

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



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} : **BECHEDDAD Leila**

M^{elle} : **BECHEDDAD Hadjira**

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Synthèse, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique du $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{4+}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4$.

Soutenu le : 30 Septembre 2020

Devant le jury:

Mr. TURKI Djamel	(Pr)	Président	UNIV .Tiaret
Mr. BADAoui Mohamed	(M.C.B)	Examineur	UNIV .Tiaret
Mr. BENHEBAL Hadj	(Pr)	Encadreur	UNIV .Tiaret
Mr. BENRABAH Bedhiah	(Pr)	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret



Remerciements

REMERCIEMENT

*Je dois remercier ALLAH pour la volonté et le
Courage qu'il nous a donné pour l'achèvement
De ce travail.*

*Nos profondes gratitude et mes vifs remerciements
Vont directement vers mon encadreur monsieur BENHEBAL HADJ qui a bien
voulu diriger ce mémoire, pour
Ces commentaires efficaces et pratiques, sa simplicité
Et sa patience.*

*Nos remerciements s'adressent aussi aux
Membres de jury qui me font l'honneur d'examiner
Ce travail.*

*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.*

*Nous adressons mes remerciements à tous ceux qui ont d'une manière ou
d'une autre, contribué à la réussite de ce travail et qui n'ont pas peut
être cités ici.*

A tous un grand merci.



Dédicaces

Dédicace

Ce modeste travail est dédié :

À mes chers parent, M'HAMED et FADILA pour leur soutien, leur éducation ainsi leur amour.

À tous mes proches de la famille BECHEDDAD et KOUIDER et plus particulièrement, mes sœurs FATMA et RANIA et SARAH et AMINA et Mon frères SALAH DIEN

À tous mes amis proches en préalable :

HOURIA et KHADIDJA et KHALDIA et WIEM

Et mon binôme : HADJIRA

À tous mes collègues de l'institut IBN KHALDOUN

-Tiaret-

Et à tous ce qui m'ont enseigné au long de ma vie scolaire.

LEILA

Dédicace

Je dédie ce travail :

*À mes chers parents, NACER et KARIMA pour tous leurs sacrifices,
leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.*

*À mes chères sœurs ATIKA et FERYEL pour leurs encouragements
permanents, et leur soutien moral.*

À ma grand-mère MERIEM et à mon oncle ABDELKADER,

*À toute ma famille BECHEDDAD et MORSLI pour leur soutien tout au long de
mon parcours universitaire, Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués,
et le fruit de votre soutien infailible.*

À tous mes amis proches en préalable :

FATIMA HOURIA KHADIDJA et DYA

Et mon binôme : LEILA

À tous mes collègues de la promotion

Merci d'être toujours là pour moi.

HADJIRA



Résumé

Abstract

ملخص

ملخص

تم اعتبار المركبات الثلاثية للصيغة الكيميائية AB_2O_4 , تدريجيا كبداية اقتصادية واعدة ذات كفاءة, قابلة للتطوير بسبب خصائصها المشتركة, بما في ذلك كثافة الطاقة و الاستقرار الهيكلي في مادة واحدة, جعلها أنظمة متعددة الوظائف و جعلها أكثر سهولة في منطقة واسعة من التطبيقات الناشئة مثل التحفيز الضوئي. من بين اكاسيد الاسبنيل شبه الموصلة, يعد كروميت الزنك ($ZnCr_2O_4$) مادة مستقرة حراريا و لها نشاط تحفيزي ضوئي جيد أيضا. تم تصنيع مساحيق AB_2O_4 المخدر بالنحاس (Cu) و (Sn) بواسطة عملية Sol-gel. تميزت المواد المركبة بانحراف الأشعة السينية و التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. تؤكد نتائج حيود الأشعة السينية (DRX) أن جميع العينات المعدة مفرسة في بنية بلورية مكعبة (مجموعة الفضاء $Fd3m$) متوسط حجم الجسيمات للمادة النانوية المحسوبة من DRX يتراوح بين 14 و 23 نانومتر. تظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء نطاقي الامتصاص المميزين الرئيسيين لـ Zn-O و Cr-O الموجودين على التوالي عند 490 و 615 سم⁻¹ مبينا أن العينات المكلسة نقية جدا تم تقييم أداء التحفيز الضوئي للمواد المحضرة من خلال التحلل في المحاليل المائية لثلاثة أصباغ, المثلين الأزرق والأحمر الكونغولي و الأرجواني الجنطيانا. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن تعاطي المنشطات بالقصدير و النحاس كان مفيدا. خاصة تلك التي كانت في حالة تعاطي المنشطات %3.

Résumé

Les composés ternaires de formule chimique AB_2O_4 , ont été progressivement considérés comme des alternatives économiques, efficaces et évolutives prometteuses en raison de leurs propriétés combinées, y compris la densité énergétique et la stabilité structurale dans un matériau unique, faisant d'eux des systèmes multifonctionnels et les rendant plus accessibles à un large domaine d'applications émergentes comme la photocatalyse. Parmi les oxydes spinelles semi-conducteurs, la chromite de zinc ($ZnCr_2O_4$) est un matériau thermiquement stable et possède une bonne activité photocatalytique. Ainsi, des poudres de $ZnCr_2O_4$ dopés au Cu et au Sn ont été synthétisées par procédé sol-gel. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. Les résultats de la diffraction des rayons X (XRD) confirment que tous les échantillons préparés sont indexés en une structure cristalline cubique (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$). La taille moyenne des particules du nanomatériau calculée à partir de la DRX varie entre 14 et 23 nm. Les spectres infrarouges montrent les deux principales bandes d'absorption caractéristiques de Cr-O et Zn-O situées respectivement à 490 et 615 cm^{-1} , indiquant que les échantillons calcinés sont très purs. Les performances photocatalytiques des matériaux préparés ont été évaluées par la dégradation en solutions aqueuses de trois colorants; bleu de méthylène, rouge de congo et le gentiane violet. Les résultats obtenus montrent que le dopage à l'étain et le cuivre était bénéfique, surtout ceux dans le taux de dopage est de 3%.

Abstract

Ternary compounds with the chemical formula AB_2O_4 , have gradually been seen as promising economical, efficient and scalable alternatives due to their combined properties, including energy density and structural stability in a single material, making them multifunctional systems and making them more accessible to a wide field of emerging applications such as photocatalysis. Among the semiconductor spinel oxides, zinc chromite ($ZnCr_2O_4$) is a thermally stable material and has good photocatalytic activity. Thus, $ZnCr_2O_4$ powders doped with Cu and Sn were synthesized by sol-gel process. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. X-ray diffraction (XRD) results confirm that all prepared samples are indexed in a cubic crystal structure (space group $Fd\bar{3}m$). The average particle size of the nanomaterial calculated from the XRD varies between 14 and 23 nm. The infrared spectra show the two main characteristic absorption bands of Cr-O and Zn-O located at 490 and 615 cm^{-1} , respectively, indicating that the calcined samples are very pure. The photocatalytic performances of the materials prepared were evaluated by the degradation in aqueous solutions of three dyes; methylene blue, congo red and gentian violet. The obtained results show that doping with tin and copper was beneficial, especially those doped at 3%.



Sommaire

Sommaire

Introduction générale		01
Partie bibliographique		06
I.	Les spinelles	07
I.1.	Introduction	08
I.2.	Description générale	08
I.2.1.	La structure spinelle	08
I.3.	Classification des spinelles	09
1.4.	Propriétés des spinelles	10
I.4.1.	Les propriétés physiques	10
I.4.2.	Les propriétés chimiques	11
I.4.3.	Les propriétés optiques	11
I.4.4.	Les propriétés électroniques	12
1.5.	Méthodes de synthèse des spinelles	12
	Méthode sol-gel	13
1.6.	Chromite de Zinc ($ZnCr_2O_4$)	14
II.	La photocatalyse	19
II.1.	Définition de la photocatalyse	20
II.2.	Mécanisme de la photocatalytique	21
II.2.1.	Mécanisme d'oxydation	22
II.2.2.	Mécanisme de réduction	23
II.3.	Paramètres opératoires affectant la photocatalyse	25
II.3.1.	Structure cristalline, forme, taille et surface du photocatalyseur	25
II.3.2.	Effet de la température de réaction	25
II.3.3.	Effet du pH	26
II.3.4.	Effet de l'intensité lumineuse	26
II.3.5.	Effet de la quantité du catalyseur	27
II.4.	Les avantages de la photocatalyse	28
II.5.	Les limites de la photocatalyse	28

Partie expérimentale		32
III.	Matériels et méthodes	33
III.1.	Polluants et réactifs	34
III.2.	Préparations des photocatalyseurs	36
III.3.	Techniques analytiques et de caractérisation	39
III.3.1.	Spectroscopie UV-Visible	39
III.3.2.	Analyse structurale par diffraction des rayons X DRX	40
III.3.3	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	41
III.4.	Photoréacteur et source d'irradiation	42
IV.	Résultats et discussions	45
IV.1.	Diffraction des rayons X	46
IV.2.	Analyse par spectroscopie IR	49
IV.3.	Détermination du pH de charge nulle	52
IV.4.	Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux	48
Conclusion générale et		51
Perspectives		53
Références bibliographiques		55



Figure-I.1: Structure des oxydes spinelle

Figure-I.2 : La structure spinelle AB_2O_4

Figure-I.3 Les différents types des spinelles

Figure-I.4 : Les étapes du procédé sol-gel

Figure-I.5 : Structure de $ZnCr_2O_4$

Figure-II.1 : Mécanisme de l'activité photocatalytique d'un semi-conducteur

Figure-II. 2 : Représentation schématique du mécanisme d'oxydation

Figure-II.3 : Représentation schématique du mécanisme de réduction

Figure-III.1 : Protocole de synthèse de $ZnCr_2O_4$ non dopé

Figure-III.2 : Protocole de synthèse de $ZnCr_2O_4$ dopé

Figure-III.3 : principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible

Figure-III.4 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé

Figure-III.5 : Diffractomètre utilisé

Figure-III.6 : Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400

Figure-III.7 : Photoréacteur utilisé pour les tests photocatalytique

Figure-IV.1 : Structure cristalline de type spinelle. Composé : $ZnCr_2O_4$

Figure-IV.2: Diffractogramme DRX référence de $ZnCr_2O_4$

Figure-IV.3: Diffractogramme DRX de $ZnCr_2O_4$

Figure-IV.4: Diffractogramme DRX de $ZnCr_2O_4$: Sn(3%)

Figure-IV.5: Diffractogramme DRX de $ZnCr_2O_4$: Cu(3%)

Figure-IV.6: Diffractogramme DRX de $ZnCr_2O_4$: Sn(6%)

Figure-IV.7: Diffractogramme DRX de $ZnCr_2O_4$: Cu(6%)

Figure-IV.8 : Spectre IRTF référence de $ZnCr_2O_4$

Figure-IV.9 : Spectre IRTF de $ZnCr_2O_4$

Figure-IV.10: Spectre IRTF de ZnCr_2O_4 : Cu (3%)

Figure-IV.11 : Spectre IRTF de ZnCr_2O_4 : Sn (3%)

Figure-IV.12 : Spectre IRTF de ZnCr_2O_4 : Cu (6%)

Figure-IV.13 : Spectre IRTF de ZnCr_2O_4 : Cu (6%)

Figure-IV.14 : pH de charge nulle de ZnCr_2O_4

Figure-IV.15 : pH de charge nulle de ZnCr_2O_4 : Sn 3%

Figure-IV.16 : pH de charge nulle de ZnCr_2O_4 : Sn 6%

Figure-IV.17 : pH de charge nulle de ZnCr_2O_4 : Cu 3%

Figure-IV.18 : pH de charge nulle de ZnCr_2O_4 : Cu 6%

Figure-IV.19 : Dégradation photocatalytique du BM à pH 6,5 et pH 9

Figure-IV.20 : Décoloration du BM à pH 9

Figure-IV.21 : Dégradation photocatalytique du VG à pH 6,5 et pH 9

Figure-IV.22 : Décoloration du VG à pH 9

Figure-IV.23 : Dégradation photocatalytique du RC à pH 6,5 et pH 4

Figure-IV.24 : Dégradation photocatalytique du RC à pH 9

Figure-IV.25 : Décoloration du RC à pH 9



Tableau-III.1: Caractéristiques du colorant bleu de méthylène

Tableau-III.2 : Caractéristique du colorant rouge de congo

Tableau-III.3 : Caractéristique du colorant violet de gentiane

Tableau-IV.1 : Taille moyenne des cristallites

Tableau-IV.2 : pH de charge nulle des photocatalyseurs



BM : Bleu de Méthylène.

RC : Rouge congo

VC : Violet de gentiane.

IR : Infrarouge

DRX : Diffraction des rayons X

UV : Ultra-Violet.

CB : Bande de Conduction.

VB : Bande de Valence.

POA : Procédé d'Oxydation Avancée.

POAs : Procédés d'Oxydation Avancées.

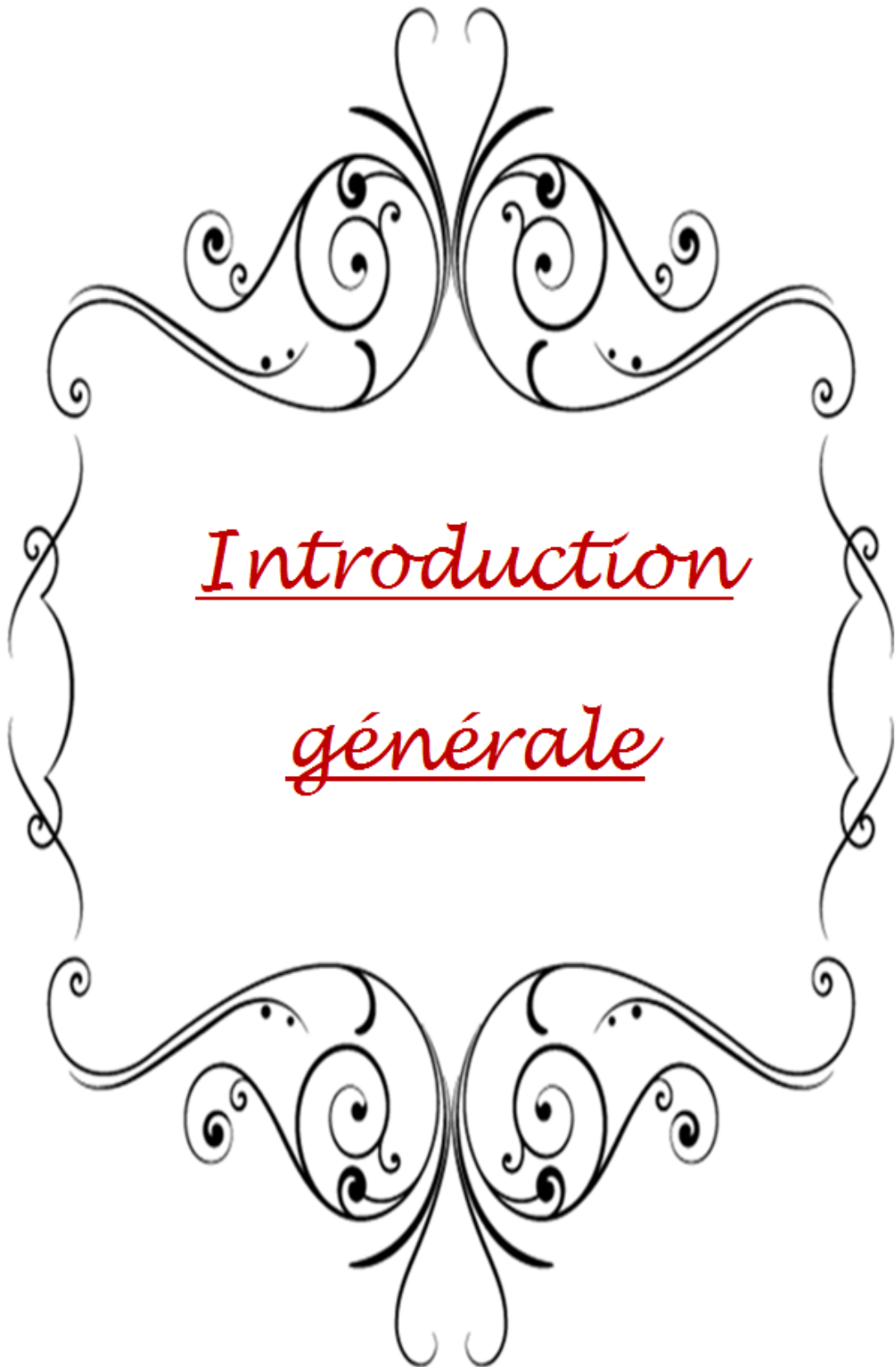
I : Intensité.

u.a. : Unité arbitraire

Abs : Absorbance.

C : Concentration.

T : Température.



Introduction générale

Avec les progrès, les percées et les innovations technologiques que connaît le monde actuel, l'industrialisation a atteint des niveaux trop élevés. Bien que cela fasse améliorer la qualité de notre vie, l'augmentation de notre consommation et l'industrialisation rapide nous ont également conduits à de nombreux problèmes et défis, qui sont trop importants pour être ignorés en ce moment [1]. L'industrialisation massive et rapide à travers le monde a conduit à une augmentation proportionnelle de l'utilisation de produits chimiques dont la plupart sont toxiques et qui sont rejetés dans l'environnement de façon non contrôlée et sans aucun traitement approprié. La grande majorité de ces produits chimiques toxiques sont des composés organiques difficiles à dégrader en raison de leur structure chimique complexe et de leur tendance à s'accumuler dans les cours d'eau pendant une période de temps plus longue. La pollution de l'eau est un problème mondial majeur car elle cause des dommages irréversibles aux sols, aux plantes, aux humains et aux animaux et propage de nombreuses épidémies et maladies chroniques. Les effluents colorés tels que ceux produits par les industries textiles sont souvent nocifs pour l'environnement et les eaux réceptrices, principalement parce qu'ils ont un impact sur la photosynthèse des plantes aquatiques à cause de la pénétration réduite de la lumière. De plus, les produits de dégradation des colorants peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques [2,3]. Les effluents colorés tels que ceux produits par les industries textiles sont souvent nocifs pour l'environnement et les eaux réceptrices, principalement parce qu'ils ont un impact sur la photosynthèse des plantes aquatiques à cause de la pénétration réduite de la lumière [4]. De plus, les produits de dégradation des colorants peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques [3,5]. De nombreuses méthodes physico-chimiques de traitement des composés chimiques des eaux usées sont disponibles, cependant, ces méthodes sont limitées en raison de leur coût élevé, de leur faible efficacité et de l'interférence d'un autre constituant des eaux usées. En plus, ces procédés produisent de grandes quantités de boues, ce qui constitue une menace en tant que polluant secondaire [6].

La photocatalyse hétérogène est un processus initié par la photogénération dans un matériau semi-conducteur irradié avec des photons à bande interdite, d'électrons et des trous au niveau des bandes de conduction et de valence, respectivement. Les charges électron-trou, après migration vers l'interphase du catalyseur, peuvent initier des réactions couplées de

réduction et d'oxydation, respectivement avec des accepteurs d'électrons et des espèces de donneurs d'électrons adsorbés sur ou près de la surface du semi-conducteur [7-9].

La nanoscience, la nanotechnologie et la science des matériaux sont aujourd'hui sur la voie d'une nouvelle renaissance scientifique et d'une vision scientifique profonde [10]. Les oxydes spinelles en tant que nanocatalyseurs utilisés dans divers domaines de catalyse, y compris la photocatalyse, ont été largement étudiés ces derniers temps, en raison de leur faible coût, de leur haute réactivité et de leur faible toxicité [11].

Divers matériaux tels que les spinelles (CuAl_2O_4 , CuCr_2O_4 , ZnCr_2O_4) ont été explorés comme photocatalyseurs et ils se sont montrés très efficaces [12].

La chromite de cuivre (CuCr_2O_4) avec une bande interdite étroite a acquis et est classée parmi les meilleurs oxydes mixtes de structure spinelle ayant été sollicités dans la destruction photocatalytique des colorants. La chromite de zinc (ZnCr_2O_4) cristallise dans le système cubique et a une structure spinelle normale. Dans cet oxyde mixte ZnCr_2O_4 , les ions Zn^{2+} non magnétiques et Cr^{3+} magnétiques ont une forte préférence pour les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques, respectivement [13].

Dans l'ensemble, les propriétés photocatalytiques des matériaux spinelles sont affectées par la méthode de synthèse utilisée. Ainsi, le défi est le développement d'une stratégie efficace pour booster l'activité photocatalytique du photocatalyseur en modifiant son efficacité à absorber la lumière. Grâce à leur structure tolérant une concentration élevée de défauts, propriétés physico-chimiques sont souvent ajustées par dopage par l'insertion de plusieurs métaux de transition avec différents états d'oxydation au niveau des sites constituants ce type de structure [14]. L'origine de ces photoréactivités améliorées est essentiellement liée à l'efficacité des centres de dopage pour piéger les porteurs de charge et intercéder dans le transfert interfacial.

