 1+ BM)

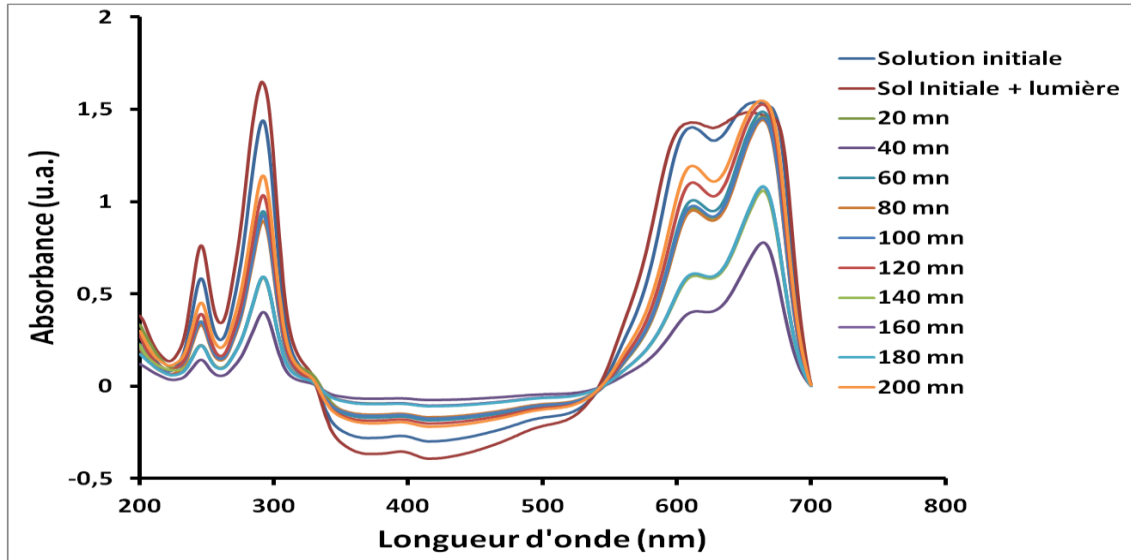


Figure III.60: Etude cinétique (Dopé 5% 1 + BM)

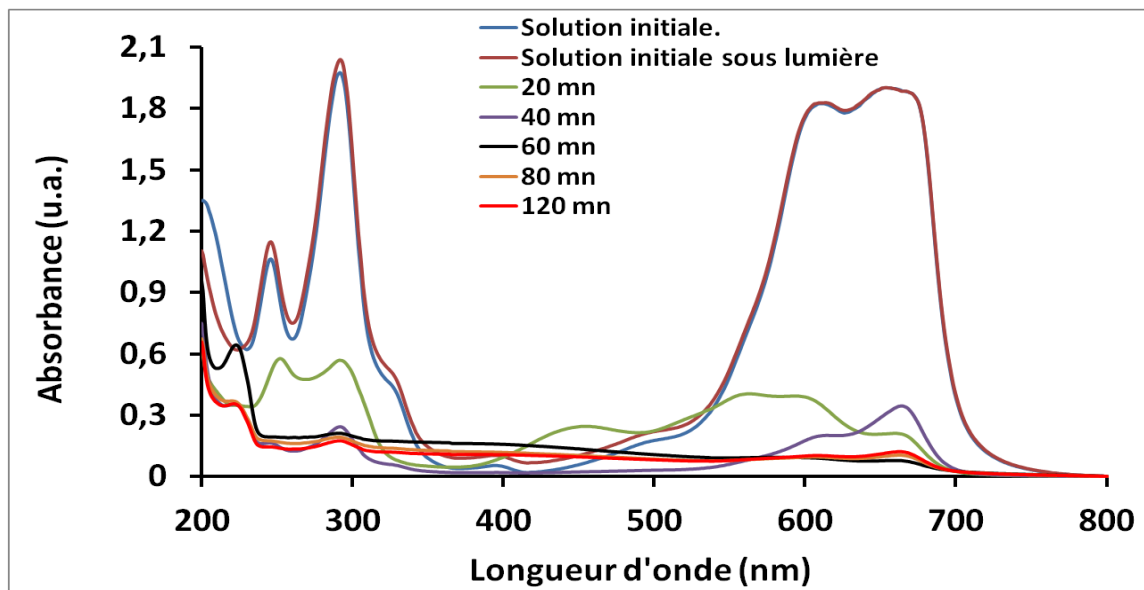


Figure III.61: Etude cinétique (Dopé 10% 1 + BM)