L'objectif du présent travail est de développer par procédé sol-gel, des photocatalyseurs à base de ZnCr_2O_4 par dopage, capables de dégrader des colorants organiques en phase aqueuse, sous l'irradiation visible et de réduire le plus possible la recombinaison des charges électron/trou. Ce dopage est réalisé par deux métaux de transition l'étain (Sn) et le cuivre (Cu).

Le manuscrit de ce mémoire est constitué de deux parties distinctes :

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique portant sur le phénomène de pollution des eaux, le principe de la photocatalyse, les propriétés des oxydes spinelles et enfin la chromate et ses applications.

La deuxième partie regroupe les protocoles expérimentaux, à commencer par la synthèse des matériaux, leurs caractérisations et leur utilisation autant que photocatalyseurs pour la décoloration des eaux.





I.1. Introduction

La première description a été réalisée en 1546 par Georg Bauer, dit Georgius Agricola. Le nom dérive du latin spina, « épine », en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes. Il s'agit d'une espèce minérale de la famille des oxydes de formule $MgAl_2O_4$ (oxyde de magnésium et d'aluminium). C'est une pierre fine utilisée en joaillerie [15].

I.2. Description générale

I.2.1. La structure spinelle

international depuis leurs observation en 1915 par Bragg et Nishikawa [16,17], la structure spinelle fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. 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 . Le métal bivalent A peut être Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, et le métal trivalent B : Al, Fe, Cr, V, Ga, In.

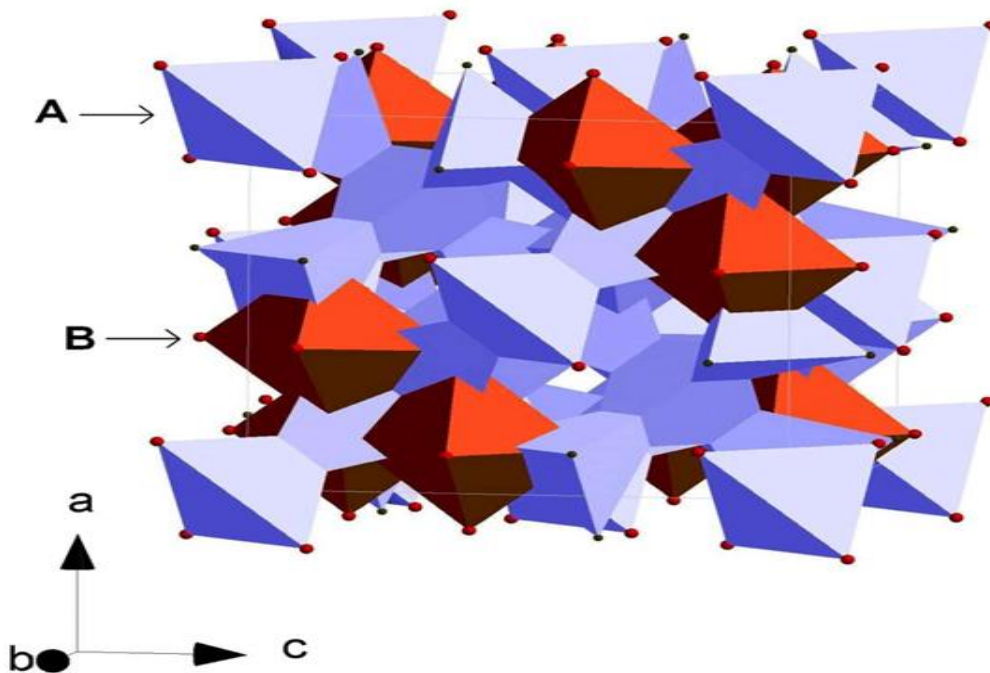


Figure-I.1: Structure des oxydes spinelle [18].

La maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

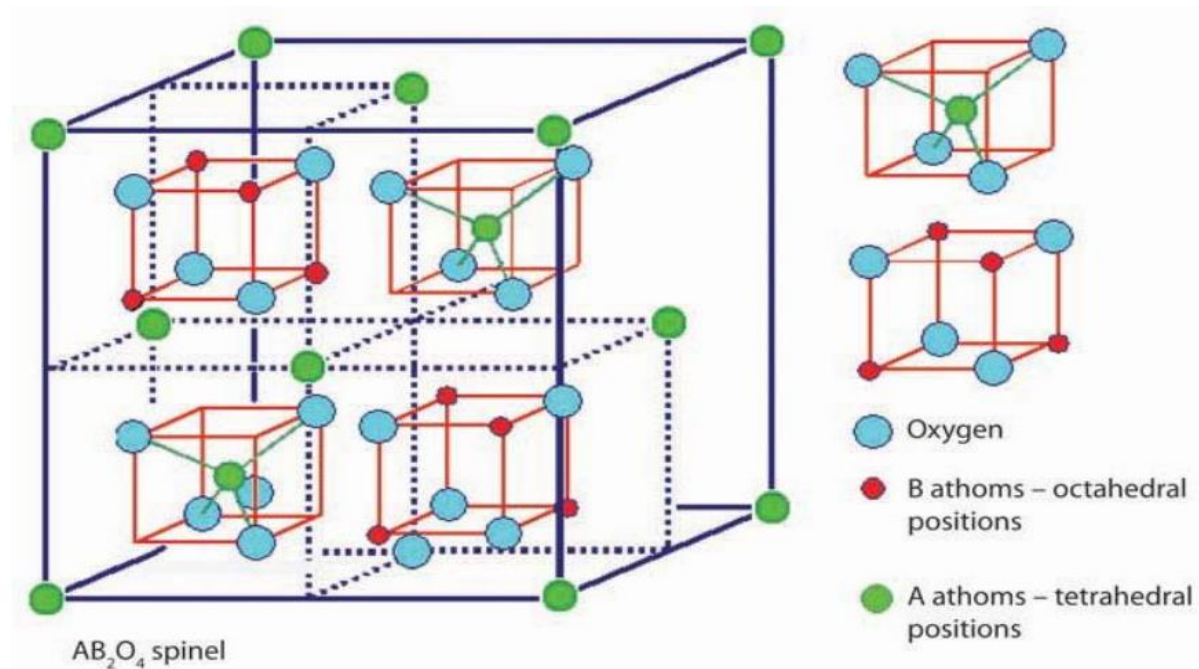


Figure-I.2 : La structure spinelle AB_2O_4 [19].

I.3. Classification des spinelles

Les cations A et B dans les deux spinelles cubiques peuvent se distribuer dans n'importe quelle proportion sur les sites octaédriques et tétraédriques. Barth et Posnjak, (1932) ont proposé pour la première fois, une classification systématique des distributions possibles.

$[A]^{2+}[B B]^{3+}O_4$, les ions métalliques divalents (A^{2+}) occupent des vides tétraédriques et les ions métalliques trivalents (B^{3+}) occupent des vides octaédriques. Des exemples d'oxydes de spinelle normaux sont $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$.

$[B]^{2+}[A B]^{3+}O_4$, les ions métalliques divalents (A^{2+}) occupent des sites octaédriques et les ions métalliques trivalents (B^{3+}) occupent la moitié des sites tétraédriques et octaédriques. Des exemples d'oxyde spinelle inverse sont Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$.

Dans un système d'oxyde spinelle aléatoire, la distribution cationique pourrait s'écrire $[A_{1-x}B_x]^{2+}[A_{x/2}B_{1-x/2}]^{3+}O_4$, où x - degré d'inversion. Les ions métalliques divalents (A^{2+}) et trivalents (B^{3+}) occupent la moitié des positions tétraédriques et octaédriques. $MnFe_2O_4$ et $ZnNiFe_2O_4$ sont les meilleurs exemples d'oxydes spinelles aléatoires.

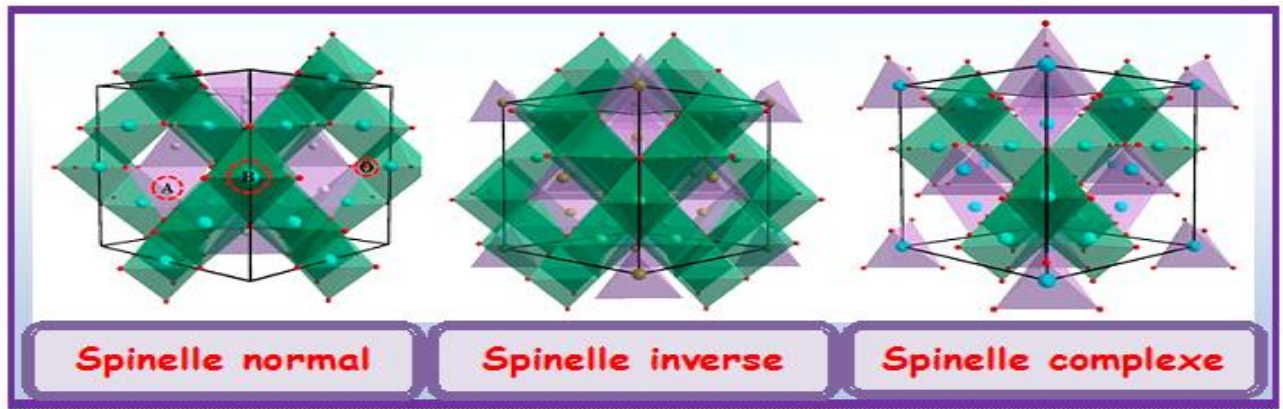


Figure-I.3 Les différents types des spinelles [20,21].

1.4. Propriétés des spinelles

1.4.1. Les propriétés physiques

Les composés inorganiques avec la structure spinelle AB_2X_4 ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles [22- 23]. 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 [24-25]. 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. D'autre part, les sites A de la structure spinelle deviendront actif du point de vue magnétiques [26]. 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 [27]. 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 [23,24]. 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 [25,26]. 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 [27-31]. Les propriétés magnétiques des spinelles ont fait l'objet de nombreuses controverses dans la

littérature [32,33]. Plusieurs études, ont montrés que les composés inorganiques avec la structure spinelle AB_2X_4 ont fascinés des physiciens pendant beaucoup d'années [29, 30], 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 [29-32]. 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 [32] peut adopter à un grand nombre de modèle d'ordre de charge [34]. 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 [35, 36].

I.4.2. Les propriétés chimiques

La consommation mondiale d'énergie ne cesse de s'accroître, entraîna avec elle l'augmentation des prix 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 [37].

I.4.3. Les propriétés optiques

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6 μm) [26], 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 [38].

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

I.4.4. 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 [39].

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 .

1.5. Méthodes de synthèse des spinelles

La littérature nous avance une multitude de méthodes et procédés de synthèse des oxydes spinelles, chacune présente des avantages et des inconvénients [40]. Le choix d'une telle méthode repose sur l'aspect environnemental et économique des réactifs utilisés et sur les applications envisagées à base de leurs propriétés magnétiques et optiques.

Les principales méthodes sont :

- ✚ Méthode de microémulsion ;
- ✚ Méthode sonochimique ;
- ✚ Méthode non hydrolytique ;
- ✚ Méthode solvothermale ;

✚ Méthode de co-précipitation ;

✚ **Méthode sol-gel.**

Méthode sol-gel

Il s'agit d'une technique chimique réalisée en phase liquide, qui a récemment été utilisée dans de nombreux domaines, notamment la science des matériaux et l'ingénierie de la céramique. Il a été principalement utilisé dans la fabrication de matériaux (généralement de l'oxyde métallique) qui commencent par une solution chimique qui agit comme un précurseur [41].

Le procédé typique sol-gel utilisé pour fabriquer des matériaux (figure-I.4) commence par une solution constituée de composés métalliques, tels que des alcoxydes métalliques et des acétylacétonates comme source d'oxydes, de l'eau comme agent d'hydrolyse, de l'alcool comme solvant et un acide ou une base comme catalyseur [42]. Les composés métalliques subissent une hydrolyse et une polycondensation à une température proche de la température ambiante, donnant naissance à un sol dans lequel des polymères ou des particules fines sont dispersés. Une autre réaction relie les particules, solidifiant le sol en un gel humide, qui contient encore de l'eau et des solvants. Habituellement, diverses formes sont formées lors de la transformation sol-gel. La vaporisation de l'eau et des solvants produit un gel séché, l'un des produits finaux. Le chauffage des gels à plusieurs centaines de degrés et à des températures plus élevées produit des matériaux oxydés denses comme produits finaux [43].

La méthode sol-gel est caractérisée par la basse température de traitement. Il est à noter que la science et la technologie du sol-gel sont une base importante pour la nanotechnologie, car la plupart des produits en gel peuvent être constitués de particules nanométriques et de pores, ou avoir des nanostructures [44]. Puisque le traitement du sol-gel commence à partir de la solution, le traitement du sol-gel est assez polyvalent; des matériaux de formes et de microstructures diverses peuvent être préparés. Le tableau 1 montre les formes des matériaux fabriqués par la méthode du sol-gel. Des corps en vrac peuvent être fabriqués en coulant le sol gélifiant dans un moule. Les fibres peuvent être extraites du sol visqueux, si le sol de composition appropriée est utilisé. Les films de revêtement peuvent être fabriqués par revêtement par immersion ou revêtement par centrifugation du sol. Des films non supportés peuvent être réalisés en synthétisant le film à l'interface entre la solution d'alcoxyde et l'eau. Les membranes sont préparées en versant le sol sur l'oxyde poreux avec

des pores grossiers. Les particules avec une distribution granulométrique nette peuvent être précipitées et cultivées dans le sol.

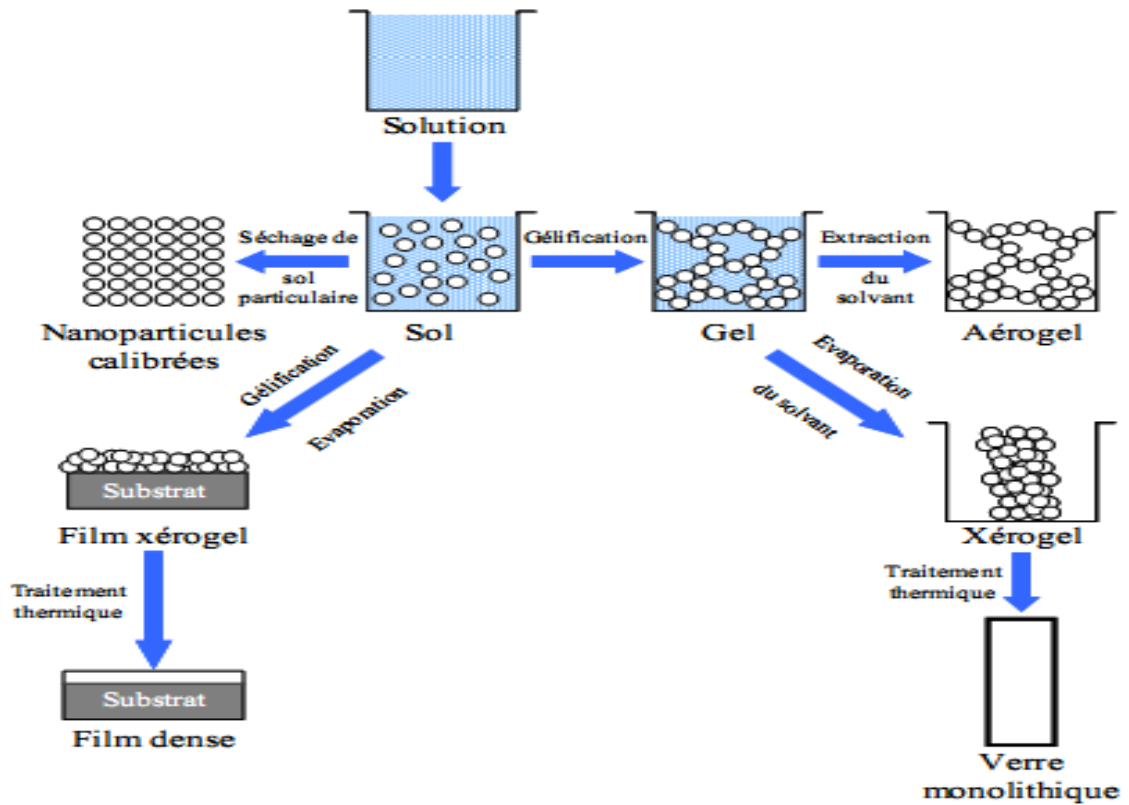


Figure-I.4 : Les étapes du procédé sol-gel [45].

1.6. Chromite de Zinc ($ZnCr_2O_4$)

La chromite de zinc ($ZnCr_2O_4$) cristallise dans le système cubique et a une structure spinelle normale. Dans cet oxyde mixte $ZnCr_2O_4$, les ions Zn^{2+} non magnétiques et Cr^{3+} magnétiques ont une forte préférence pour les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques, respectivement [46].

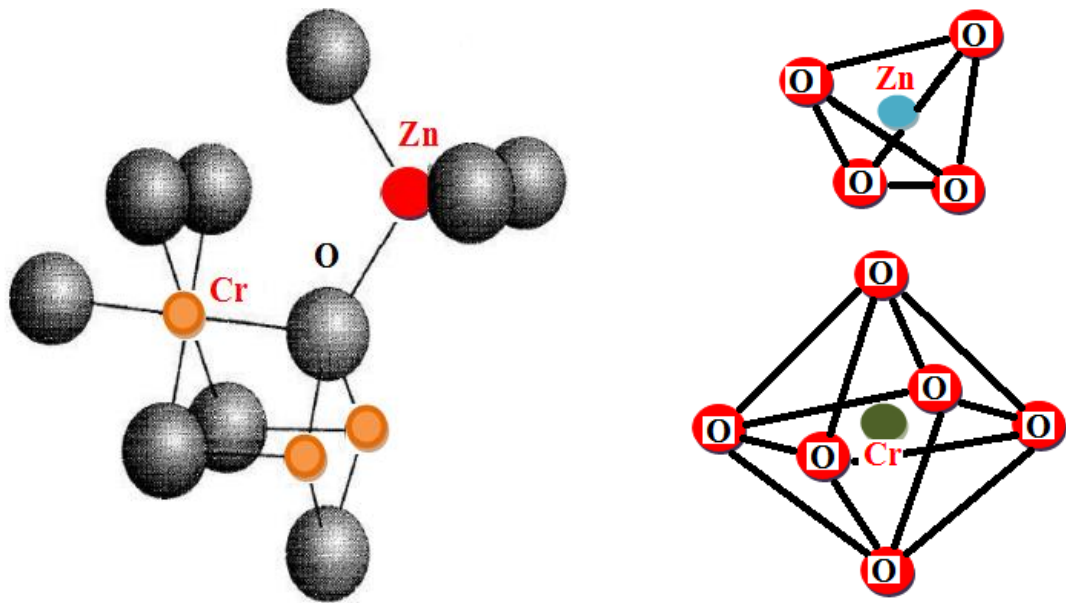


Figure-I.5 : Structure de ZnCr_2O_4 [47,48].

Le ZnCr_2O_4 comme la plupart des oxydes spinelles contenant des ions de métaux de transition peut agir comme catalyseur efficace dans de nombreux processus chimiques hétérogènes tels que l'oxydation du CO, la combustion catalytique d'hydrocarbures [49], la réduction de plusieurs molécules organiques et aussi autant que détecteur de gaz détection [50,51]. La chromite de zinc (ZnCr_2O_4) est l'un des matériaux de catalyse utiles pour le contrôle de la pollution atmosphérique, la synthèse de carburant alternatif et les matériaux de capteur. Un ensemble combiné de catalyseurs $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ est largement utilisé dans le contrôle des émissions de CO pour l'automobile. Le ZnO est un oxyde semi-conducteur de type n, capable de donner des électrons, tandis que Cr_2O_3 est un oxyde de type p, capable d'extraire des électrons. Mais les deux sont bons pour la catalyse d'hydrogénation. Les spinelles de zinc se trouvent généralement comme minéraux accessoires dans une large gamme de roches de la croûte terrestre. En outre, les spinelles ont également trouvé une application fréquente dans la science des matériaux. Par exemple, les spinelles de chromite de zinc (ZnCr_2O_4) sont couramment utilisés comme matériaux catalytiques [52-54] et comme capteurs d'humidité [55].



II.1. Définition de la photocatalyse

La *photocatalyse* est la fusion de la photochimie et de la catalyse. Le mot «photocatalyse» est dérivé de la langue grecque et composé de deux parties:

- Le préfixe «*photo*» signifie *lumière*.
- La *catalyse* est le processus par lequel une substance consiste à modifier la vitesse de transformation chimique des réactifs sans être finalement modifiée. La substance connue pour être un catalyseur augmente la vitesse de la réaction en réduisant l'énergie d'activation.

Par conséquent, la photocatalyse est un processus où la lumière et les catalyseurs sont utilisés simultanément pour soutenir ou accélérer une réaction chimique. Ainsi, «*la photocatalyse peut être définie comme «une accélération par catalyse d'une réaction induite par la lumière»*».

Les photocatalyseurs sont classés en deux catégories: homogènes et hétérogènes [56-58].

Les procédés photocatalytiques homogènes sont principalement utilisés avec des complexes métalliques comme catalyseurs (complexes de métaux de transition comme le fer, le cuivre, le chrome, etc.). Dans ce processus, sous les conditions photoniques et thermiques, l'état d'oxydation plus élevé des complexes d'ions métalliques génère des radicaux hydroxyles. Ensuite, ces radicaux hydroxyles réagissent avec la matière organique qui entraîne la destruction des matières toxiques. Alors que, la photocatalyse hétérogène est une méthode techniquement douée qui peut être utilisée pour la dégradation de divers polluants organiques dans les eaux usées [56-58].

Ce procédé présente plusieurs avantages par rapport aux processus concurrents [56,58,59]. Parmi ces avantages, on peut citer :

- (i) une minéralisation complète,
- (ii) aucun problème d'élimination des déchets,
- (iii) un faible coût et
- (iv) la nécessité de conditions de température et de pression douces.

Par exemple, les oxydes semi-conducteurs (TiO_2 , ZnO , SnO_2 et CeO_2) agissent principalement comme des photocatalyseurs hétérogènes, en raison de la combinaison favorable des structures électroniques qui sont caractérisées par une bande de valence remplie

et une bande de conduction vide, des propriétés d'absorption de la lumière, caractéristiques de transport de charge et la durée de vie des états excités [57,58,60-62]. Un excellent photocatalyseur possède certaines caractéristiques entre autres ; (i) photoactif, (ii) capable d'utiliser la lumière visible et/ou proche des UV, (iii) biologiquement et chimiquement inerte, (iv) photostable (c.-à-d. Stabilité vis-à-vis de la photo-corrosion), (v) peu couteux et (vi) non toxique.

La photocatalyse est une méthode extraordinaire qui peut être utilisée à diverses fins comme la dégradation de divers polluants organiques dans les eaux usées, la production d'hydrogène, la purification de l'air et l'activité antibactérienne. Récemment, le procédé photocatalytique est l'un des procédés les plus utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées dont l'objectif est d'aboutir à une minéralisation complète des polluants dans des conditions de température et de pression modérées.

En général, la photocatalyse peut être définie comme «*un changement du taux de réactions chimiques ou de leur génération sous l'action de la lumière en présence de substances appelées photocatalyseurs qui absorbent les quanta de lumière et participent aux transformations chimiques des réactifs*» [63].

II.2. Mécanisme de la photocatalytique

La réaction photocatalytique dépend principalement de la longueur d'onde ou de l'énergie lumineuse (photon) et du catalyseur. En général, les matériaux semi-conducteurs sont utilisés comme catalyseurs qui agissent comme sensibilisateurs pour l'irradiation du processus redox stimulé par la lumière en raison de leur structure électronique, qui se caractérise par une bande de valence remplie et une bande de conduction vacante [60,63]. La figure 2.1 montre la représentation schématique du mécanisme photocatalytique à semi-conducteur.

Les étapes fondamentales du processus de photocatalyse des semi-conducteurs sont les suivantes [56-58,60,63]:

- ✚ Lorsque l'énergie lumineuse en termes de photons tombe sur la surface d'un semi-conducteur et si l'énergie du rayon incident est équivalente ou supérieure à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur, les électrons de la bande de valence sont agités et se déplacent vers la bande de conduction du semi-conducteur.

- ✚ Des trous seraient laissés dans la bande de valence du semi-conducteur. Ces trous dans la bande de valence peuvent oxyder les molécules donneuses et réagir avec les molécules d'eau pour générer des radicaux hydroxyles (Les radicaux hydroxyles ont un fort pouvoir oxydant responsable de la dégradation des polluants).
- ✚ Les électrons de la bande de conduction réagissent avec les espèces d'oxygène dissous pour former des ions superoxyde. Ces électrons induisent les réactions redox.

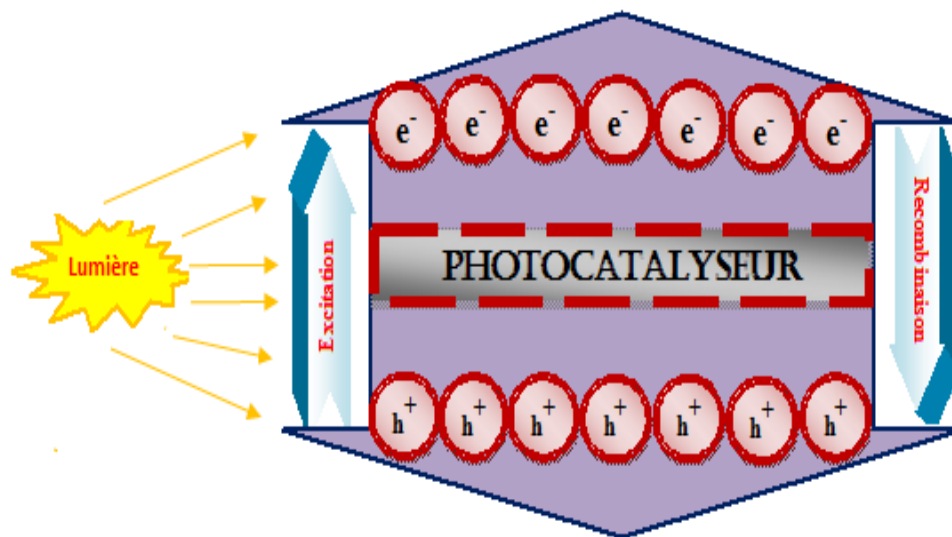


Figure-II.1 : Mécanisme de l'activité photocatalytique d'un semi-conducteur

Ces trous et électrons pourraient subir des réactions d'oxydation et de réduction successives avec n'importe quelle espèce, qui pourraient être adsorbées à la surface du semi-conducteur pour donner les produits nécessaires.

II.2.1. Mécanisme d'oxydation

La surface du photocatalyseur contient de l'eau, qui est mentionnée comme «eau absorbée». Cette eau est oxydée par les trous positifs créés dans la bande de valence en raison du déplacement des électrons vers la bande de conduction à la suite de l'irradiation lumineuse, laissant ainsi la place à la formation de radicaux hydroxyles (OH^\bullet) (agents qui ont un fort pouvoir de décomposition oxydant). Par la suite, ces radicaux hydroxyles réagissent avec la matière organique présente dans les polluants. Si l'oxygène est présent lorsque ce processus se produit, les radicaux intermédiaires dans les composés organiques ainsi que les molécules d'oxygène peuvent subir des réactions en chaîne radicalaires et

consommer de l'oxygène dans certains cas. Dans un tel cas, la matière organique se décompose finalement pour devenir du dioxyde de carbone et de l'eau [56,59,60]. Dans de telles circonstances, les composés organiques peuvent réagir directement avec les trous positifs, entraînant une décomposition oxydative. Les processus d'oxydation complets ont été présentés sur la figure 2.2.

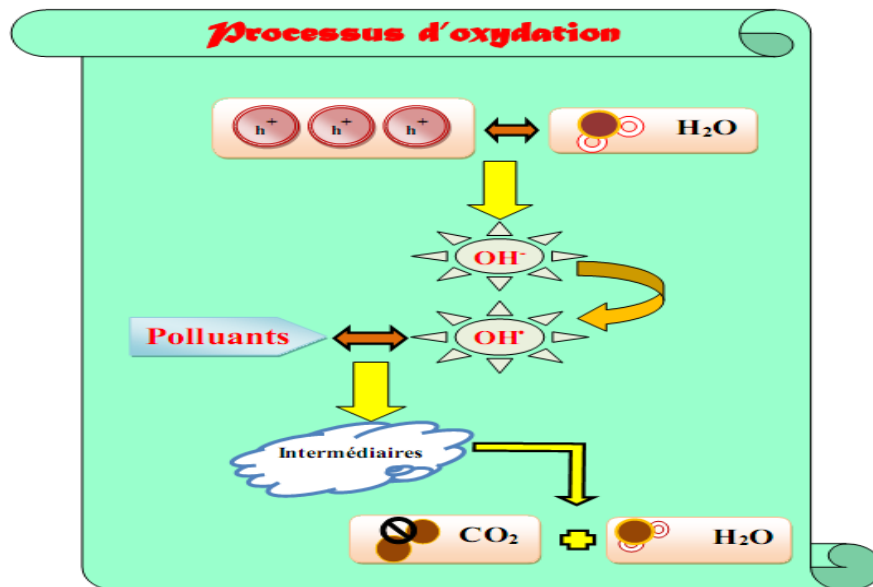


Figure-II. 2 : Représentation schématique du mécanisme d'oxydation

II.2.2. Mécanisme de réduction

La figure 2.3 représente le processus de réduction, la réduction de l'oxygène contenu dans l'air se produit comme une réaction d'appariement [56,57]. La réduction de l'oxygène est une alternative à la génération d'hydrogène car l'oxygène est une substance facilement réductible. Les électrons de la bande de conduction réagissent avec les espèces d'oxygène dissous pour former des anions superoxyde. Ces anions superoxyde se fixent aux produits intermédiaires dans la réaction oxydative, formant du peroxyde ou se transformant en peroxyde d'hydrogène puis en eau. La réduction est susceptible de se produire plus facilement dans la matière organique que dans l'eau. Par conséquent, la concentration plus élevée de matière organique a tendance à augmenter le nombre de trous positifs. Cela réduit la recombinaison des porteurs et améliore l'activité photocatalytique [56,60,62].

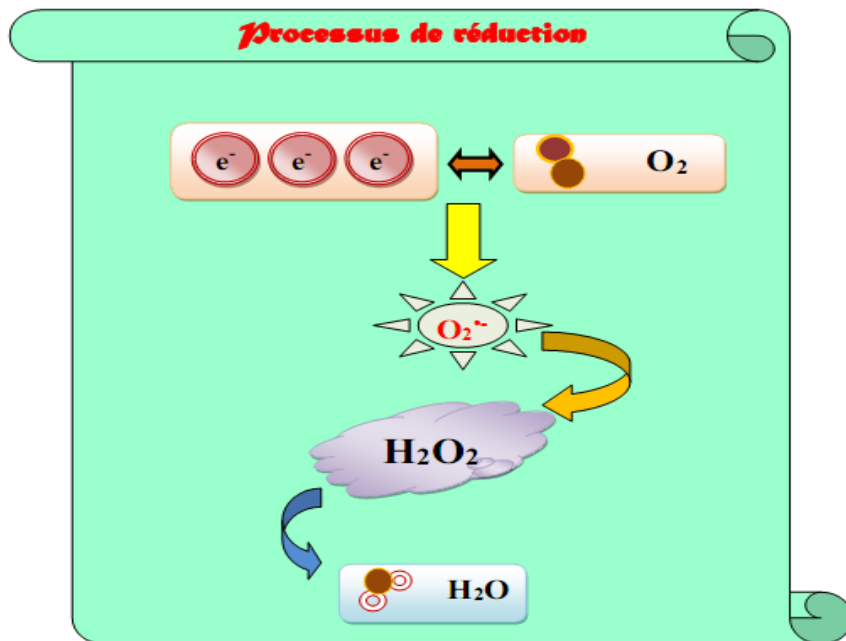
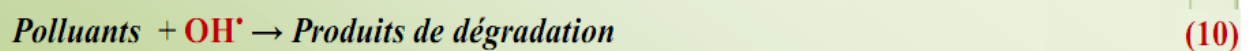
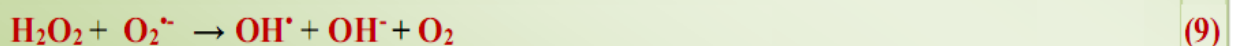
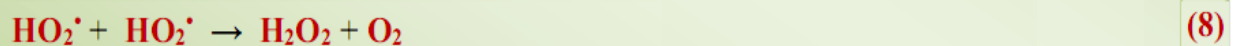
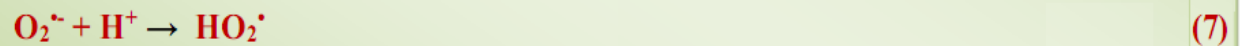
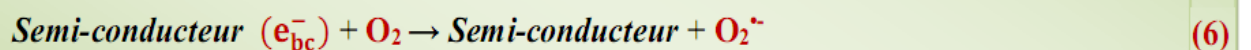
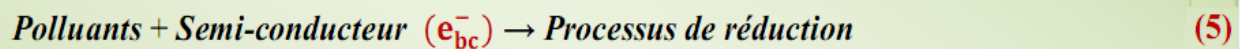
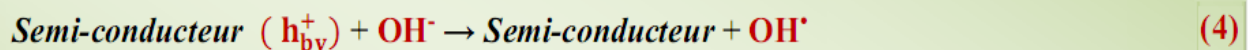
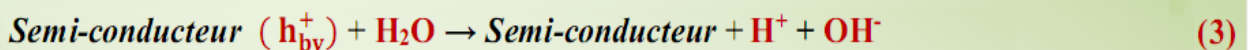
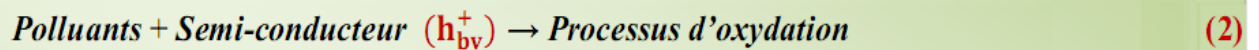
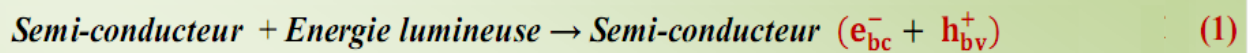


Figure-II.3 : Représentation schématique du mécanisme de réduction

De façon générale, le mécanisme des réactions photocatalytiques sur des semi-conducteurs est représenté par l'enchaînement réactionnel suivant [61,64].



II.3. Paramètres opératoires affectant la photocatalyse

Le taux de photo-minéralisation d'un composé organique par procédé photocatalytique dépend principalement des paramètres suivants: structure, forme, taille et surface du photocatalyseur, température de réaction, pH, intensité lumineuse, quantité de catalyseur et concentration des eaux usées [56-58,65-67].

II.3.1. Structure cristalline, forme, taille et surface du photocatalyseur

La structure du catalyseur joue un rôle clé dans l'obtention d'une activité photocatalytique supérieure. Par exemple, le matériau TiO_2 a trois phases telles que l'anatase, le rutile et la brookite. Mais la phase la plus sensible et attractive est la phase anatase ayant une activité photocatalytique notable en raison de sa stabilité, de la position de la bande de conduction, du degré plus élevé d'hydroxylation et du pouvoir d'adsorption [68,69].

D'un autre côté, la morphologie agit également comme un facteur potentiel qui influe sur l'efficacité de dégradation finale qui a été signalée précédemment [66,67,70]. Saravanan et al. ont rapporté que les échantillons de ZnO de forme sphérique montrent une efficacité plus élevée par rapport aux échantillons de ZnO en forme de fuseau et de tige en raison de sa grande surface [64].

Les nanomatériaux ayant une grande surface et une taille plus petite sont comparés à des matériaux en vrac de sorte qu'ils peuvent effectivement montrer une efficacité plus élevée dans la réaction photocatalytique. Comparé au TiO_2 en vrac, le matériau nanométrique TiO_2 montre plus d'efficacité pour la purification de l'eau et la capacité de recyclage en raison de sa plus petite taille [71,72]. Lorsque la taille du catalyseur est plus petite, un grand nombre d'atomes s'accumulent à la surface d'un catalyseur, ce qui entraîne une augmentation du rapport surface/volume. Cette propriété améliore le nombre de sites actifs et les taux de transfert des porteurs de charge interfaciaux, réalisant ainsi des activités catalytiques plus élevées [72]. Et il est également bien connu que la réaction d'oxydoréduction photocatalytique se produit principalement à la surface des photocatalyseurs et que les propriétés de surface influencent donc significativement l'efficacité du catalyseur [60,64].

II.3.2. Effet de la température de réaction

De nombreux chercheurs ont étudié la dépendance de l'activité photocatalytique à la température de réaction [56,57,73]. Au cours de la réaction photocatalytique du matériau

TiO₂, lorsque la température est élevée au-dessus de 80°C, cela favorisera le processus de recombinaison électron-trou et de désorption des espèces réactives adsorbées, entraînant une diminution de l'activité photocatalytique. La dépendance de la vitesse de dégradation à la température est reflétée par la faible énergie d'activation (5–20 kJ mol⁻¹) par rapport aux réactions thermiques ordinaires. En raison de l'activation photonique, la chaleur n'est pas requise pour les systèmes photocatalytiques et peut fonctionner à température ambiante. La température de réaction optimale pour l'activité photocatalytique du matériau TiO₂ serait comprise entre 20 et 80°C. Lorsque la température est à 0°C, il y a une augmentation de l'énergie d'activation apparente [64]. Cette plage optimale dépend principalement de l'énergie d'activation du matériau dans la réaction photocatalytique [74].

II.3.3. Effet du pH

Dans les réactions photocatalytiques, le pH de la solution est un facteur vital, car il explique clairement les propriétés de charge de surface du photocatalyseur. Shourong et al. ont signalé que le changement de pH affecte l'efficacité de la dégradation des polluants organiques [75-77]. La dégradation photocatalytique du matériau TiO₂ pour Reactive Blue 4 a été effectuée dans différentes conditions de pH [78]. Les résultats ont été clairement expliqués que la moindre efficacité de dégradation dans les solutions acides (pH<5) due à la dégradation du colorant est à la traîne par la forte concentration de protons. Cependant, en milieu alcalin (pH> 10), l'existence d'ions hydroxyles désamorce les produits finaux acides produits par la réaction de photodégradation. De plus, une baisse inattendue de la dégradation a été détectée dans la gamme alcaline (pH 11-13) car les radicaux hydroxyles (OH) sont rapidement éliminés et ne réagissent pas avec les colorants [77,78]. L'effet du pH sur la vitesse de réaction peut être interprété en termes d'interactions électrostatiques entre les particules chargées et les contaminants. Celles-ci influencent l'adsorption et par conséquent les propriétés de surface.

II.3.4. Effet de l'intensité lumineuse

La vitesse de dégradation de la réaction photocatalytique dépend principalement de l'intensité lumineuse. Les quanta de lumière absorbés par tout photocatalyseur ou réactif sont donnés par le rendement quantique qui est le rapport de la vitesse de réaction à la vitesse d'absorption du rayonnement. Le résultat des réponses de la réaction photocatalytique variait selon les différentes longueurs d'onde de la source lumineuse [73,74,77,79]. Le catalyseur TiO₂ a une large bande interdite (3,2 eV) qui absorbe principalement dans la région UV [77].

La vitesse de réaction de dégradation du TiO₂ varie pour différentes intensités de lumière comme suit; la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de l'intensité lumineuse dans la plage de 0 à 20 mW/cm². Certes, la vitesse de réaction dépend de la racine carrée de l'intensité lumineuse (demi-ordre) au-dessus d'une certaine valeur (~25 mW / cm²) d'intensité lumineuse intermédiaire. La vitesse de réaction diminue à une irradiation lumineuse de haute intensité en raison de la promotion d'une plus grande recombinaison électron-trou. L'intensité lumineuse excessive favorise une plus grande recombinaison électron-trou provoquant ainsi une diminution de la vitesse de réaction [83,84,77,79].

II.3.5. Effet de la quantité du catalyseur

La quantité du catalyseur (échantillon) influence également l'efficacité de la dégradation photocatalytique. S'il la quantité du catalyseur augmente, le nombre des sites à sa surface augmentent aussi, ce qui multiplie le nombre de radicaux OH[•] et O₂^{-•} [72,74]. En conséquence, le taux de dégradation photocatalytique est augmenté. Konstantinou et coll. ont précisé que la vitesse de dégradation est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur dans tout système réactionnel [61]. Cependant, une augmentation de la charge du catalyseur au-delà d'une certaine concentration optimale, entraîne une diminution de la vitesse de dégradation car il y aura une diminution de la profondeur de pénétration de la lumière dans la solution et par conséquent une diminution de la diffusion lumineuse.

II.3.6. Effet de la concentration du polluant

Un autre facteur important pour déterminer le taux de dégradation est le type de polluant et leur concentration [56,57,73,74]. De nombreux chercheurs ont rendu compte de l'activité photocatalytique dans des conditions de fonctionnement similaires et en utilisant un catalyseur similaire, mais la variation de la concentration préliminaire des contaminants de l'eau résulte du temps d'irradiation différent nécessaire pour atteindre une minéralisation complète [56,57,73, 74,80] Kiriakidou et coll. ont rapporté que le matériau TiO₂ montre une efficacité différente dans des conditions de fonctionnement similaires avec l'utilisation de différentes concentrations d'orange acide-7 (25–600 mg/L) et les résultats indiquent qu'un taux de dégradation complet a été atteint (25–100 mg / L). Après cela, le taux de dégradation diminue à une concentration plus élevée de colorant (200–600 mg/L) [81]. L'observation ci-dessus a été entièrement approuvée par le même type de plusieurs rapports précédents [73,74,77,79].