5.2.2. Photocatalyseur préparés par sol gel

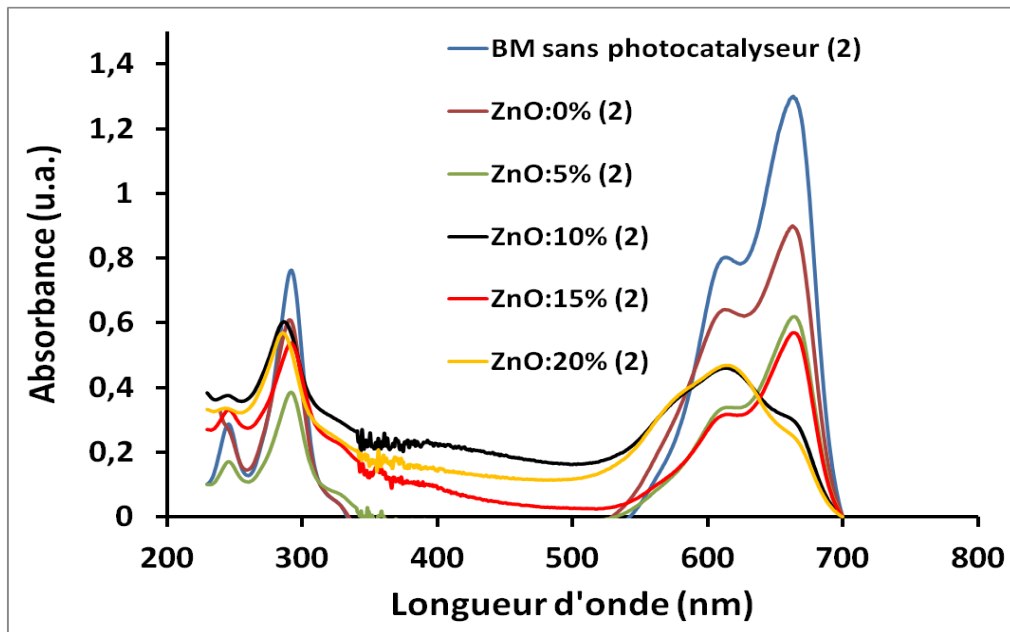


Figure III.62: Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux 2 [BM]=30mg/L

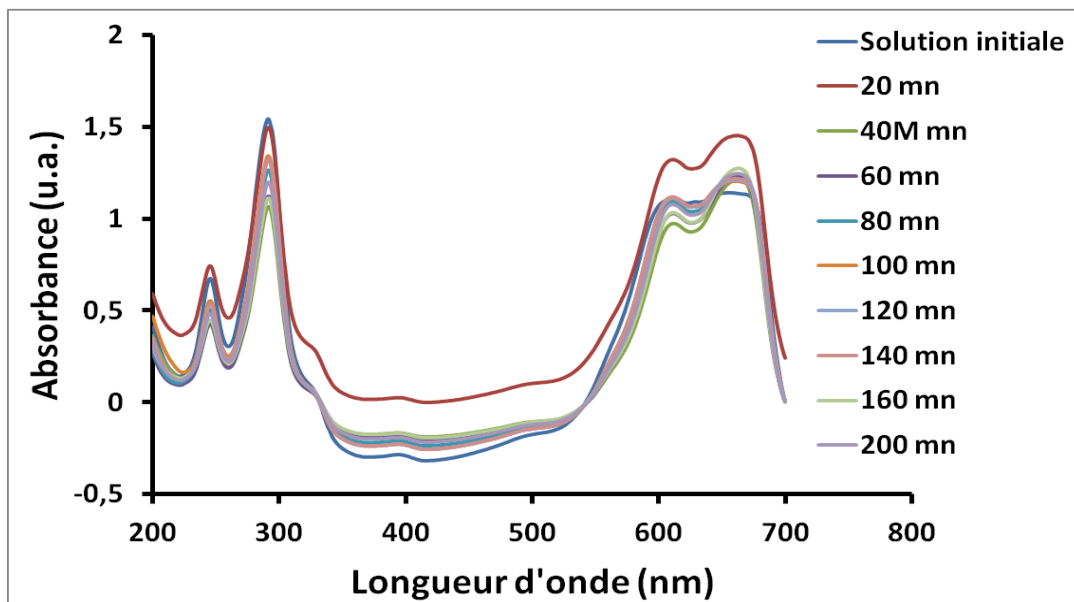


Figure III.63: Etude cinétique (non dopé 2 + BM)