II.4. Les avantages de la photocatalyse

Les avantages de la technologie photocatalytique sont les suivants [56-58, 61,62].

- ❖ La photocatalyse offre un bon substitut aux méthodes de traitement conventionnelles (adsorption sur charbon actif, ultra filtration, osmose inverse, coagulation par des agents chimiques, échange d'ions sur résines adsorbantes synthétiques) avec la capacité d'utiliser des énergies solaires renouvelables et sans pollution.
- ❖ La photocatalyse conduit à la formation de produits inoffensifs, contrairement aux méthodes de traitement conventionnelles qui transfèrent les polluants d'une phase à une autre.
- ❖ Le procédé photocatalytique peut être utilisé dans la destruction de divers composés dangereux dans différents flux d'eaux usées.
- ❖ Les conditions de réaction pour la photocatalyse sont douces, le temps de réaction est modeste et un apport chimique moindre est requis.
- ❖ Production minimale de déchets secondaires avec possibilité d'application à la génération d'hydrogène, aux traitements en phase gazeuse et aqueuse ainsi qu'aux traitements en phase solide (sol) dans une certaine mesure.

II.5. Les limites de la photocatalyse

L'activité photocatalytique dépend des limitations suivantes [56-58]:

- ❖ Transfert de charge interfaciale
- ❖ Améliorer la séparation des charges et l'inhibition de la recombinaison des porteurs de charges.

Celles-ci sont essentielles pour améliorer l'efficacité du processus photocatalytique.





Dans cette partie, nous allons présenter, les propriétés physico-chimiques des colorants (BM et VG), les protocoles de synthèse des matériaux pure et dopés, les techniques de caractérisation et de mesure (DRX, IR et UV-Visible) ainsi que le dispositif expérimentale de dégradation photocatalytique.

III.1 Polluants et réactifs

III.1.1 Polluants étudiés: Bleu de méthylène (BM), Rouge congo (RC) et Violet de gentiane (VC)

Les polluants utilisés comme composés modèles lors de la dégradation catalytique sont des composés de la famille des colorants cationiques (BM et VG) et anionique (RC). Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux colorants ainsi que leurs structures sont données dans les tableaux (III,1,2 et 3).

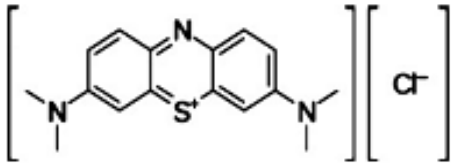
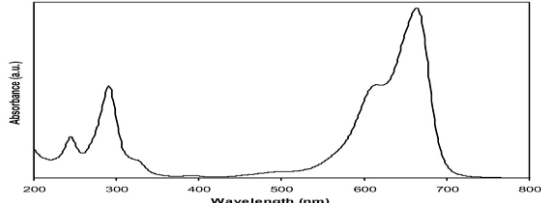
Nom générique	Bleu de méthylène
CAS No.	61-73-4
Nature du colorant	Cationique
Apparence	Poudre
Couleur de la poudre	Vert foncé
Couleur en solution	Bleu
Nom chimique (IUPAC)	3,7-bis(Diméthylamino)-phénathiézin-5-ium chloride
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Poids moléculaire	319.86 g/mol
Volume moléculaire	390.2 (cm ³ /g mol)
λ_{max} (nm)	665
Point de fusion	100°C
Solubilité	40 g·L ⁻¹ à 20°C
pH	6.0
Structure chimique	
Spectre UV-Visible	

Tableau-III.1: Caractéristiques du colorant bleu de méthylène [82-84].

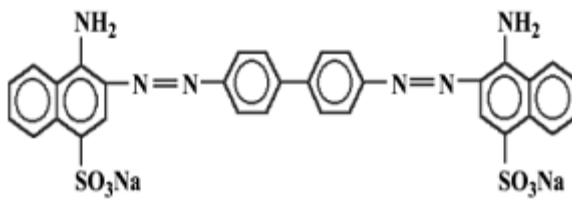
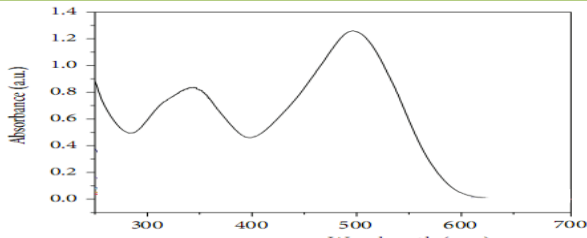
Nom générique	Rouge de congo
CAS No.	573-58-0
Nature du colorant	Azoïque (N=N)
Apparence	Poudre
Couleur	Rouge
Nom chimique (IUPAC)	Disodium 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naphthalen-2-yl)diazenylphenyl]phenyl]diazenyl-naphthalene-1-sulfonate
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Poids moléculaire	696.66 g/mol
Volume moléculaire	
λ_{max} (nm)	496
Point de fusion	>360°C
Solubilité	25g/l à 20°C)
pH	3.0 - 5.2
Structure chimique	
Spectre UV-Visible	

Tableau-III.2 : Caractéristique du colorant rouge de congo [85-87].

Nom générique	Violet de gentiane (Cristal violet)
CAS No.	548-62-9
Nature du colorant	Cationique
Apparence	Poudre
Couleur	Violet
Nom chimique (IUPAC)	Hexamethylpararosaniline chloride
Formule chimique	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Poids moléculaire	407.98 g/mol
λ_{max} (nm)	595
Point de fusion	215 °C
Solubilité	4 g/l à 25°C)
pH	3.0 - 5.2

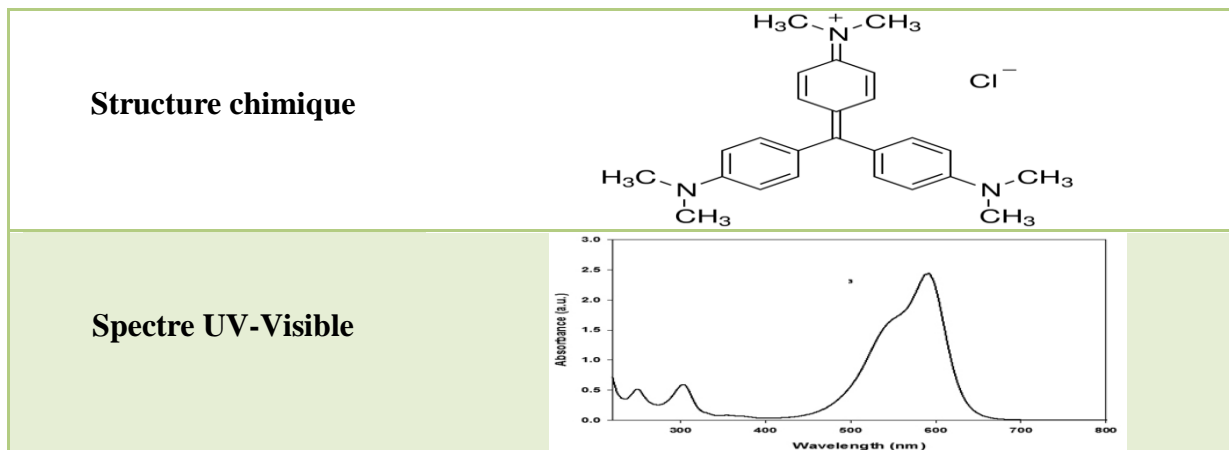


Tableau-III.3 : Caractéristique du colorant violet de gentiane [88-90].

III.1.2. Réactifs chimiques utilisés

- Nitrates de chrome
- Nitrates de zinc
- Nitrate de cuivre
- Chlorure d'étain
- Acide citrique
- Acide oxalique
- Chlorure de sodium
- Acide chlorhydrique
- Hydroxyde de sodium
- Ethanol

III.2. Préparations des photocatalyseurs

III.2.1. Préparation de l'oxyde non dopé :

Le procédé utilisé pour l'élaboration des poudres de $ZnCr_2O_4$ non dopé est le procédé sol-gel, dont le protocole est schématisé sur la figure III-1.

Des quantités appropriées de matières de départ $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,1 M, 99,0%) et $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,05 M, 99,0%) ont été dissoutes dans de l'éthanol (95,0%), puis lentement dans une solution éthanolique d'acide oxalique (0,15 M, 99,8%) a été ajouté à température ambiante sous agitation magnétique constante. Le mélange a été agité pendant 18 h puis évaporé à 70°C pendant 2h sous agitation constante qui a conduit à la formation d'un sol.

Le sol a été chauffé à 120°C dans un four de cuisson jusqu'à formation d'un gel. Le gel a été broyé dans un mortier d'agate et transformé en poudre et lavée plusieurs fois à l'eau distillée.

La poudre a été lentement chauffée à 250°C pendant 2h pour décomposer complètement les matières organiques, puis elle a été calcinée à 650°C pendant 4h pour obtenir le spinelle bien cristallisé.

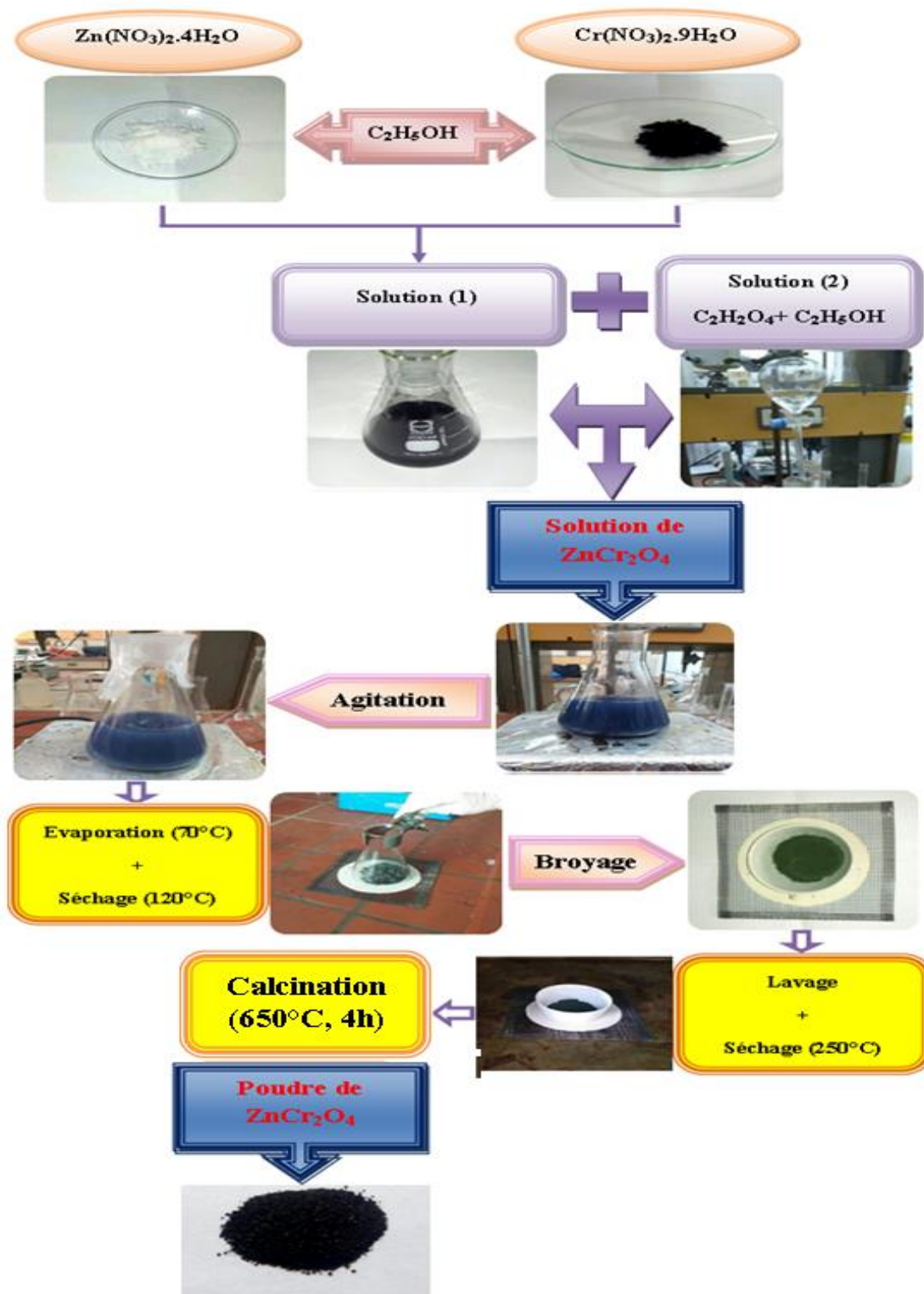


Figure-III.1 : Protocole de synthèse de ZnCr₂O₄ non dopé [91-93].

III.2.2. Préparation de l'oxyde dopé :

La chromite de zinc a été dopée par deux métaux de nombres d'oxydation différents, qui sont le cuivre et l'étain. Les taux de dopage ont été fixés à 3 et 6%, afin de ne pas modifier la structure cristalline de l'oxyde spinelle. Le protocole de synthèse est le même (figure-III.2). les solutions dopantes sont introduites dans la solution des précurseurs avant l'évaporation.

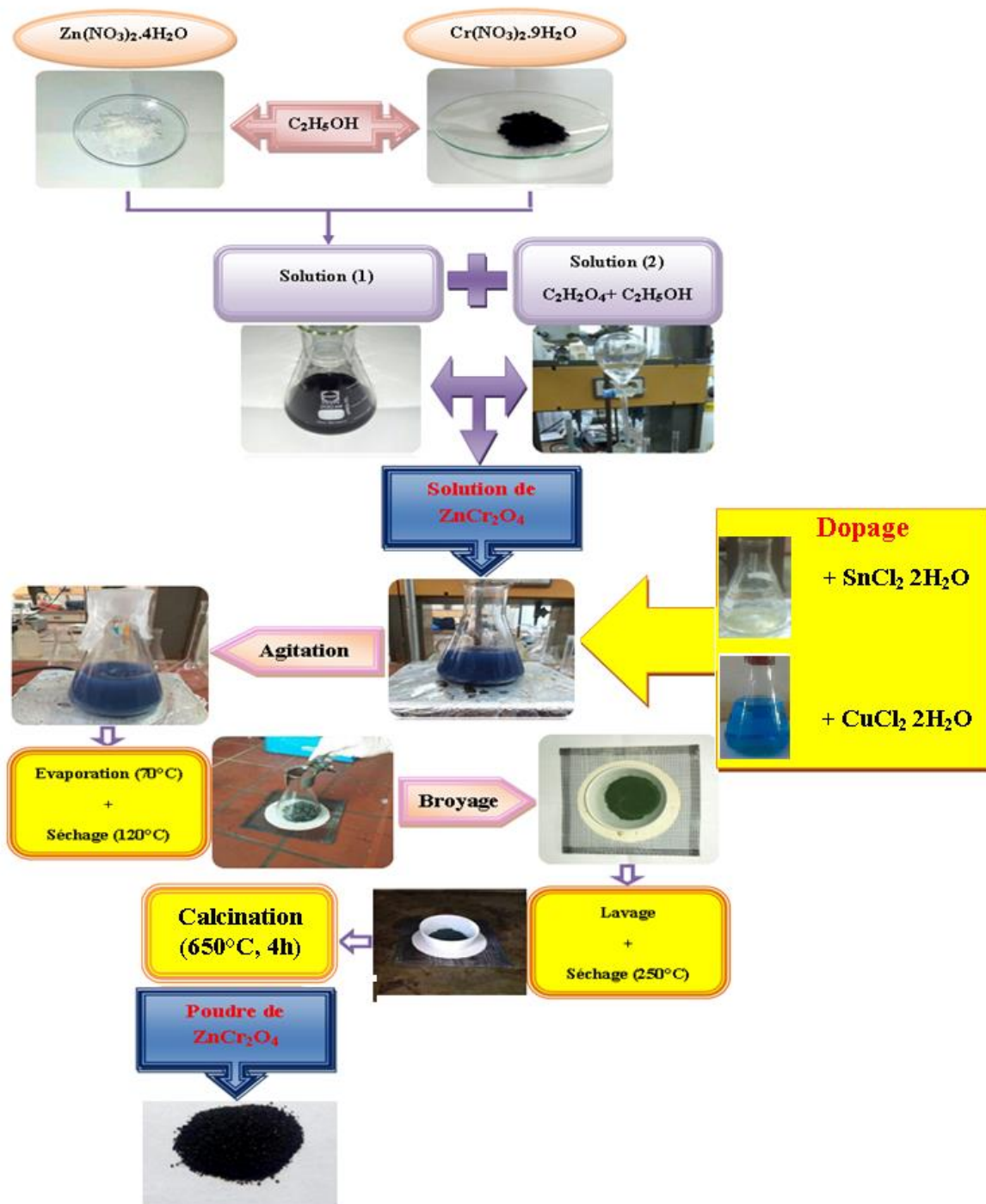


Figure-III.2 : Protocole de synthèse de ZnCr₂O₄ dopé

III.3. Techniques analytiques et de caractérisation

III.3.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible (UV-Vis) est une méthode spectroscopique basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde située dans le domaine de l'UV ou bien dans le visible. Les orbitales moléculaires de transition $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, contiennent des groupements chromophores qui conduisent à des bandes d'absorption dans le domaine UV-Vis. Ainsi les molécules capables d'absorber un rayonnement dont la longueur d'onde (λ) est comprise entre 200 nm et 800 nm peuvent être identifiables et éventuellement quantifiables par spectroscopie UV-Vis.

Un spectre UV-visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de la radiation lumineuse traversant l'échantillon solubilisé [94].

Pour ce faire, on utilise un spectrophotomètre dont le principe est le suivant :

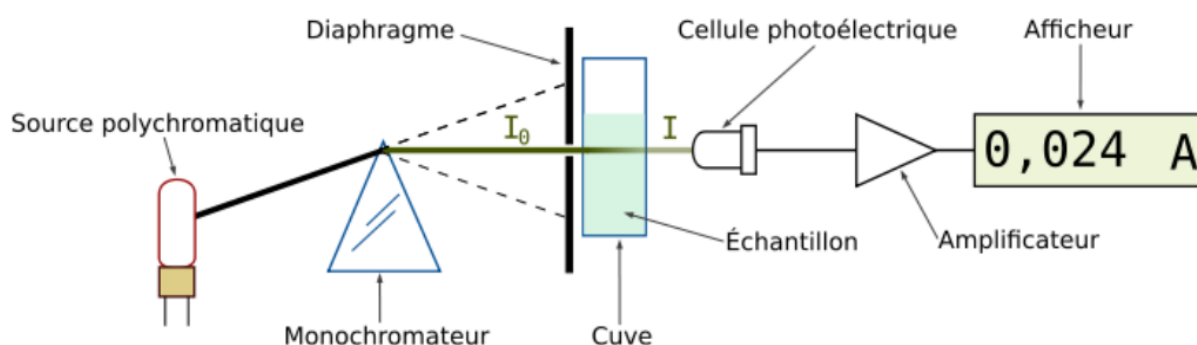


Figure-III.3 : principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible

La lumière blanche est un mélange de radiations de couleurs (longueurs d'ondes) différentes séparables par un monochromateur. Un diaphragme permet de sélectionner une radiation et l'on mesure l'intensité de cette radiation après son passage dans l'échantillon.

L'appareil affiche l'absorbance de l'échantillon définie par :

$$A_\lambda = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

où :

- I_0 est l'intensité de la radiation incidente

- **I** est l'intensité de la radiation après son passage dans l'échantillon

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration **C** de la substance colorée en solution :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

où :

- **l** est la longueur de la cuve
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer l'absorbance des deux colorants de restant en solution, au cours de sa photodégradation chimique par les différents photocatalyseurs. Le spectrophotomètre UV-Visible employé dans ce contexte est un appareil de type UV-1650 PC SHIMADZU (Figure-III.4).