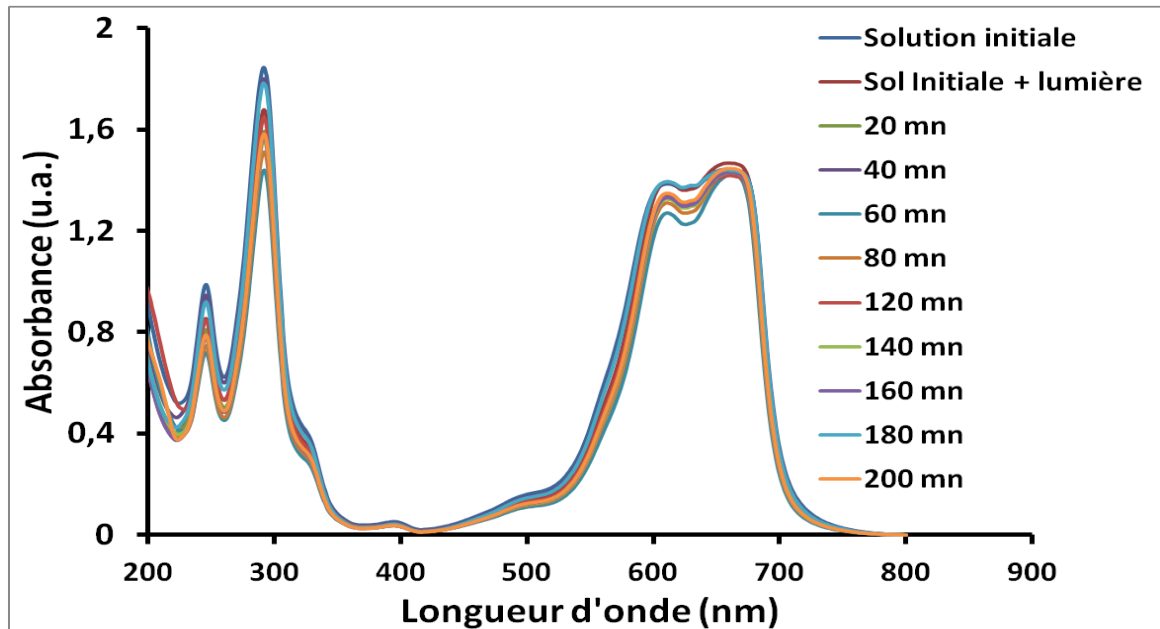


Figure III.64: Etude cinétique (Dopé 5% 2 + BM)

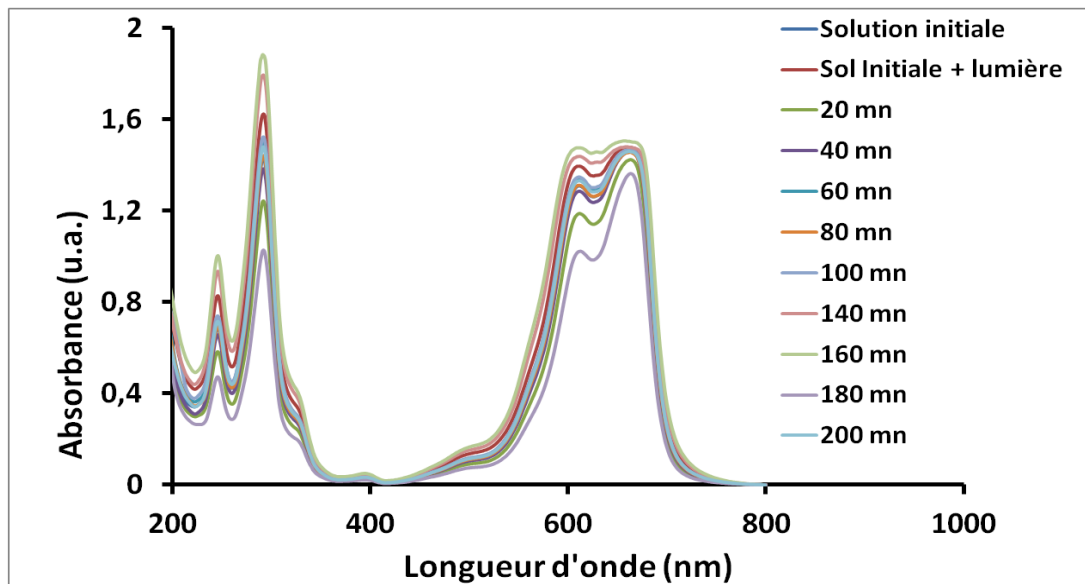


Figure III.65: Etude cinétique (Dopé 10% 2 + BM)