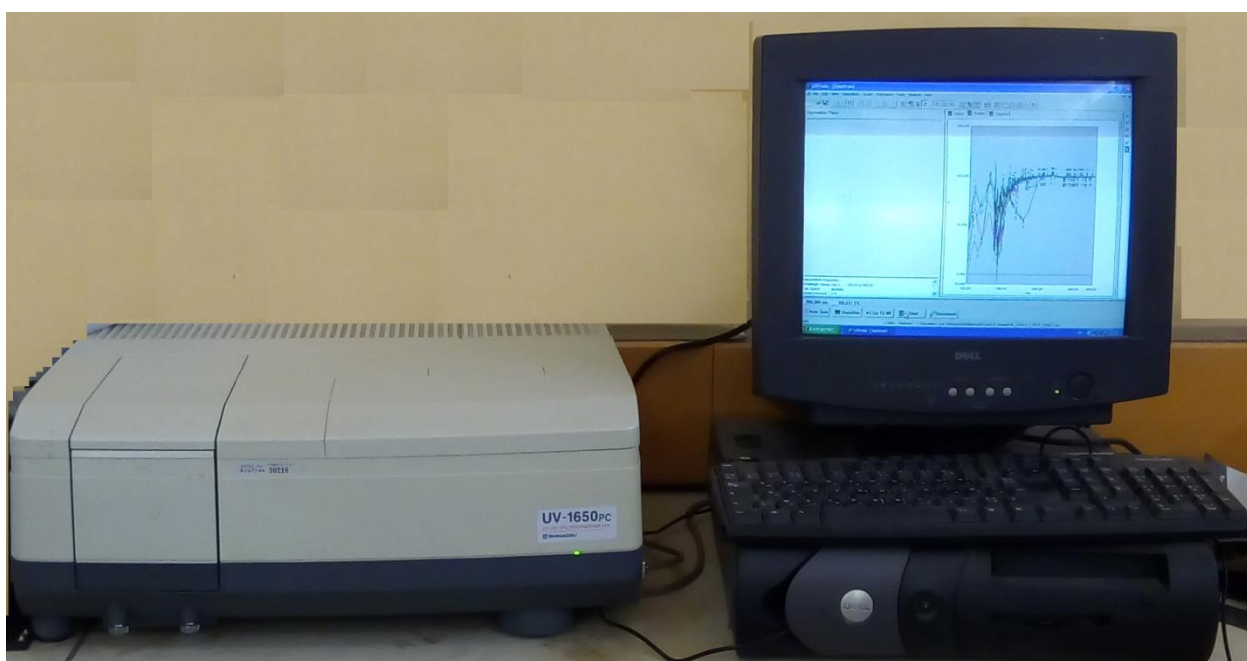


Figure-III.4 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé

III.3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X DRX

➤ Principe de fonctionnement

La DRX est une technique d'analyse permettant d'étudier des échantillons solides cristallisés telles que les nanoparticules. Cette technique est un outil essentiel d'une part pour

étudier la structure cristalline des nanoparticules et d'autre part pour déterminer les paramètres et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux et d'identifier les phases inconnues dans le matériau. La diffraction des rayons X a comme avantage d'être non destructive et n'exige pas de préparation spécifique pour l'échantillon [95].

Si l'on détermine les directions pour lesquelles on observe un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans « distance interréticulaire », alors les interférences sont constructives :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

- d_{hkl} (Å) : distance inter réticulaire d'un faisceau
- 2θ (°) : angle formé par les faisceaux incidents et diffractés
- λ : longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å)
- n : nombre entier, ordre de diffraction de Bragg

L'objet diffractant dont le cristal est composé d'un domaine cohérent, dont sa taille L ainsi que sa forme dépendent du matériau et de sa qualité cristalline. La loi de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction selon l'équation suivante :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{L \cos\theta}$$

- D : la taille du domaine cohérent cristallin
- L : la largeur intégrale des raies de diffraction

λ : la longueur d'onde incidente, et θ est la demi-angle de diffraction

Le diffractomètre utilisé dans la réalisation de ce travail est de type Rigaku Mini Flex 600 figure-III.5), installé au niveau du laboratoire de synthèse et catalyse.



Figure-III.5 : Diffractomètre utilisé

➤ Dispositif expérimental

Les photocatalyseurs en poudre sont disposés et compressés dans un porte échantillon. L'appareil utilisé à l'Université de Tiaret est un diffractomètre à poudre de modèle RIGAKU (Figure-III.5) avec une anticathode en cuivre utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$. Les conditions d'analyses sont :

Balayage : de 5° à 80° (2θ)

Pas de mesure : $0,02$ ($^{\circ}2\theta$)

Temps de comptage par pas : $0,5$ s

III.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) (en anglais, Fourier Transform Infrared Spectroscopy), est une méthode d'analyse qui permet d'identifier certaines liaisons chimiques au sein d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique infrarouge et le moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau, les analyses FTIR ont été réalisées avec un spectromètre infrarouge Shimadzu 1800 avec une résolution de 6 cm^{-1} . En utilisant des pastilles de KBr de poudre pressée, préparé par le mélange de 1 mg de matériaux à analyser avec de la KBr en poudre (100 mg) dans un mortier d'agate. Le mélange a été pressé dans sous forme d'une pastille sous une charge de 10 tonnes pendant 2 à 4 minutes [96].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constitutifs sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [97]:

- ❖ proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- ❖ moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- ❖ lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400cm^{-1}).

Le spectrophotomètre infrarouge utilisé est représenté par la figure-III.4.



Figure-III.6 : Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400

III.4. Photoréacteur et source d'irradiation

Le dispositif utilisé pour l'évaluation des activités photocatalytiques de l'ensemble des poudres d'oxyde non dopée et dopées au cuivre et à l'étain synthétisées par procédé sol-gel et calcinées à 650°C , est un montage mis en place au niveau du Laboratoire de graduation de chimie à la Faculté des Sciences de la Matière (figure III-6).

La source de la lumière visible pour irradiation est une lampe LED dont les caractéristiques sont : NEW VIGOSS LED 7W 220/240 V~, Made in China.

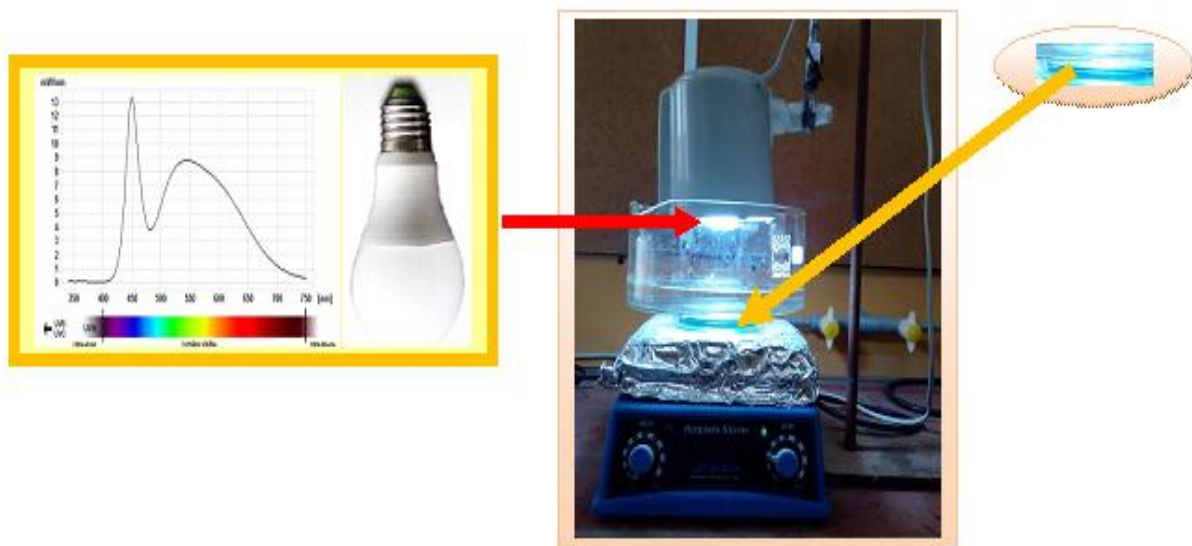


Figure-III.7 : Photoréacteur utilisé pour les tests photocatalytique



IV.1. Diffraction des rayons X

La structure cristalline de type spinelle adopte le groupe d'espace $Fd-3m$. Chaque maille élémentaire de paramètre a proche de 8 \AA est composée de huit motifs unitaires AB_2O_4 . Les oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées non compact de paramètre $a/2$ et les cations s'insèrent dans les sites interstitiels. La maille élémentaire contient 32 ions O^{2-} , formant 64 sites tétraédriques (Td) et 32 sites octaédriques (l'abréviation Oh est ici utilisée, sachant que dans les spinelles, les sites octaédriques sont déformés et de groupe ponctuel « D_{3d} ») (Figure-IV.1). Dans la structure AB_2O_4 , seuls 8 sites Td et 16 sites Oh sont occupés. La particularité de ces matrices vient du fait que la distribution des cations dans les deux sites de la structure peut changer en fonction de différents paramètres (voie de synthèse, température, composition chimique...).

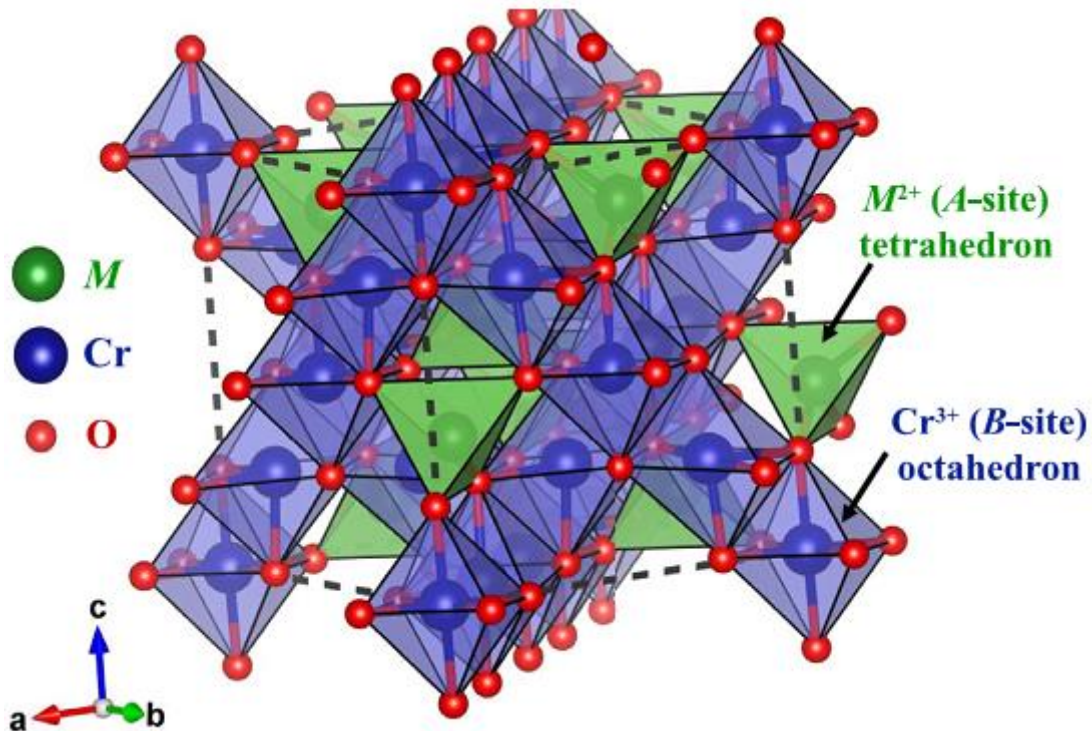


Figure-IV.1 : Structure cristalline de type spinelle (chromite) [99]

Les données de diffraction des rayons X sur poudre (XRPD) des échantillons préparés et frittés ont été enregistrées en utilisant un diffractomètre automatisé Rigaku miniflex 600 avec $Cu-K\alpha$ line ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Les scans ont été effectués avec un pas de 2θ de $0,020$ collecté dans la plage de $5-80^\circ$, puisque cette gamme couvre les raies de détection les plus fortes de la phase spinelle de l'oxyde étudié.

Par comparaison au diffractogramme référence de la figure-IV.2, les diffractogrammes des échantillons, $ZnCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4: Sn(3\%)$, $ZnCr_2O_4: Cu(3\%)$, $ZnCr_2O_4:$

Sn (6%) et ZnCr_2O_4 : Cu(6%), présentés sur les figures-IV.3,4,5,6 et 7 respectivement, confirment la formation du chromate de zinc de structure spinelle (une phase cubique avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, correspond à la fiche JCPDF # 22-1107 [95]. Les pics de diffraction apparaissant à des angles 2θ de $18,45^\circ$, $30,35^\circ$, $35,75^\circ$, $37,35^\circ$, $43,45^\circ$, $53,95^\circ$, $57,45^\circ$ et $63,10^\circ$ sont affectés à la diffusion à partir des plans (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) du réseau cristallin, respectivement. Il a été enregistré sur l'ensemble des spectres, la présence d'un pic à $2\theta \approx 32^\circ$ qui signifie la formation de l'oxyde de zinc autant qu'impureté dans le matériau.

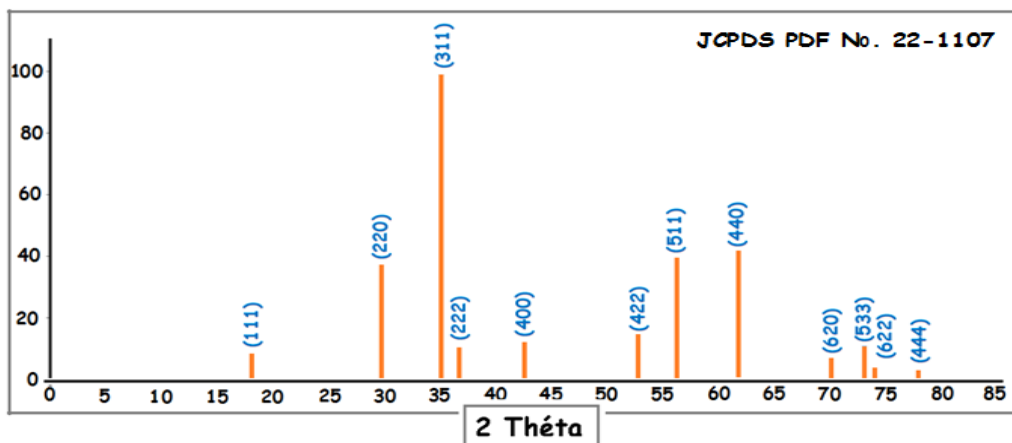


Figure-IV.2: Diffractogramme DRX référence de ZnCr_2O_4 [100]

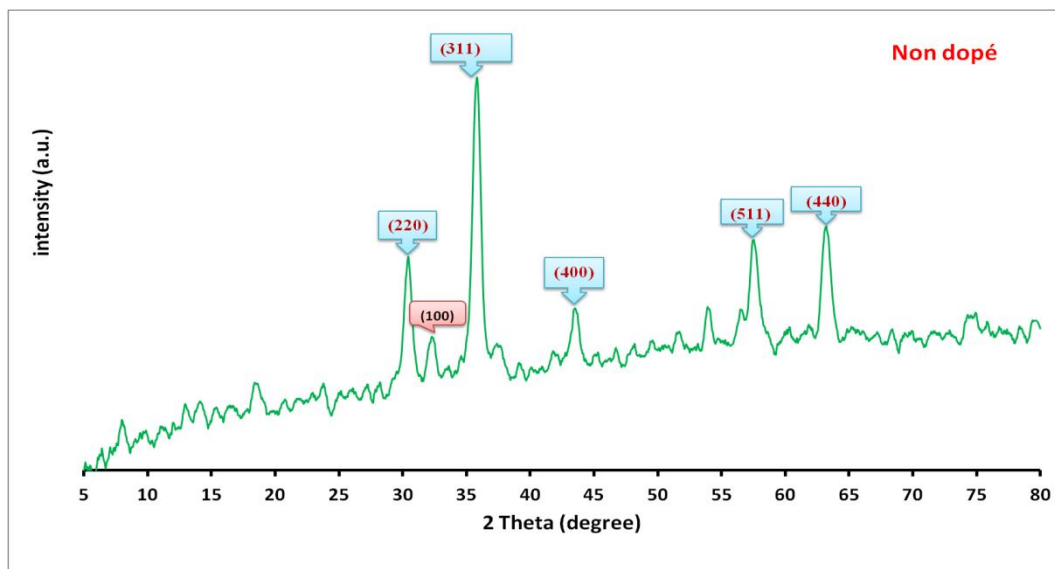


Figure-IV.3: Diffractogramme DRX de ZnCr_2O_4

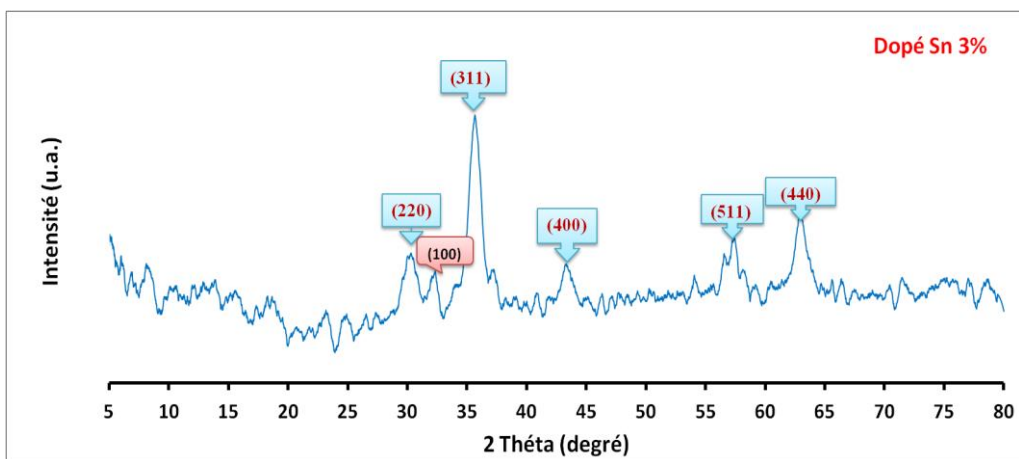


Figure-IV.4: Diffractogramme DRX de ZnCr₂O₄ : Sn(3%)

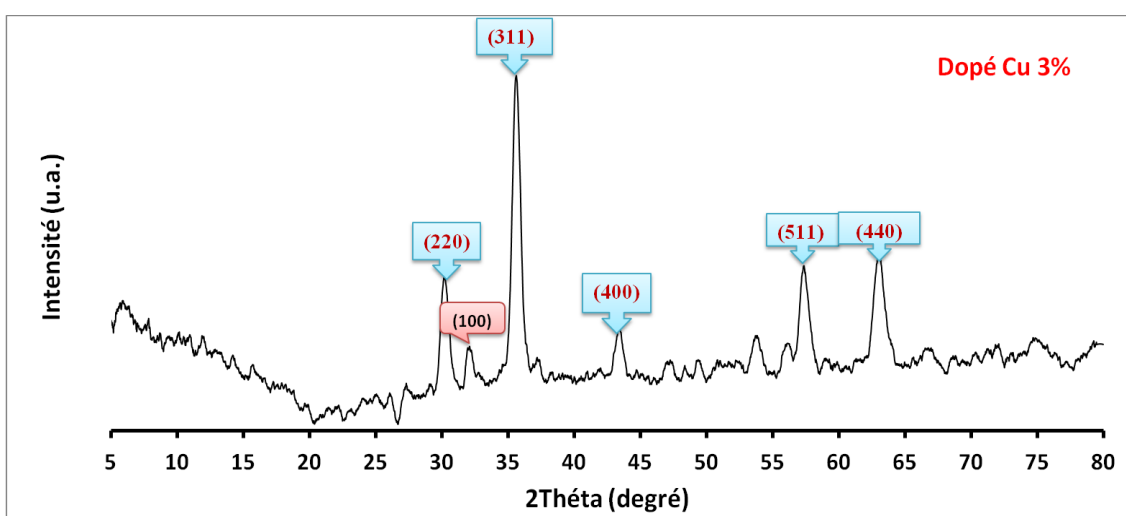


Figure-IV.5: Diffractogramme DRX de ZnCr₂O₄ : Cu(3%)

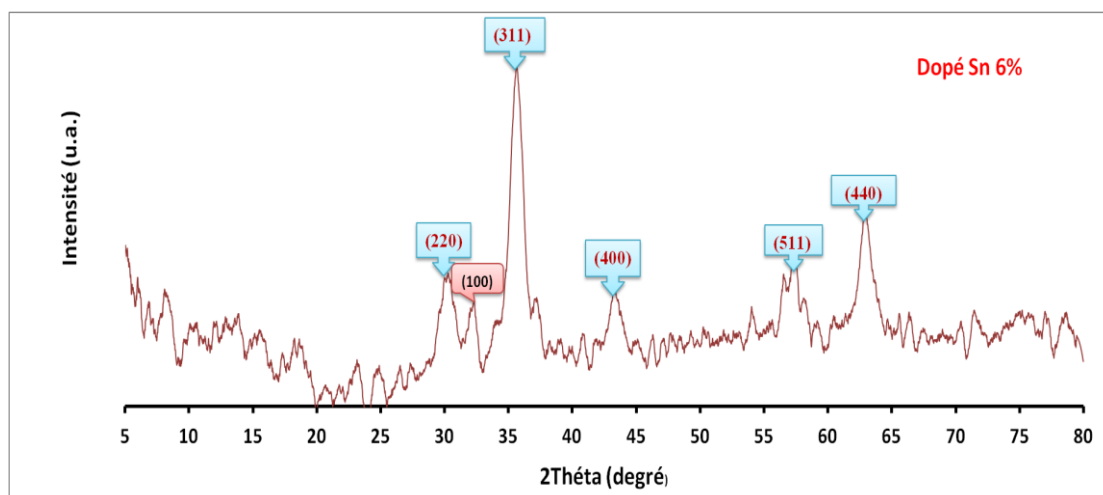


Figure-IV.6: Diffractogramme DRX de ZnCr₂O₄ : Sn(6%)

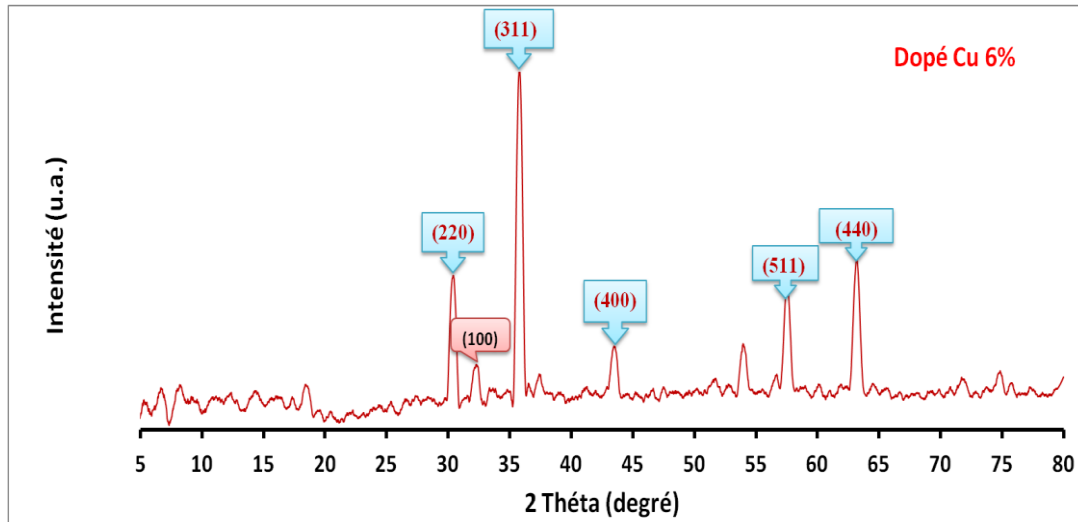


Figure-IV.7: Diffractogramme DRX de ZnCr₂O₄ : Cu(6%)

Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains composant les poudres des photocatalyseurs. Nous avons calculé la taille des cristallites dans les cas des échantillons dopés et non dopés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (Equation-IV.1.) [101], appliquée à la raie de diffraction la plus intense (311):

$$D_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ou, $k= 0.9$,

$\lambda=1.5458 \text{ \AA}$

β est la largeur à mi-hauteur

θ : l'angle de diffraction.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau-IV.1.

Echantillon	D_c (nm)
ZnCr ₂ O ₄	18,502
ZnCr ₂ O ₄ : Sn (3%)	21,980
ZnCr ₂ O ₄ : Cu (3%)	14,020
ZnCr ₂ O ₄ : Sn (6%)	23,848
ZnCr ₂ O ₄ : Cu (6%)	14,365

Tableau-IV.1 : Taille moyenne des cristallites

A partir des résultats regroupés dans le tableau, il a été enregistré un effet opposé suite au dopage par les deux métaux (Sn et Cu). Dans le cas du premier (Sn), la taille moyenne des cristallite a augmenté par contre dans le cas du dopage au cuivre, Dc a baissé de façon très significative.

IV.2. Analyse par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) fournit des informations importantes sur la fréquence de vibration des groupes fonctionnels et des structures de réseau d'un matériau. Une plage de fréquence de vibration particulière peut être attribuée à un type de liaison du fait que des fréquences spécifiques sont absorbées par les molécules du matériau qui sont caractéristiques de leur structure. La fréquence du rayonnement absorbé est attribuée à la fréquence de la liaison ou du groupe qui vibre. Dans cette étude, des nanocristaux de chromite de zinc pur et dopés au cuivre et à l'étain ont été étudiés en utilisant le FT-IR en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu 1800.

Les figures-IV.9,10,11,12 et 13 montrent les spectres FT-IR des échantillons après calcination à la même température, avec une plage de nombres d'onde comprise entre 380 et 4000 cm^{-1} . Comparés au spectre référence que nous avons introduit (figure-IV.8), les spectres IR de tous les échantillons calcinés montrent la présence de deux bandes d'absorption principales de Cr-O et Zn-O dans les échantillons. Les bandes IR comprises entre 600 et 300 cm^{-1} , qui sont des bandes de vibration caractéristiques pour les liaisons Cr-O des atomes de chrome dans l'environnement tétragonal et octaédrique de l'atome d'oxygène, qui sans doute pourraient être attribuées aux échantillons de chromite [102]. Les bandes observées à environ 940 cm^{-1} dans les échantillons à cette température de calcination sont des vibrations de bande caractéristiques pour les liaisons $\text{Cr}^{\text{vi}}\text{-O}$ à partir de $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$, cela pourrait être le résultat d'une formation incomplète de liaison Cr-O dans le ZnCr_2O_4 à la température de calcination [103]. La bande d'absorption présente à environ 1629 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation hydroxyle de l'eau [104]. En outre, il existe un large pic à 3434 cm^{-1} qui appartient aux molécules d'eau adsorbées sur les surfaces des nanostructures, car les matériaux nanocristallins présentent un rapport surface / volume élevé et absorbent ainsi l'humidité. En fait, lorsque la taille des particules du produit est diminuée, son énergie de surface est considérablement augmentée. Par conséquent, ils peuvent adsorber les molécules d'eau existant dans le milieu [105,106]. La bande d'absorption à 1384 cm^{-1} peut être liée au CO_3^{2-} , qui se trouvait généralement dans le spectre lorsque l'échantillon FT-IR a été préparé et

mesuré dans l'air [107]. Une bande faible à environ 2372 cm^{-1} peut résulter des vibrations du CO_2 atmosphérique [108].

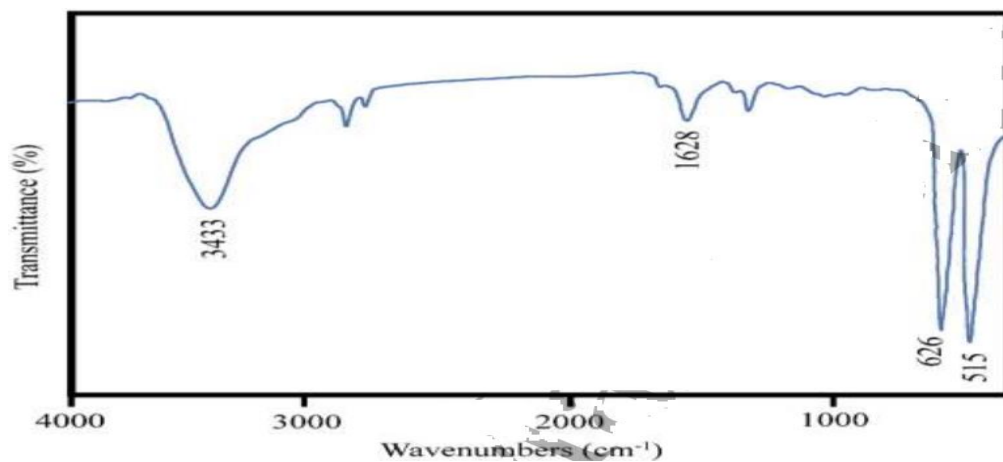


Figure-IV.8 : Spectre IRTF référence de ZnCr_2O_4 [105]

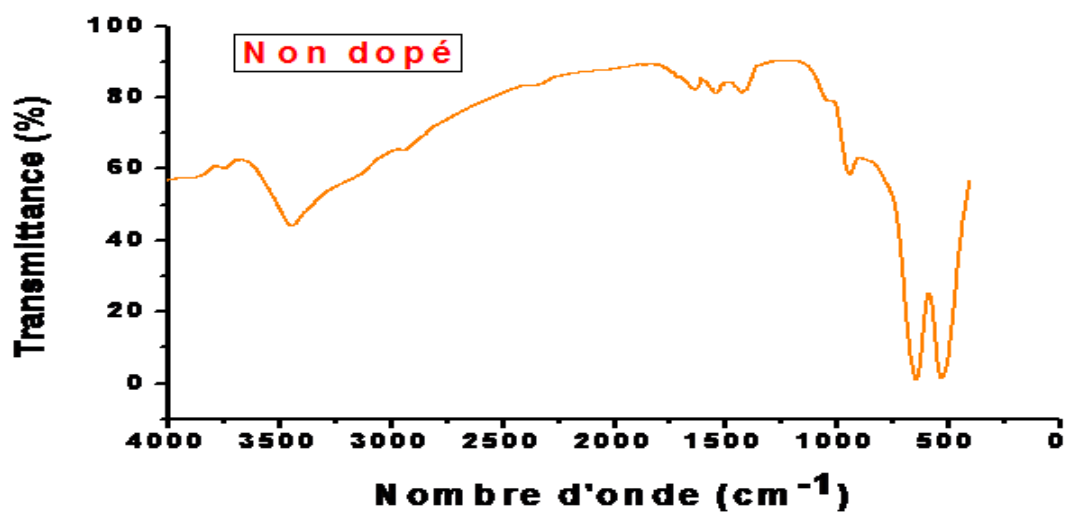


Figure-IV.9 : Spectre IRTF de ZnCr_2O_4

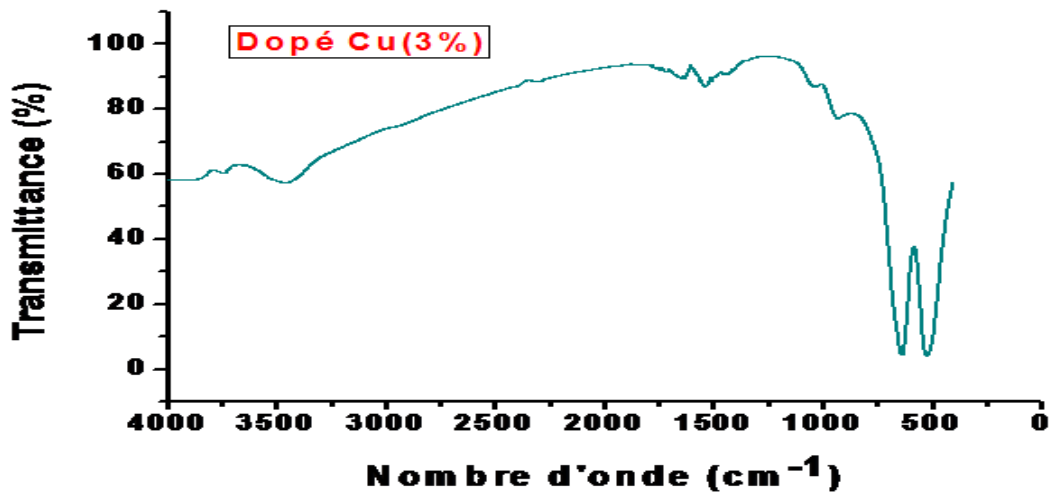


Figure-IV.10: Spectre IRTF de ZnCr_2O_4 : Cu (3%)

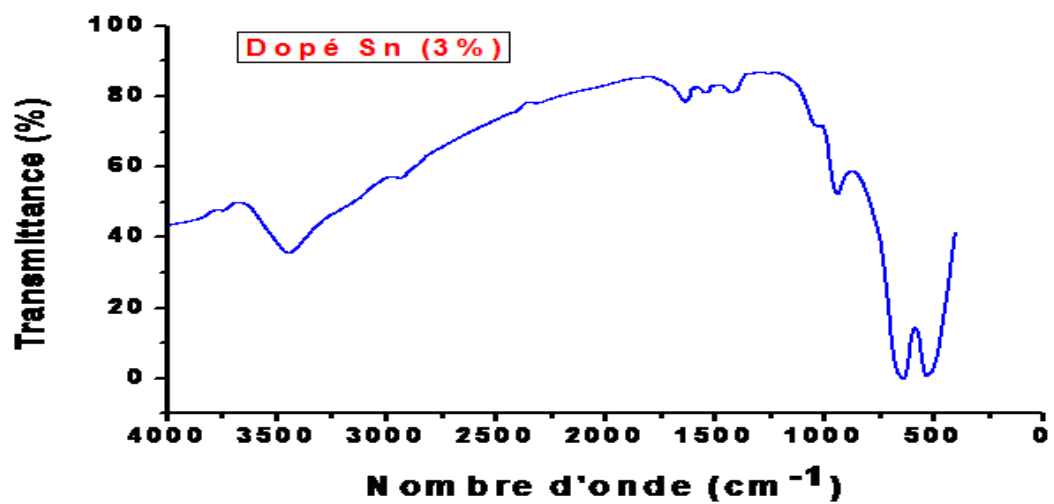


Figure-IV.11 : Spectre IRTF de ZnCr_2O_4 : Sn (3%)

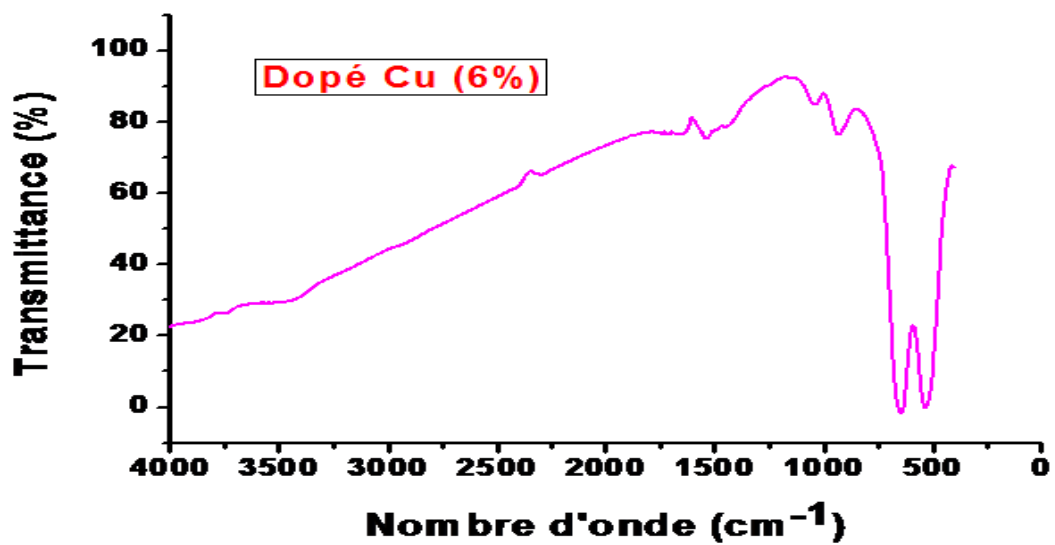


Figure-IV.12 : Spectre IRTF de ZnCr₂O₄: Cu (6%)

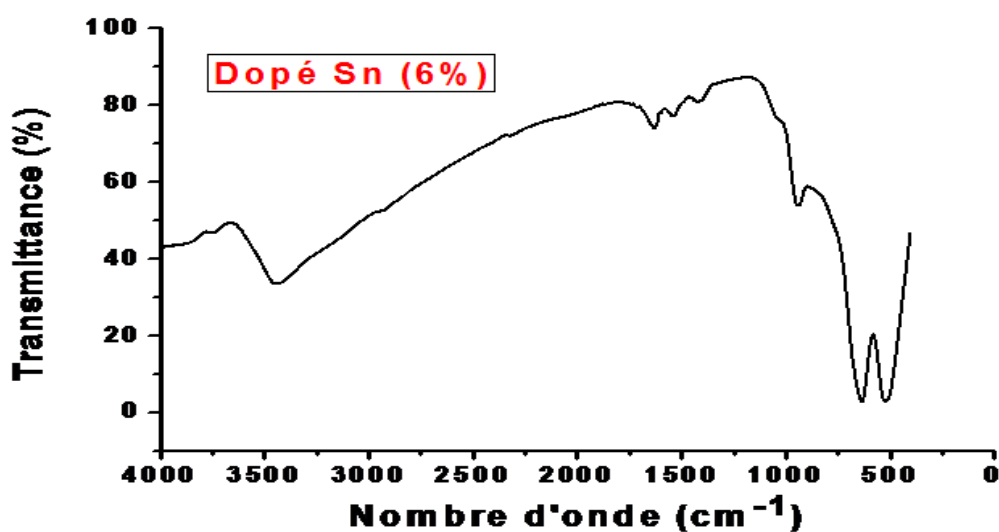


Figure-IV.13 : Spectre IRTF de ZnCr₂O₄: Cu (6%)

IV.3. Détermination du pH de charge nulle

Le pH de point de charge zéro où nulle (pH_{pzc}) est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption qui correspond à la valeur de pH, pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Sa valeur a été déterminée selon les étapes suivantes [109]:

- ❖ Mettre dans une série de tubes (07) 20 mL d'une solution de NaCl 0.01M,
- ❖ Ajuster le pH, à des valeurs précises, 3.5, 4.5, 5.5, 7, 8.5, 10 et 11 par l'addition de solutions 0,1M de HCl ou de NaOH.
- ❖ Introduire une masse de **0.2g** de la poudre.
- ❖ Agiter le mélange pendant 24h à température ambiante,
- ❖ Mesurer le pH final (pH_f) de chaque solution,
- ❖ Le pH_{pzc} est le point d'intersection de la courbe (pH_i – pH_f) en fonction de pH_i.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des matériaux tels que représentés sur les figures-IV.14,15,16,17 et 18, sont visualisés sur le tableau-IV.2. Pour des valeurs de pH > pH_{pzc}, la surface des poudres est chargée négativement ce qui favorise l'adsorption des molécules du colorant cationique. Par contre, pour pH < pH_{pzc}, elle est chargée positivement, donc susceptible d'adsorber les molécules du colorant anionique.