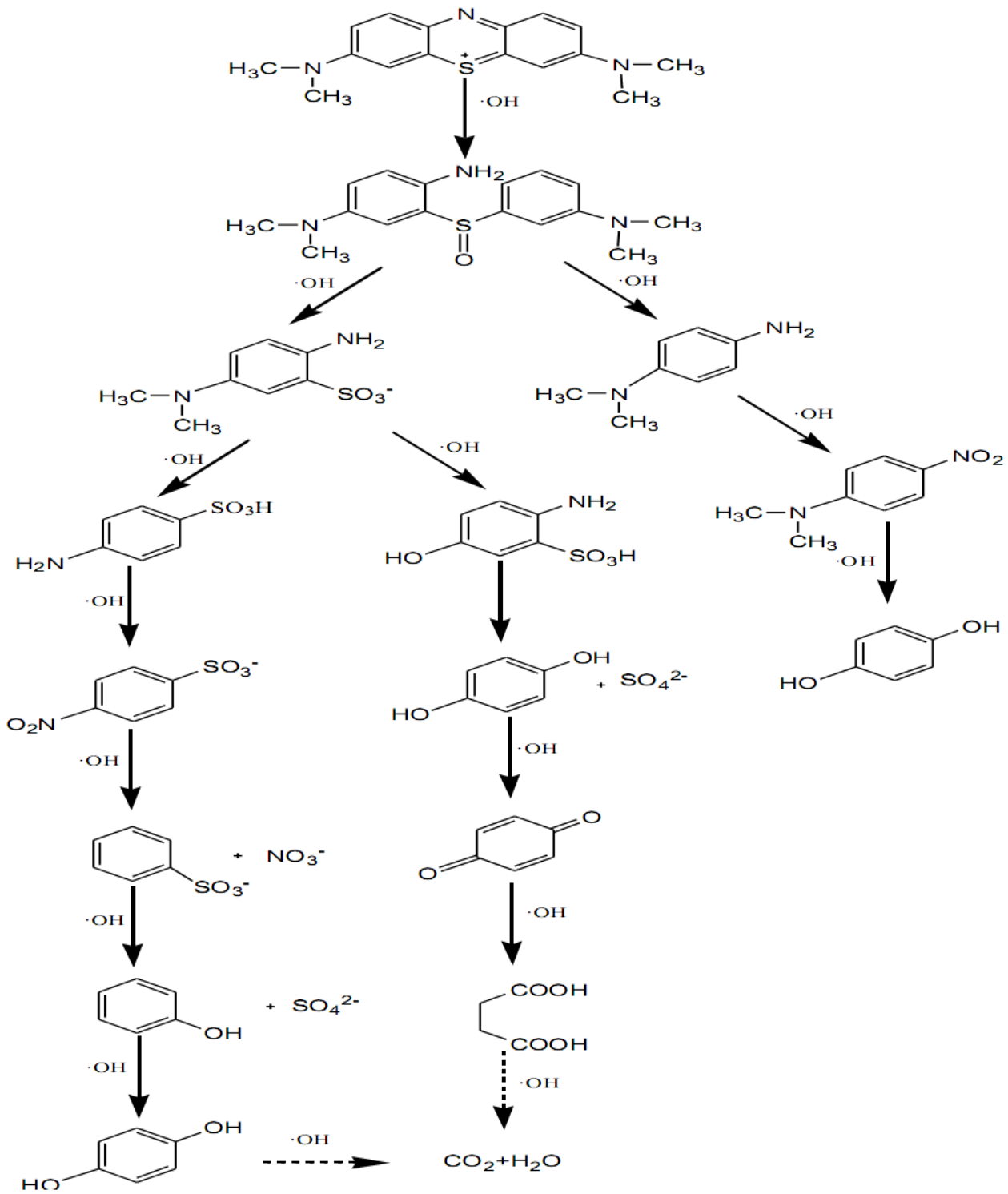


Figure III.66: Mécanisme de dégradation du Bleu de méthylène [121]

## Troisième chapitre Synthèse et caractérisation des matériaux

---

### L'opération de dégradation de bleu de méthylène

- est non efficace pour l'élimination de grandes concentrations.
- Les résultats de l'étude cinétique montre que les matériaux synthétisés par co-précipitation demeurent beaucoup plus performants que ceux élaborés par sol-gel.
- A la lumière des résultats, l'incorporation de l'oxyde de zinc a sans doute amélioré l'activité photocatalytique de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  et plus particulièrement ceux dont le taux d'incorporation de ZnO est de 10 %.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

A la fin de ce travail purement expérimental qui a été réalisé au Laboratoire de chimie dont l'objectif était d'élaborer des poudres d'oxyde cuivre et de manganèse ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) pur et dopé par l'oxyde de zinc à différents pourcentages (5, 10, 15 et 20%) en utilisant deux méthodes (co-précipitation et sol-gel), les caractériser puis évaluer leur activités photocatalytiques vis-à-vis les colorants organiques, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

Les deux méthodes de synthèse adoptées nous ont permis d'obtenir des poudres de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  de structure spinelle plus ou moins cristalline avec une nette amélioration de la cristallinité en utilisant la méthode sol-gel, constatation enregistrée à partir des résultats de la diffraction des rayons X.

Nous avons remarqué aussi que les poudres préparées par co-précipitation sont beaucoup plus fines que celles préparées par la méthode sol-gel.

Les résultats de l'activité photocatalytique montrent que les oxydes préparés par la première méthode (co-précipitation) sont plus performants que ceux préparés par la deuxième méthode.

Encore plus et à partir des mêmes résultats nous avons conclu que l'incorporation de l'oxyde de zinc est très bénéfique puisque les dopages à 10 et 15% ont donné les meilleurs résultats.

De ces mêmes résultats, il a été remarqué que le violet de gentiane se dégrade beaucoup mieux que le bleu de méthylène.

Les résultats obtenus à partir de cette étude restent insuffisants à cause du facteur temps qui nous a pas permis de réaliser toutes les expériences nécessaires et seront sans doute complétés par d'autres par d'autres travaux dans les prochaines années.

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques:

- [1] Environmental Protection Agency, US Environmental protection agency report DC, (2007) EPA100/B-07/001, EPA Washington.
- [2] Rajkumar D and Jong G K (2006) Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *J. Hazard. Mater. B.* 136: 203–212.
- [3] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahneman, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 1995, 95, 69-96.
- [4] Rife, R.; Thomas, T. W.; Norberg, D. W.; Fournier, R. L.; Rinker, F. G.; Bonomo, M. S. *Environ. Prog.* 1989, 8, 167-173.
- [5] Pojasek, R. B. *Toxic and Hazardous Waste Disposal*; Ann Arbor
- [6] Kim, B. J.; Gee, C. S.; Bandy, J. T.; Huang, C. S. *J. Water Pollut. Science: Ann Arbor, MI*, 1979; Vols. I-IV. *Control Fed.* 1991, 63. 501-509.
- [7] Freeman, H. M. *Incinerating Hazardous Wastes*; Technomic Publishing Co.: Lancaster, PA, 1988; p 375.
- [8] De Renzo, D. J. *Biodegradation Techniques for Industrial Organic Wastes*; Noyes Data Corporation: Park Ridge, NJ, 1980; p 358.
- [9] Adil, Al-Mayouf, Sayed Farouk Adil and Abdullah Al-mayouf, Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19 (2015) 462-464.
- [10] S.H.S. Chan, T.Y. Wu, J.C. Juan, C.Y. Teh, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 1130–1158.
- [11] A.B. Djurisic, Y.H. Leung, A.M.C. Ng, Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis, *Mater. Horiz.* 1 (2014) 400–410.
- [12] E. Pelizzetti, C. Minero, Metal oxides as photocatalysts for environmental detoxification, *Comments Inorg. Chem.* 15(1994) 297–337.
- [13] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520-7535.

## Références bibliographiques

---

- [14] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [15] Aracely Hernandez-Ramirez, Iliana Medina-Ramirez, *Photocatalytic Semiconductors*, Springer, 2015, ISBN 978-3-319-10998-5.
- [16] Sundaram Chandrasekarana, Chris Bowenc, Peixin Zhanga, Zheling Li, Qiuhua Yuana, Xiangzhong Rena, and Libo Deng, Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO<sub>2</sub> reduction and photoelectrochemical water splitting, **J. Mater. Chem. A**, 2018,6, 11078-11104.
- [17] Su, D.; Dou, S.; Wang, G. Single Crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals Exposed with Different Crystal Planes for Li-O<sub>2</sub> Batteries. *Sci. Rep.* 2014, 4, 5767.
- [18] Xiong, S.; Xiao, X.; Liao, Y.; Dang, H.; Shan, W.; Yang, S. Global Kinetic Study of NO Reduction by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>: Relationship between the SCR Performance and the Key Factors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 11011–11023.
- [19] Faungnawakij, K.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. Cu-based Spinel Catalysts CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe<sub>0.75</sub> Mn<sub>0.25</sub>) for Steam Reforming of Dimethyl Ether. *Appl. Catal., A* 2008, 341, 139–145.
- [20] D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C. Julien and J. Goodenough, *RSC Advances*, 2014, 4, 154=167.
- [21] E. Casbeer, V. K. Sharma and X.=Z. Li, *Sep. Purif. Technol.*, 2012, 87, 1-14.
- [22] S. Zhu and D. Wang, *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700841-1700865.
- [23] S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, S.R. Nabavi, Nanocrystalline AMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds-synthesis, characterization and catalytic performance, *Ceramics International* 38 (2012) 1655–1661.
- [24] Fitri Afriani, Ciswandi, Bambang Hermanto, and Toto Sudiro, Synthesis of CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel and its magnetic properties characterization, *AIP Conference Proceedings* 1964, 020016 (2018).



## Références bibliographiques

---

- [25] Upendra A. Joshi, New Cu(I)-Based p-Type Semiconducting Metal Oxides for Solar-to-Fuel Conversion: Investigation and Challenges, B. Viswanathan et al. (eds.), Materials and Processes for Solar Fuel Production, Springer Science+Business Media New York 2014.
- [26] S.K. Parida, J. Mohapatra, D.K. Mishra, Structural and magnetic behavior of spinel  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  synthesized by co-melting technique, Materials Letters 181, 116–118, (2016).
- [27] E.C. Njagi, C.H. Chen, H. Genuino, H. Galindo, H. Huang, S.L. Suib, Appl. Catal. B: Environ. 99 (2010) 103–110.
- [28] G. Fortunato, H.R. Oswald, A. Reller, J. Mater. Chem. 11 (2001) 905–911.
- [29] Y.I. Hasegawa, R.U. Maki, M. Sano, T. Miyake, Appl. Catal. A: Gen. 371 (2009)67–72.
- [30] Y. Hasegawa, K. Fukumoto, T. Ishima, H. Yamamoto, M. Sano, T. Miyake, Appl. Catal. B: Environ. 89 (2009) 420–424.
- [31] Z.R. Tang, C.D. Jones, J.K.W. Aldridge, T.E. Davies, J.K. Bartley, A.F. Carley, S.H. Taylor, M. Allix, C. Dickinson, M.J. Rosseinsky, J.B. Claridge, Z. Xu, M.J. Crudace, G.J. Hutchings, ChemCatChem 1 (2009) 247–251.
- [32] W Mohamed kara . « Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  ».Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.2012.
- [33] B N Brahmi. « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc ». Thèse de doctorat Université Abou Bakr Belkaïd –Tlemcen. 2013.
- [34] S Lardjane. « Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué:  $\text{ZnO}$  dopé au cobalt »Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.2013.
- [35] LES SEMI-CONDUCTEURS ET LEURS APPLICATIONS par Jean-Marie MOULON Ingénieur des P. T. T.
- [36] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266