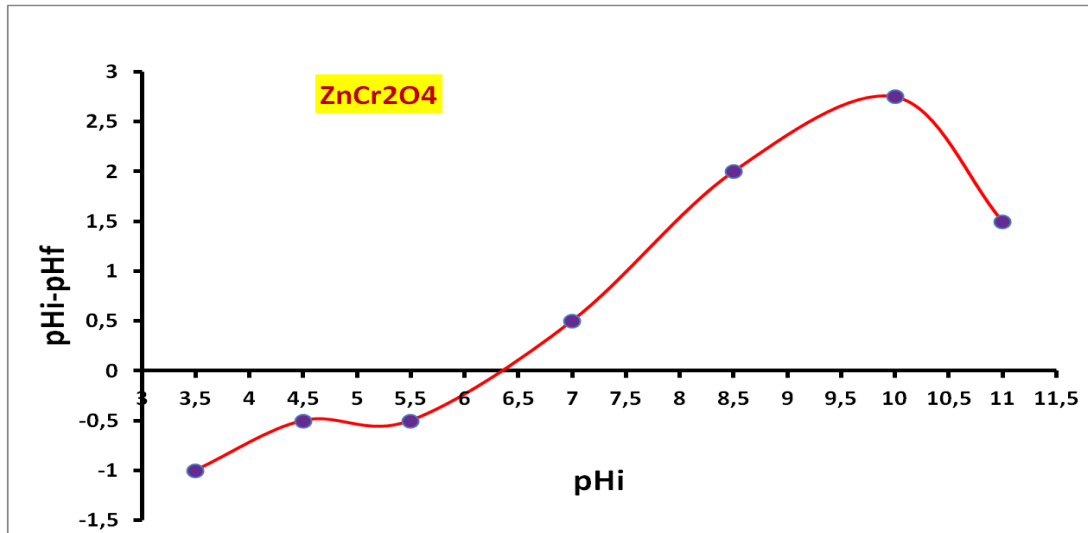


Figure-IV.14 : pH de charge nulle de ZnCr₂O₄

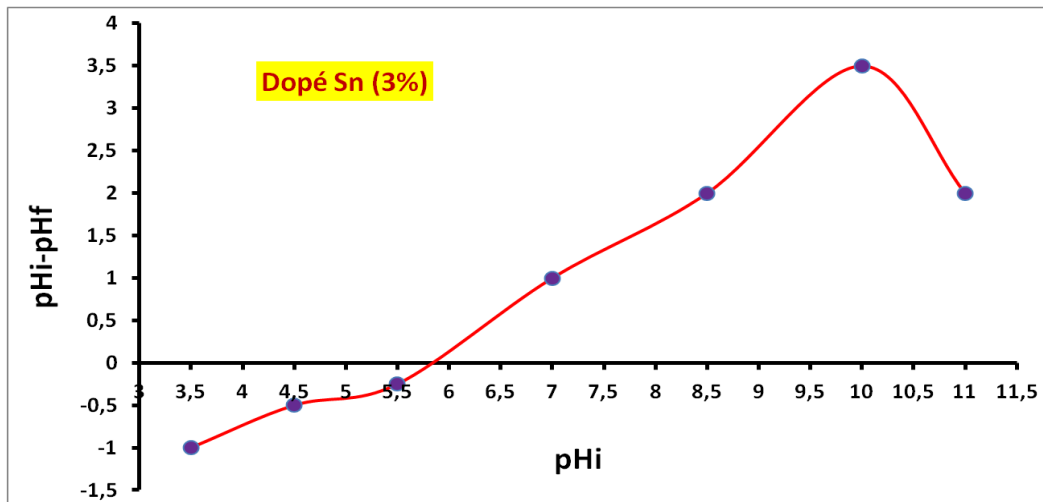


Figure-IV.15 : pH de charge nulle de ZnCr₂O₄ : Sn 3%

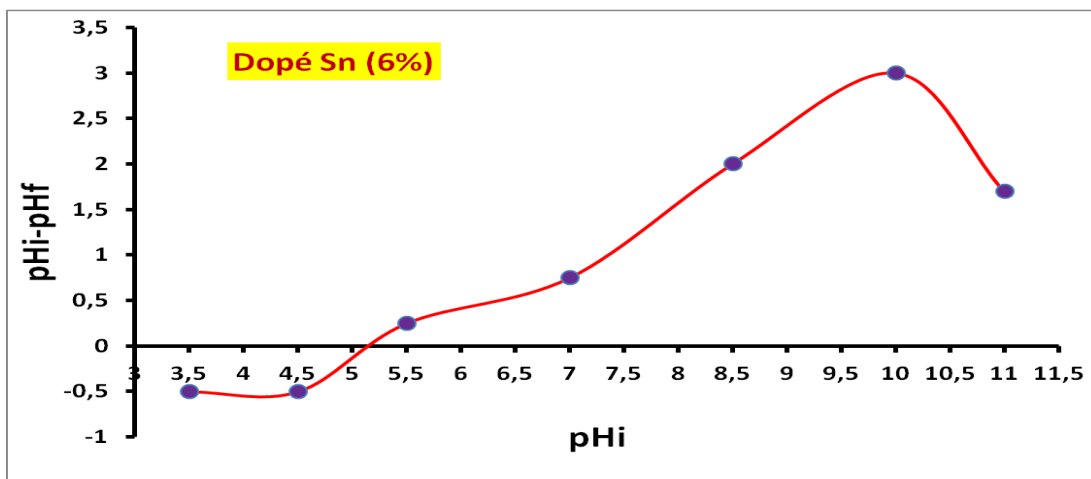


Figure-IV.16 : pH de charge nulle de ZnCr_2O_4 : Sn 6%

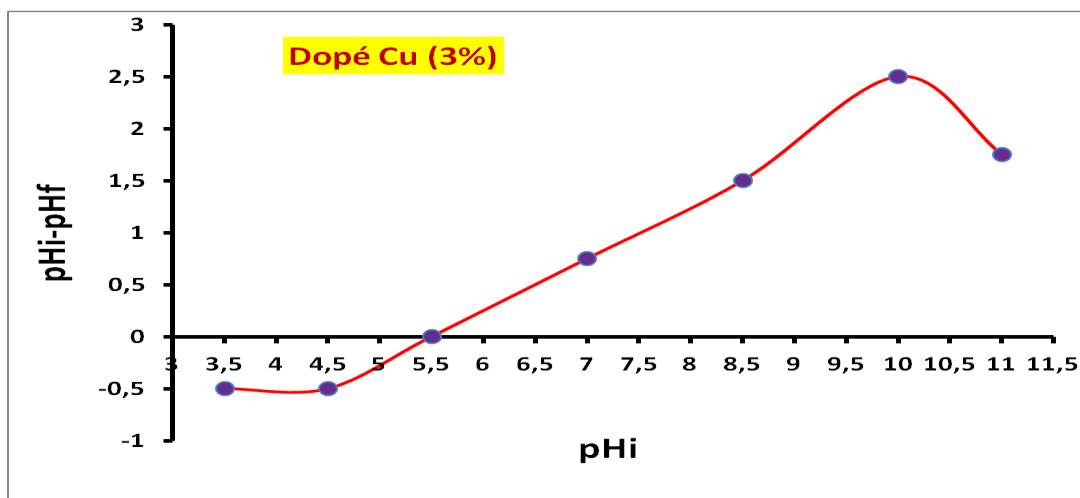


Figure-IV.17 : pH de charge nulle de ZnCr_2O_4 : Cu 3%

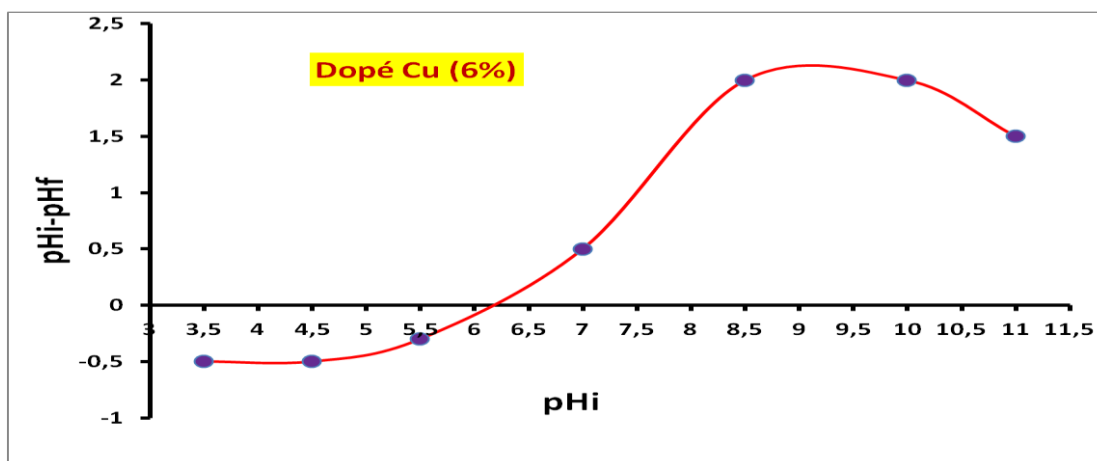


Figure-IV.18 : pH de charge nulle de ZnCr_2O_4 : Cu 6%

Echantillon	ZnCr_2O_4	ZnCr_2O_4 : Sn 3%	ZnCr_2O_4 : Sn 6%	ZnCr_2O_4 : Cu 3%	ZnCr_2O_4 : Cu 6%
pH_{PZC}	6,3	5,8	5,2	5,5	6,2

Tableau-IV.2 : pH de charge nulle des photocatalyseurs

IV.4. Evaluation de l'activité photocatalytique des matériaux

L'activité photocatalytique est testée au moyen de la dégradation de trois colorants organiques (bleu de méthylène, rouge congo et le violet de gentiane) en microréacteur installé au laboratoire.

Les expériences sont menées à température ambiante, à pH 6,5 et 9 pour le bleu de méthylène et le violet de gentiane (cationiques) et pH 6,5 et 4,0 pour le rouge congo (anionique). La concentration des photocatalyseurs est de 1g/L pour tous les essais.

Les résultats obtenus montrent clairement que l'ensemble des matériaux présentent une activité photocatalytique vis-à-vis le bleu de méthylène. Une activité relativement faible à pH 6,5 qu'à pH 9, ce qui peut être lié à la charge globale négative des matériaux à pH 9. Le meilleur photocatalyseur est le $ZnCr_2O_4$ dopé étain à 6%.

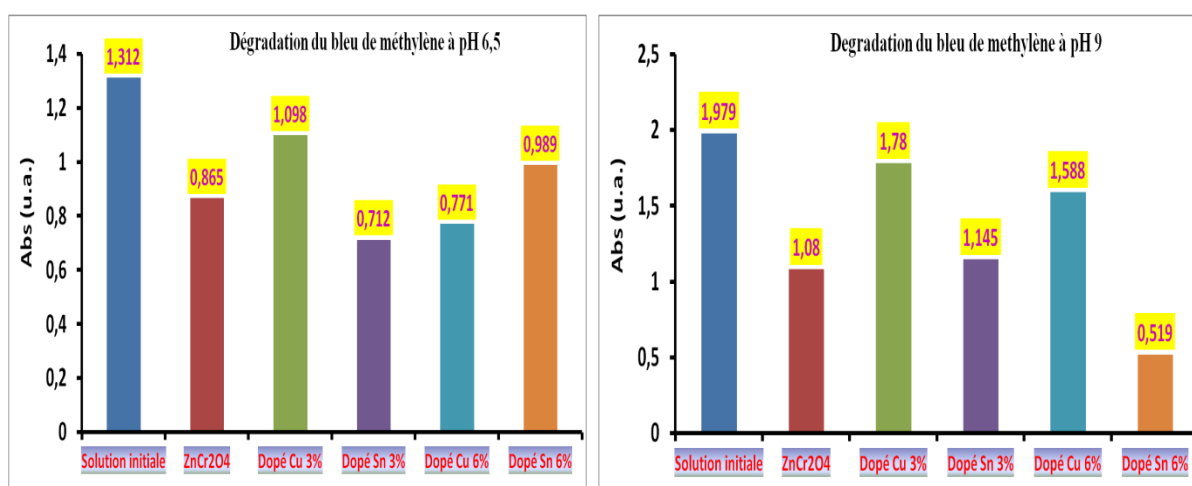


Figure-IV.19 : Dégradation photocatalytique du BM à pH 6,5 et pH 9

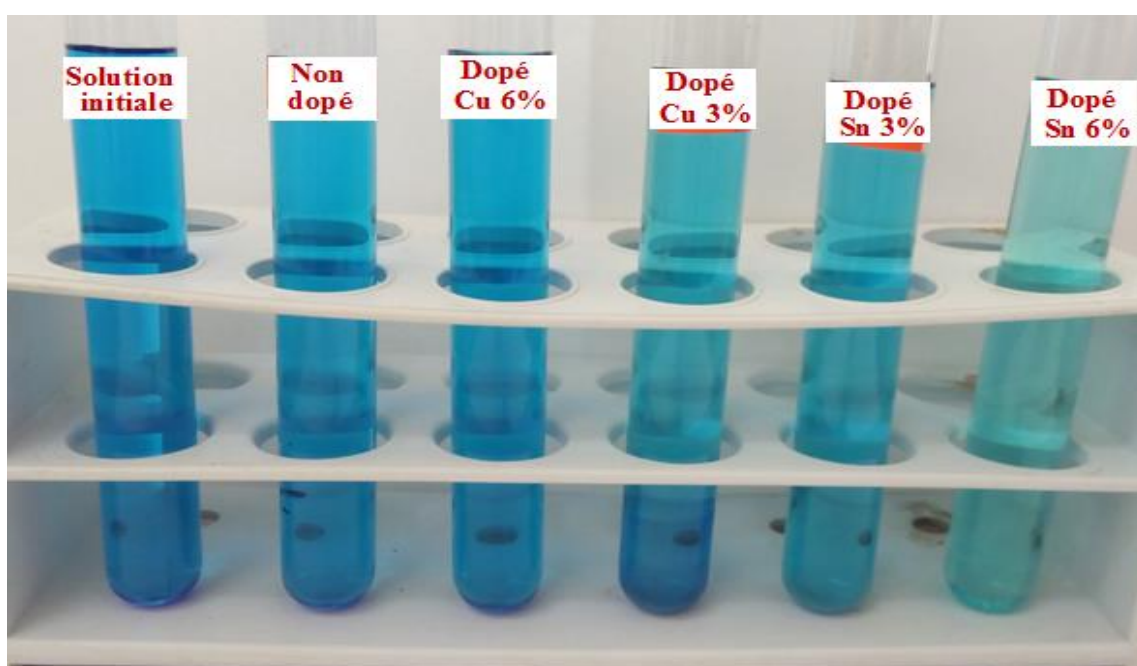


Figure-IV.20 : Décoloration du BM à pH 9

Dans le cas du violet de gentiane, les poudres n'ont manifesté aucune activité photocatalytique à pH 6.5, alors qu'à pH 9 la dégradation est presque complète, notamment avec les deux matériaux dopés Sn. Ces résultats confirment l'effet du pH sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs semi-conducteurs d'une part et d'autre part l'amélioration de cette activité suite au dopage (dans notre cas le Sn).

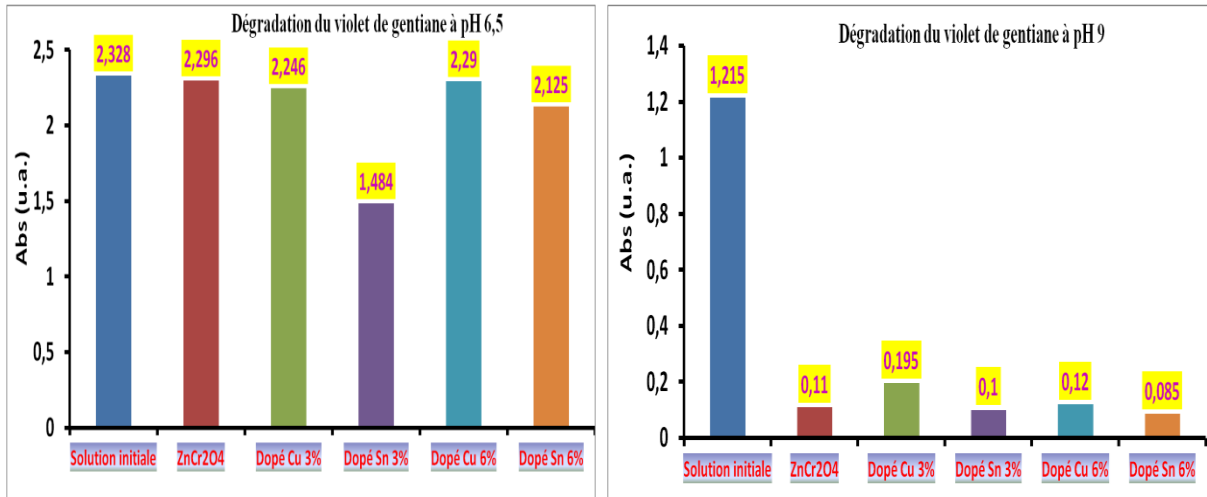


Figure-IV.21 : Dégradation photocatalytique du VG à pH 6,5 et pH 9

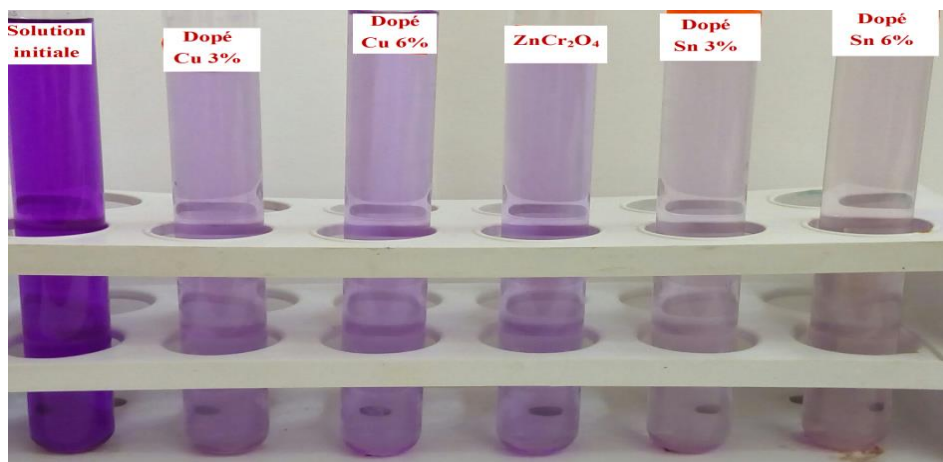


Figure-IV.22 : Décoloration du VG à pH 9

Enfin, les résultats de la dégradation photocatalytique du rouge congo indiquent une excellente activité de la majorité des matériaux à pH 6.5 et une activité assez bonne à pH 9.0. Ceci peut être justifié par le fait que le RC est un colorant azoïque (anionique) contenant le site le plus actif pour l'attaque oxydative accompagnée de la perte de conjugaison, par ex. en particulier le clivage près de la liaison azoïque de la molécule organique [110]. A enregistrer aussi que dans le cas des colorants anioniques, le dopage cationique n'a pas amélioré

l'activité photocatalytique du chromate de zinc. Donc, il est préférable d'opter vers un dopage anionique.

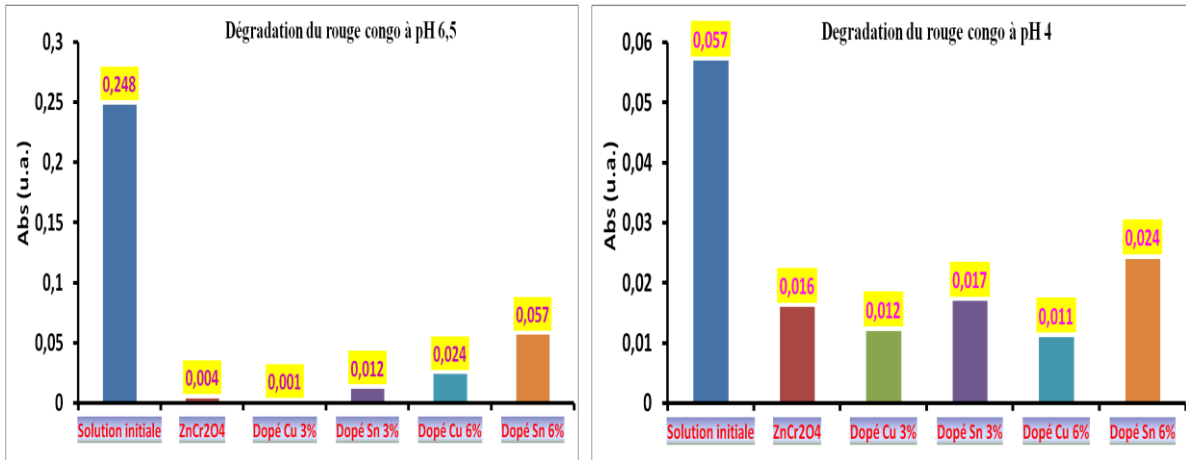


Figure-IV.23 : Dégradation photocatalytique du RC à pH 6,5 et pH 4

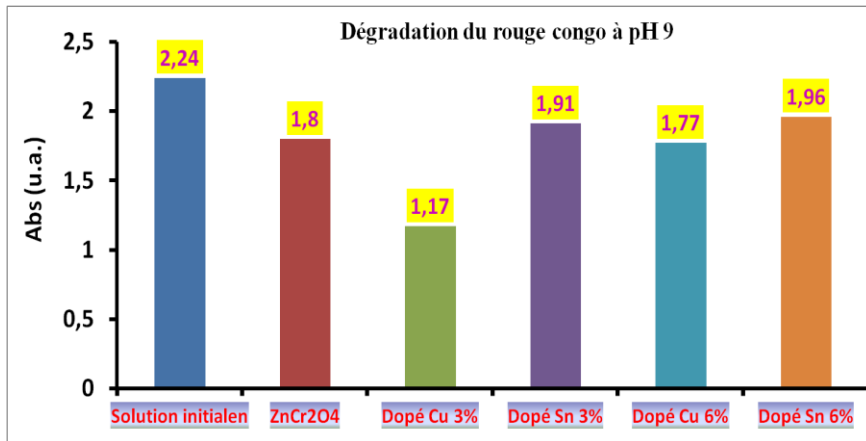


Figure-IV.24 : Dégradation photocatalytique du RC à pH 9



Figure-IV.25 : Décoloration du RC à pH 9

A decorative frame made of black, swirling, floral-like patterns. The frame is roughly rectangular with rounded corners and features intricate scrollwork and leaf-like shapes. It surrounds the central text.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Des nanocristaux spinelles de chromite de zinc (ZnCr_2O_4) pur et dopés au cuivre et à l'étain ont été synthétisés avec succès par procédé sol-gel, en utilisant des nitrates de zinc et de chrome comme précurseurs métalliques, des sels de cuivre et d'étain comme dopants, l'acide oxalique comme stabilisant et de l'éthanol comme solvant. L'existence de bandes d'oxyde métallique à toutes les températures de calcination a été confirmée à l'aide de la spectroscopie FT-IR. Les analyses XRD d'échantillons de ZnCr_2O_4 synthétisés par la méthode sol-gel montrent une bonne cristallinité des matériaux. La taille moyenne des cristallites déterminée à partir de la largeur totale du demi-maximum (FWHM) élargissement du pic le plus intense dont la réflexion est (311) des motifs XRD, en utilisant la formule de Scherrer, s'est avéré augmenter dans le cas du dopage par l'étain et diminuer suite au dopage par le cuivre. Enfin l'évaluation de l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés a été réalisée par la dégradation de trois colorants de natures différentes, le bleu de méthylène et le violet de gentiane comme colorants cationiques et le rouge de congo comme un colorant anionique. Les résultats montrent une nette amélioration de cette activité suite au dopage, notamment quand il s'agit du dopage à l'étain.