## Références bibliographiques

---

- [37] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989 .
- [38] RW. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [39] H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [40] C.A.Jouenne-Traité de céramiques et Matériaux-Ed.Septima, Paris (1990)
- [41]D. W. Richerson–Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2 end Ed. The University of Utab (1992).
- [42] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann–Introduction To Ceramics- 2 End Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [43]G. Aliprandi–Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques–Ed. Septima, Paris (1996).
- [44] S.K. Parida, Jyoshnarani Mohapatra, D.K. Mishra Materials Letters 181(2016)116-118
- [45] C.A. Jouenne –Traité de Céramiques Et Matériaux Minéraux–Ed. Septima, Paris (1990).
- [46] S.M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed & A.K.M. Zakaria, J. M. M. M 40–50 (2002)
- [47] J. Dorman et al, J. Phys. Condens. Matter. 2, 1223 (1990).
- [48] D. Fiorani et al. Phys. Rev. B 30, 1776 (1984).
- [49] J. K. Srivastava et al. Phys. Lett. A 121, 322 (1987).
- [50] P. Barahonaa & O. Penaa, Physica B 384, 74–77(2006)
- [51] G.M. Kalvius, O. Hartmann, D.R. Noakes, F.E. Wagner, R. Wappling, U. Zimmermann, Ch. Baines, A. Krimmel, V. Tsurkan & A. Loidl, Physica B 592–593–(2006)
- [52] V. Eyert, K.H. Hock, S. Horn, A. Loid & P. S. Riseborough, Euro. Phys. Lett.46 762-767 (1999)

## Références bibliographiques

---

- [53] A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D.V. Sheptyakov & P. Fischer, *Physica B* 350 e297–e299 (2004)
- [54] H. Bakrima, K. Bouslykhane, M. Hamedoun, A. Hourmatallah & N. Benzakour, *J. M. M. M.* 327–334 (2005)
- [55] H. Ishibashi, T. Y. Koo, Y. s. Hor, A. Borissov, Y. Horibe, P. G. Radaelli, S-W. Cheong, & V. Kiryukhin, *Phys. Rev. B* 66, 144424 (2002)
- [56] Z. Szotek, W.M.Temmerman, A. Svane, L. Petit, P. Strange, G. M. Stocks, D. Kodderitzsch, W.Hergert & H. Winter, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S5587–S5600
- [57] A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov & A. Loidl, *Physica B* 378–380 583–584 (2006)
- [58] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen & M. Itoh, *Physica B* 1120–1121 (2006)
- [59] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, & Hiroki Ishibashi, *Nature*, vol. 416 (2002).
- [60] A. P. Ramirez & R. J. Cava, J.Krajewski, *Nature (London)* 386, 156 (1997)
- [61] P. G.Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H.Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y.Koyama, Y-S. Hor, V. Kiryukhin & S-W. Cheong, *Nature (London)* 416, 155 (2002).
- [62] Y.C. Liao, C.H. Du, F. Xu, M.J. Wang, C. Wu, Y.Y. Hsu & M.K. Wu, *Physica C* 369–371 (2004)
- [63] N. Buttgen et al, *New J. Phys.*61, 191 (2004).
- [64] R. W. Cahn & P. Haasen, E. J. Kramer –*Materials Science and Technology-* Vol.3B, Ed. VCH (1994).
- [65] D. Schiferl & A. Waskowska. *Phys. Rev. B* 68, 094101 (2003).
- [66] T. Hoshia, H. Aruga Katoria, M. Kosaka & H. Takagi, *J. M. M. M.*, vol 310, e448-e450 (2007)
- [67] Abderezak Guemache Synthèse et propriétés électrochimique du système  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$   
M :(Sr, Ca) 27 / 04 / 2017 15

## Références bibliographiques

---

- [68] benaouad ahlam étude des propriétés électroniques et optique du matériau de groupe spinelle (galaxite) université abdelhamid ben badis-Mostaganem 12,16
- [69] A.B. Lamb, C.C. Scalione, G. Edgar, J. Am. Chem. Soc. 44 (1922) 738-757.
- [70] G.J. Hutchings, A.A. Mirzaei, R.W. Joyner, M.R.H. Siddiqui, S.H. Taylor, Catal. Lett. 42 (1996) 21-24.
- [71]. <http://www.caruscorporation.com/content.cfm/catalysts>.
- [72] A.B. Lamb, W.C. Bray, J.C.W. Fraser, J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.) 13 (1920) 213-221.
- [73] V. Koleva, D. Stoilova, D. Mehandjiev, Journal of Solid State Chemistry 133 (1997) 416-422
- [74] E.C. Njagi, C.-H. Chen, H. Genuino, H. Galindo, H. Huang, S.L. Suib, Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010) 103-110.
- [75] S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, S.R. Nabavi, Ceramics International 38 (2012) 1655-1661.
- [76] T. Biemelt, K. Wegner, J. Teichert, S. Kaskel, Chemical Communications 51 (2015) 5872-5875.
- [77] E. Ríos, S. Abarca, P. Daccarett, H. Nguyen Cong, D. Martel, J.F. Marco, J.R.
- [78] N. M. Deraz and Omar H. Abd-Elkader Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 10112 – 10120
- [79] (En) Brincker J, G.W. Scherer (1990), Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press.
- [80] institut de chimie et des matériaux paris-est-UMR 7182
- [81] M. Aziz, (2010) : Synthèse et caractérisation de nano composites Poly aniline-Sépiolite. Mémoire de Magister. Université Mohammed Boudiaf, Oran. P131.
- [82] Karvaly B. and Hevesi I., Diffuse reflectance spectra of vanadium pentoxide powder, Z. Naturforsch. A, 26 (1971) 245-249.
- [83] Thomas Martinez doctorat de l'université de toulouse. Titre: Revêtements photocatalytique pour matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité et écotoxicité, 2012
- [84] B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, Appl. Phys. Lett., 2002, 81 757–759.

## Références bibliographiques

---

- [85] S.H. Bae, S.Y. Lee, B.J. Jin, S. Im, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 154–155,458.
- [86] X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, *J. Mater. Lett.*,1994, 21, 285.
- [87] M.H,Huang,S.Mao,H.Feick,H.Yan,YWu, Y., Kind, H,*Science*,2001, 292, 1897-1899 .
- [88]. [https://www. graie. org/ eaumelimelo](https://www.graie.org/eaumelimelo)
- [89] Sally ZGHEIB, Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien Avec l'usage du territoire; Thèse de doctorat, 2009.
- [90]. M. Pontie, Eau, pollutions et développement durable, Olympiades nationales de la Chimie, 2012]
- [91]. Remini B, La problématique de l'eau en Algérie du nord, *Larhyss Journal*, ISSN 1112 3680, n° 08, Juin 2010, pp. 27-46.
- [92]. A. Tor, Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite, *Desalination* 201 (2006) 267–276.
- [93]. A. Begum, S HariKrishna, I Khan, Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, *J. Chem. Tech.* 1 (2009) 245-249.
- [94]. S. C Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, thèse cotutelle de doctorat en sciences (2010), Université Paris-Est et Saad Dahleb.
- [95]. H. Karlsson. [et al.], Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, *J. Environ. Sci.* 34 (2000), 4490–4495.
- [96]. C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'Environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Univ, 2008.
- [97]. J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier, Drinking water intended to human consumption, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 69 (2008) 496-505.
- [98]. P. Hartemann, Contamination des eaux en milieu professionnel, *EMC-Toxicologie Pathologie*, 1 (2004), 63–78.
- [99]. Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Macoveanu M., Kettrup A. Decolorization of disperse red354 azo dye in water by several oxidation processes - a comparative study. *Dyes and Pigments*, Volume 60, Issue 1, January 2004, Pages 61-68
- [100]. Raju G. B., Karuppiyah M.T., Latha S.S., Parvathy S., Prabhakar S., Treatment of waste water from synthetic textile industry by electrocoagulation- electrooxidation,

## Références bibliographiques

---

Chemical Engineering Journal 144(2008)51-58.

[101]. Fondation de l'Eau Potable Sûre. Traitement des eaux usées. safewater.org.]

[102]. Mokhbi Yasmina ;réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution ; mémoire de magister ; 2011.

[103]. [Rakshit Ameta, Suresh C. Ameta, Photocatalysis, Principles and Applications CRC Press, 2016][ N. Costarramone et al., Traitement de l'air intérieur par photocatalyse. Performance et innocuité de systèmes et matériaux photocatalytiques commerciaux, ADEME, Université Pau & Pays de l'Adour, 2015, 164][ J. C. Simon, B. Dauby, S. Nonet. « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) ». Revue Scientifique des ISILF n°22 (2008)].

[104]. J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today 53 (1999) 115-129.

[105]. Guillaume VINCENT, Thèse de doctorat, Nancy, 2008

[106].CHERGUI-BOUAFIA S., 2011. Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau, Division Bio-énergie & Environnement.]

[107]. CHERGUI-BOUAFIA S.,2011. Photocatalyse Solaire: Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau, Division Bio-énergie & Environnement.