Ce travail est loin d'être terminé, d'autres travaux sont envisageables ;

1. En ce qui concerne les photocatalyseurs :

- ✚ Varier la température du traitement thermique pour améliorer la cristallinité des matériaux.
- ✚ Utiliser d'autres méthodes de synthèse.
- ✚ Réaliser des dopages anioniques.

2. En ce qui concerne le protocole de l'évaluation de l'activité photocatalytique :

- ❖ Evaluer l'activité photocatalytique à plusieurs pH, afin de déterminer le meilleur pH pour une meilleure activité photocatalytique.
- ❖ Etudier l'influence de la concentration initiale du polluant pour déterminer la concentration optimale.
- ❖ Déterminer la quantité optimale du photocatalyseur mise en solution.



Références

bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Ram Avtar, Saurabh Tripathi, Ashwani Kumar Aggarwal and Pankaj Kumar., Population-Urbanization–Energy Nexus: A Review, *Resources* 2019, 8, 136; doi:10.3390/resources 8030136.
- [2] Shirzad-Siboni M, Samarghandi M, Yang J-K, et al. Photocatalytic removal of reactive black-5 dye from aqueous solution by UV irradiation in aqueous TiO₂: equilibrium and kinetics study. *J Adv Oxid Technol.* 14 (2011) 302–307.
- [3] Khlifi R, Belbahri L, Woodward S, et al. Decolourization and detoxification of textile industry wastewater by the laccase-mediator system. *J Hazard Mater.* 175 (2010) 802–808.
- [4] Ponnusamy Senthil Kumar and Anbalagan Saravanan., Sustainable wastewater treatments in textile sector, *Sustainable Fibres and Textiles*, Chapter, (2017) 323-346.
- [5] Shirzad-Siboni M, Samarghandi M, Yang J-K, et al. Photocatalytic removal of reactive black-5 dye from aqueous solution by UV irradiation in aqueous TiO₂: equilibrium and kinetics study. *J Adv Oxid Technol.* 14 (2011) 302–307.
- [6] Iffat Zareen Ahmad, Asad Ahmad, Heena Tabassum, et Mohammed Kuddus., Applications of Nanoparticles in the Treatment of Wastewater, (eds) *Handbook of Ecomaterials*; Springer, Cham, (2019) 275-299.
- [7] Raquel da Silva Cardoso, Suélen Maria de Amorim, Gidiane Scaratti, Camilla Daniela Moura-Nickel, Rodrigo Peralta Muniz Moreira, Gianluca Li Puma and Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira., Structural, optical and photocatalytic properties of erbium (Er³⁺) and yttrium (Y³⁺) doped TiO₂ thin films with remarkable self-cleaning super-hydrophilic properties, *RSC Adv.*, 10 (2020) 17247-17254.
- [8] K. Midtdal and B. P. Jelle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 109 (2013) 126.
- [9] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008) 515.
- [10] Chaudhery Mustansar Hussain and Sukanchan Palit, *Nanomaterials, Ecomaterials, and Wide Vision of Material Science.* (eds) *Handbook of Ecomaterials*; Springer, Cham, (2019) 3-31.

- [11] Tetiana Tatarchuk, Basma Al-Najar, Mohamed Bououdina, and Mamdouh Abdel Aal Ahmed. Catalytic and Photocatalytic Properties of Oxide Spinel ; (eds) Handbook of Ecomaterials; Springer, Cham, (2019) 1701-1750.
- [12] Rohit Bajaj, Madhulika Sharma and D. Bahadur, Visible light-driven novel nanocomposite ($\text{BiVO}_4/\text{CuCr}_2\text{O}_4$) for efficient degradation of organic dye, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 6736-6744.
- [13] Sumaira Naz, Shahid Khan Durrani, Mazhar Mehmood, Muhammad Nadeem., Hydrothermal synthesis, structural and impedance studies of nanocrystalline zinc chromite spinel oxide material, *Journal of Saudi Chemical Society*, 20 (2016) 585-593.
- [14] Leydi Julieta Cardenas-Flechas, Angela Mercedes Raba and Miryam Rincón-Joya., Synthesis and evaluation of nickel doped Co_3O_4 produced through hydrothermal technique, *Revista DYNA*, 87(213),(2020) 184-191.
- [15] Cristian biagioni and Marco pasero., Spinel renaissance: the past, present, and future of those ubiquitous minerals and materials the systematics of the spinel-type minerals: an overview, *American Mineralogist*, 99 (2014) 1254–1264.
- [16] A. Benaouad, Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelle (Galaxite), Mémoire De Fin d'Etude, Université de Mostaganem, (2018).
- [17] M. Ben Ali, Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication, Thèse de doctorat, Université de Rabat, (2016).
- [18] M J Akhtar, M Nadeem, S Javaid and M Atif. Cation distribution in nanocrystalline ZnFe_2O_4 investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 405303 (9 pp).
- [19] <http://f2school.com/wp-content/uploads/2019/12/radiocristallographie-cours-03.pdf>.
- [20] Jishnu Bhattacharya and C. Wolverton, Relative stability of normal vs. inverse spinel for 3d transition metal oxides as lithium intercalation cathodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 6486—6498.

- [21] G. Garg, S. Bobev, A.K. Ganguli, *Solid. State. Ion.* 146, 195 (2002).
- [22] S.K. Parida, Jyoshnarani Mohapatra, D.K. Mishra *Materials Letters* 181(2016)116-118
- [23] C.A. Jouenne –*Traité de Céramiques Et Matériaux Minéraux*–Ed. Septima, Paris (1990).
- [24] S.M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed & A.K.M. Zakaria, *J. M. M.* 40–50 (2002).
- [25] J. Dorman et al, *J. Phys. Condens. Matter.* 2 (1990) 1223.
- [26] Karima Belakroum., *Magnétisme et structure dans les systèmes spinelles $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ($1,00 < y < 1,30$) : frustration et comportement verre de spin*, Thèse doctorat (2009).
- [27] D. Fiorani et al. *Phys. Rev. B* 30 (1984) 1776.
- [28] J. K. Srivastava et al. *Phys. Lett. A* 121 (1987) 322.
- [29] P. Barahonaa & O. Penaa, *Physica B* 384 (2006) 74–77.
- [30] 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* (2006) 592–593.
- [31] V. Eyert, K.H. Hock, S. Horn, A. Loid & P. S. Riseborough, *Euro. Phys. Lett.* 46 (1999) 762-767.
- [32] A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D.V. Sheptyakov & P. Fischer, *Physica B* 350 (2004) e297–e299.
- [33] H. Bakrima, K. Bouslykhane, M. Hamedoun, A. Hourmatallah & N. Benzakour, *J. M. M.* (2005) 327–334.
- [34] H. Ishibashi, T. Y. Koo, Y. s. Hor, A. Borissov, Y. Horibe, P. G. Radaelli, S-W. Cheong, & V. Kiryukhin, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144424.
- [35] 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
- [36] R. W. Cahn & P. Haasen, E. J. Kramer –*Materials Science and Technology*- Vol.3B, Ed.

VCH (1994).

[37] D. Schiferl & A. Waskowska. Phys. Rev. B 68 (2003) 094101.

[38] T. Hoshia, H. Aruga Katoria, M. Kosaka & H. Takagi, J. M. M. M, vol 310 (2007) e448-e450.

[39] 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.

[40] Olena Vozniuk 1,2, Tommaso Tabanelli, Nathalie Tanchoux, Jean-Marc M. Millet, Stefania Albonetti, Francesco Di Renzo and Fabrizio Cavani., Mixed-Oxide Catalysts with Spinel Structure for the Valorization of Biomass: The Chemical-Loop Reforming of Bioethanol, Catalysts , 8 (2018) 332.

[41] Abderezak Guemache Synthèse et propriétés électrochimique du système $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$ M : (Sr, Ca), (2017).

[42] S. Sakka., Application of sol-gel technology, Kluwer Academic Publisher, New York, (2004) p 3.

[43] Benaouad Ahlam étude des propriétés électroniques et optique du matériau de groupe spinelle (galaxite), Mémoire de fin d'étude, (2018).

[44] T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, and H. Chu, "A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal," International journal of molecular sciences, 11 (2010) 2336-2361.

[45] Sumio Sakka., SolGel Process and Applications, Chapter 11.1.2. Handbook of Advanced Ceramics.(2013).

[46] Mouna Messaoud., Fonctionnalisation Anti-bactérienne Passive ou Active de Supports Textiles par Voie Sol-Gel ou Photochimique, Thèse, (2011).

[47] Sumaira Naz, Shahid Khan Durrani, Mazhar Mehmood, Muhammad Nadeem., Hydrothermal synthesis, structural and impedance studies of nanocrystalline zinc chromite spinel oxide material, Journal of Saudi Chemical Society, 20 (2016) 585-593.

- [48] F Freyria Favay, I Baraillez, A Lichanotz, C Larrieuz and R Dovesi., On the structural, electronic and magnetic properties of MnCr_2O_4 spinel, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 10715–10724.
- [49] Guilhaume, N. & Primet, M. Catalytic combustion of methane: copper oxide supported on high-specific-area spinels synthesized by a sol–gel process. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 1541–1545.
- [50] Wei, X., Chen, D. & Tang, W. Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCo_2O_4 obtained by sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 54–58.
- [51] Pokhrel, S., Jeyaraj, B. & Nagaraja, K. S. Humidity-sensing properties of ZnCr_2O_4 – ZnO composites. *Mater. Lett.* 57 (2003) 3543–3548.
- [52] R.M. Gabr, M.M. Girgis, A.M. El-Awad. *Mater. Chem. Phys.*, 30 (1992) p 169.
- [53] Tennarasu, G. & Sivasamy, A. Synthesis and characterization of nanolayered $\text{ZnO}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ metal oxide composites and its photocatalytic activity under visible light irradiation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 90 (2015) 514–524.
- [54] Beretta, A., Sun, Q., Herman, R., and Klier, K., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1534.
- [55] Cheng, P. & Lian, G. Optical and Photocatalytic Properties of Spinel ZnCr_2O_4 Nanoparticles Synthesized by a Hydrothermal Route. *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 2388–2390.
- [56] Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zaroni M, Kajitvichyanukul P, Krishnan-Ayer R Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J Photochem Photobiol C* 9(4) (2008) 171–192.
- [57] Rehman S, Ullah R, Butt AM, Gohar ND Strategies of making TiO_2 and ZnO visible light active. *J Hazard Mater* 170(2–3) (2009) 560–569.
- [58] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C* 1(1) (2000) 1–21.
- [59] Fujishima A, Honda K Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238(5358) (1972) 37–38.

- [60] Khan MM, Adil SF, Al-Mayouf A, Metal oxides as photocatalysts. *J Saudi Chem Soc* 19 (5) (2015) 462–464.
- [61] Konstantinou IK, Albanis TA TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Appl Catal B* 49(1) (2004) 1–14.
- [62] Nakata K, Fujishima A TiO₂ photocatalysis: design and applications. *J Photochem Photobiol C* 13(3) (2012) 169–189.
- [63] Hagen J Industrial catalysis: a practical approach/Jens Hagen, 2nd edn. Wiley, Weinheim (2006).
- [64] Saravanan R, Gupta VK, Narayanan V, Stephen A, Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. *J Mol Liq* 181 (2013) 133–141.
- [65] Saravanan R, Shankar H, Rajasudha G, Stephen A, Narayanan V, Photocatalytic degradation of organic dye using nano ZnO. *Int J Nanosci* 10(01–02) (2011) 253–257.
- [66] Wang H, Xie C, Zhang W, Cai S, Yang Z, Gui Y, Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. *J Hazard Mater* 141(3) (2007) 645–652.
- [67] Wang Y, Li X, Lu G, Chen G, Chen Y, Synthesis and photo-catalytic degradation property of nanostructured-ZnO with different morphology. *Mater Lett* 62(15) (2008) 2359–2362.
- [68] Khan MM, Ansari SA, Pradhan D, Ansari MO, Han DH, Lee J, Cho MH (2014b) Band gapengineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J Mater Chem A* 2(3) (2014) 637–644.
- [69] Gnanasekaran L, Hemamalini R, Ravichandran K, Synthesis and characterization of TiO₂ quantum dots for photocatalytic application. *J Saudi Chem Soc* 19(5) (2015) 589–594.
- [70] Saravanan R, SHANKAR H, Prakash T, Narayanan V, Stephen A, ZnO/CdO composite nanorods for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. *Mater Chem Phys* 125(1–2) (2011) 277–280.

- [71] Han G, Wang L, Pei C, Shi R, Liu B, Zhao H, Yang H, Liu S, Size-dependent optical properties and enhanced visible light photocatalytic activity of wurtzite CdSe hexagonal nanoflakes with dominant 001 facets. *J Alloy Compd* 610 (2014) 62–68.
- [72] Cernuto G, Masciocchi N, Cervellino A, Colonna GM, Guagliardi A, Size and shape dependence of the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystals: a total scattering Debye function study. *J Am Chem Soc* 133(9) (2011) 3114–3119.
- [73] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal Today* 147(1) (2009) 1–59.
- [74] Chatterjee D, Dasgupta S, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Photochem Photobiol C* 6(2–3) (2005) 186–205.
- [75] Castillo-Ledezma JH, Sánchez Salas JL, López-Malo A, Bandala ER, Effect of pH, solar irradiation, and semiconductor concentration on the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* in water using nitrogen-doped TiO₂. *Eur Food Res Technol* 233(5) (2011) 825–834.
- [76] Kazeminezhad I, Sadollahkhani A, Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *J Mater Sci Mater Electron* 27(5) (2016) 4206–4215.
- [77] Reza KM, Kurny AS, Gulshan F, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl Water Sci*.doi:10.1007 (2015) s13201-015-0367-y.
- [78] Neppolian B, Choi HS, Sakthivel S, Arabindoo B, Murugesan V, Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere* 46 (2002) 1173–1181.
- [79] Akpan UG, Hameed BH, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *J Hazard Mater* 170(2–3) (2009) 520–529.
- [80] Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res* 44(10) (2010) 2997–3027.
- [81] Kiriakidou F, Kondarides DI, Verykios XE, The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catal Today* 54 (1999) 119–130.
- [82] Mohamed S. Mahmoud, Joseph Y. Farah, Taha E. Farrag., Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes, *Egyptian Journal of Petroleum*, 22 (2013) 211–216.

- [83] Sivashankar R, Susheeba O.K and Sivasubramanian V., Adsorption of Organic Dye on to Novel Magnetic Biocomposite: Kinetics and Equilibrium Studies, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 19 (2015) 48-57.
- [84] Rahimeh Nosrati, Ali Olad, Sahar Shakoori., Preparation of an antibacterial, hydrophilic and photocatalytically active polyacrylic coating using TiO₂ nanoparticles sensitized by graphene oxide, *Materials Science and Engineering C* 80 (2017) 642–651.
- [85] Kamlesh Shah., Biodegradation of azo dye compounds, *International Research Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 1 (2014) 4-13.
- [86] M. Tanzifi, K. Karimipour, M. Najafifard, S. Mirchenari., Removal of Congo Red Anionic Dye from Aqueous Solution Using Polyaniline/TiO₂ and Polypyrrole/TiO₂ Nanocomposites: Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies, *IJE TRANSACTIONS C: Aspects*, 29 (2016) 1659-1669.
- [87] Xiaoqin Shi, Chen Yang, Liang Zhang, Zhongding Lu, Yun Zhu, Dayu Tang, Chong Cui, and Haibo Zeng., Mesoporous Alumina Microfibers In Situ Transformation from AACH Fibers and the Adsorption Performance, *Journal of Nanomaterials*, 2014 (2014) 6pages.
- [88] Jefferson J. Jones and Joseph O. Falkinham., Decolorization of Malachite Green and Crystal Violet by Waterborne Pathogenic Mycobacteria, *ANTIMICROBIAL AGENTS AND CHEMOTHERAPY*, (2003) 2323–2326.
- [89] Md Ahsan Habib, Muhammad Muslim, Md Tusan Shahadat, Md Nazrul Islam, Iqbal Mohmmad Ibrahim Ismail, Tajmeri Selima Akhter Islam., Photocatalytic decolorization of crystal violet in aqueous nano-ZnO suspension under visible light irradiation, *Journal Of Nanostructure in Chemistry* (2013).
- [90] Prashant D. Kunjadia, Fenil D. Patel, Anju Nagee, Pratap N. Mukhopadhyaya and Gaurav S. Dave., Crystal violet (triphenylmethane dye) decolorization potential of pleurotus ostreatus (MTCC 142), *BioResources* 7(1), 1189-1199.
- [91] H.U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 34–36.
- [92] M. Yazdanbakhsh, I. Khosravi, E.K. Goharshadi, A. Youssefi, *J. Hazardous Mater.* 184 (2010) 684–689.
- [93] X. H. Chen, H. T. Zhang, C. H. Wang, X. G. Luo, and P. H. Li. *Applied Physics Letters* 81 (2002) 4419.
- [94] Sophie De Reguardati et William Barthe., *La garance des teinturiers ; Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques*, MPS – SL, Académie de Paris, (2012)
- [95] Aurélie ROSSET., *Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire*, Thèse de Doctorat (2017).

- [96] CHERIFI Yacine., Élaboration et caractérisation de nano-composites et leurs applications Environnementales pour traitement des eaux, Thèse Doctorat (2019).
- [97] M.Bouhamd, O.Dia, étude de l'élimination du colorant Rouge congo par l'adsorption sur des matériaux argileux, Université E H L. El Oued, (2012).
- [98] N. Kavaso glu, M. Bayhan, Air moisture sensing properties of $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ composites, Turk. J. Phys. 29 (2005) 249-255. [2] JCPDS (International Centre of Diffraction Data) Card No. (1996) 22-1107.
- [99] Mohamed A. Kassem, Abdulaziz Abu El-Fadl, Ahmed M. Nashaat and Hiroyuki Nakamura, Structure, optical and varying magnetic properties of insulating MCr_2O_4 ($\text{M}^{1/4}$ Co, Zn, Mg and Cd) nanospinels, Journal of Alloys and Compounds 790 (2019) 853e862.
- [100].A. Hosseini M.C. Alvarez-Galvanb, J.L.G. Fierrob, A. Niaei, D. Salari., MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}$, Cu, and Zn) nanospinels for 2-propanol combustion: Correlation of structural properties with catalytic performance and stabilityCeramics International 39 (2013) 9253–9261.
- [101] Scherrer, P; Nach. Ges, Wiss, Gottinger (1918)98.S.
- [102] Syuada A. (2013). Synthesis and caharacterization of MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}$, Co) by thermal treatment method. (Master thesis).
- [103] Stefanescu, M., Mirela B., Titus V., Paul B., Lucian B. T., and Marcela S. "Novel Low Temperature Synthesis Method for Nanocrystalline Zinc and Magnesium Chromites." Thermochimica Acta 526, no. 1–2 (2011) 130-36.
- [104] A Venugopala, R Sarkari, S Naveen Kumar, M Kotesh kumar, S Syed john, J Krishna Reddy and A Hari Padmasri., Effective utilization of glycerol for the synthesis of 2-methylpyrazine over $\text{ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ catalyst, J. Chem. Sci. 126 (2014) 387–393.
- [105] Mohammad Sabet and Hasan Jahangiri., The effects of surfactant on the structure of ZnCr_2O_4 dendrimer like nanostructures used in degradation of Eriochrome Black T, Materials Research Express, 5 (2018).
- [106] A. Asha Radhakrishnan, B. Baskaran Beena., Structural and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles, Indian Journal of Advances in Chemical Science 2 (2) (2014) 158-161.

- [107] Kim, S.H., Umar, A., Kumar, R., Ibrahim, A.A., Kumar, G.: Facile synthesis and photocatalytic activity of cocoon-shaped CuO nano-structures. *Mater Lett.* 156 (2015) 138–141.
- [108] Uschakov, A.V., Karpov, I.V., Lepeshev, A.A., Zharkov, S.M.: The influence of oxygen concentration on the formation of CuO and Cu₂O crystalline phases during the synthesis in the plasma of low pressure arc discharge. *Vacuum.* 128 (2016) 123–127.
- [109] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, and C. Moreno-Castilla. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76,(12) (2001) 1209–1215.
- [110] A.R. Khataee, M.N. Pons, O. Zahraa., *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 451–457.