[108]. R.Ouahes, Eléments de radiocristallographie (1984).

[109]. R.J. Burt, Leigh ET C. J. Pickett, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1996) 940.

[110]. Synthèse, caractérisation et propriétés photocatalytiques des oxydes BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CeO<sub>2</sub>, mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2017

[111] R.Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons, New York, 1996.

[112].A.A. Mirzaei et al. / Applied Catalysis A: General 253 (2003) 499–508

[113]. Shweta Singh and Ram Prasad, Physico-chemical analysis and study of different parameters of hopcalite catalyst for CO oxidation at ambient temperature, International Journal of Scientific & Engineering Research ; 7(2016) 846- 855.

## Références bibliographiques

---

- [114]. Poienar, M., Banica, R., Sfirloaga, P., Ianasi, C., Mihali, C. V., Vlazan, P. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and catalytic activity study of crednerite-type  $\text{CuMnO}_2$  materials. *Ceram. Int.* 2018, 44, 6157–6161
- [115]. Wang, L., Arif, M., Duan, G., Chen, S., Liu, X. A high performance quasi-solid-state supercapacitor based on  $\text{CuMnO}_2$  nanoparticles. *J. Power Sources* 2017, 355, 53-61.[42] Benreguia, N., Barnabé, A., Trari, M. Preparation and characterization of the semiconductor  $\text{CuMnO}_2$  by sol-gel route. *Mater Sci Semicond Process.* 2016, 56, 14–19.
- [116]. Benreguia, N., Barnabé, A., Trari, M. Preparation and characterization of the semiconductor  $\text{CuMnO}_2$  by sol-gel route. *Mater Sci Semicond Process.* 2016, 56, 14-19.
- [117]. Pan Zhang, Xinyong Li, Qidong Zhao and Shaomin Liu, Synthesis and optical property of one-dimensional spinel  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanorods, *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:323
- [118]. Li Li, Gaoxue Jianga, Jianmin Ma ; *Materials Research Bulletin* 104 (2018) 53–59
- [119] R. PERRIN, J. PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2ème Edition Dunod, Paris, 1999, M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon: Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784
- [120] WJ. WEBER., B. M. VANVIELT., *Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor*, 1, 15, 1980.
- [121] Xi-quan WANG, et al.; *MATEC Web of Conferences*, ICNFM, 238, 03006 (2018)

## Résumé

La recherche sur l'élaboration de nouveaux matériaux fonctionnels est un défi sans fin, car le développement de nombreuses applications futures comme la dégradation des polluants organiques en milieu aqueux, dépend des innovations apportées dans le domaine de la science des matériaux. Dans ce contexte, des poudres d'oxyde de cuivre et de manganèse de structure spinelle ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) dopées par l'oxyde de zinc à 0, 5, 10, 15 et 20% ont été synthétisées via deux méthodes ; la méthode de co-précipitation et la méthode sol-gel. Les poudres ainsi synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons-X et Infrarouge. Leurs activités photocatalytiques ont été évaluées par la décoloration de solutions de bleu de méthylène choisi comme un polluant très fréquent dans les eaux industrielles. Les résultats des caractérisations réalisées confirment la formation de ces matériaux, alors que ceux de l'activité photocatalytique diffèrent d'un matériau à l'autre.

### ملخص

يمثل البحث في تطوير مواد وظيفية جديدة تحديًا لا نهاية له، حيث أن تطوير العديد من التطبيقات المستقبلية، مثل تدهور الملوثات العضوية في الوسائط المائية، يعتمد على الابتكارات في مجال علوم المواد. في هذا السياق، تم تصنيع مساحيق أكسيد النحاس المنغنيز وأكسيد المنغنيز ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) المخدر بأكسيد الزنك عند 0 و 5 و 10 و 15 و 20 % عن طريق طريقتين؛ طريقة co-précipitation وطريقة sol gel. تميزت المساحيق التي تم تصنيعها بالتالي بواسطة حيد الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء. تم تقييم أنشطتها في مجال التحفيز الضوئي عن طريق تبييض محاليل الميثيلين الزرقاء التي تم اختيارها كملوث شائع جدًا في المياه الصناعية. تؤكد نتائج التوصيفات المنفذة تكوين هذه المواد، في حين أن نتائج النشاط التحفيزي الضوئي تختلف من مادة إلى أخرى.

### Summary

Research on the development of new functional materials is an endless challenge as the development of many future applications such as the degradation of organic pollutants in aqueous medium depends on innovations in the field of materials science. In this context, the copper oxide powder and manganese spinel ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) doped with zinc oxide at 0, 5, 10, 15 and 20% were synthesized via two methods; the co-precipitation method and the sol-gel method. The powders thus synthesized were characterized by X-ray diffraction and Infrared. Their Photocatalytic activities were evaluated by the bleaching of solutions of methylene blue chosen as a very common pollutant in industrial waters. The results of the characterizations carried out confirm the formation of these materials, whereas those of the Photocatalytic activity differ from one material to another.