

République Algérienne Démocratique et Populaire.
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.
Université Mohamed Seddik Benyahia Jijel



Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Département de Chimie
Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de
Master en Chimie des matériaux
Thème

Etude des propriétés photocatalytiques de
 NiAl_2O_4 massique et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$

Réalisé par

+ Benhamimed Sara
+ Bouhebila Nouria

Membre du jury

Dr. Khaled. A.	Président	Université MSB. Jijel
Mme Bensam. S.	Examinatrice	Université MSB. Jijel
Dr. Akika. F.Z.	Encadreur	Université MSB. Jijel
Dr. Rouibah. K.	Co-Encadreur	Université MSB. Jijel

Promotion : 2019/2020

Remerciements

Avant tout, nous remercions le bon dieu qui nous a donné le courage et la force pour terminer ce modeste travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement **Dr. Akika. F.Z**, notre directrice de mémoire, pour son aide scientifique, ses conseils et aussi pour ses encouragements tout au long de ce mémoire.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance aux membres du jury **Dr. Khaled. A et Mme Bensam. S**, pour l'honneur qu'ils ont fait en acceptant de juger ce mémoire.

Nous n'oublions pas de remercier, **Dr. Rouibah.K** pour son aide et ses conseils.

Un remerciement tout particulier s'adresse à nos amies et nos collègues de la promotion de chimie des matériaux pour leur soutien moral.

A toutes les personnes qui nous ont aidés à réaliser ce travail, un grand merci à vous.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes très chers parents, source de vie, d'amour et d'affection pour leur patience, leur soutien et leur encouragement, que dieu les protège.

A ma grande mère, que dieu la protège.

A mes chers frère Khaled et Ahmed.

A mes chères sœurs Labiba, khadidja, Fatima et sa fille Joumana qui m'ont encouragés durant toutes mes années d'étude et je leur souhaite une vie pleine de joie et de bonheur.

A tous les membres de ma famille

A toutes mes amies qui sont toujours avec moi, et mes camarades.

A tous ceux qui me sont chers

Benhamimed Sara

Dédicace

A mes très chers parents pour leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragements.

A mes chers frères : Radwane, Faride, Hani, Haroune et Mohammed.

A mes chères sœurs : Fadila et son fils Iyad, Samiha et ses enfants Raide et Wissem qui m'ont encouragé durant toutes mes années d'étude et je leur souhaite une vie pleine de joie et de bonheur.

A tous les membres de ma famille

A tous mes collègues et amies pour leurs conseils et leurs soutien précieux

A tous ceux qui me sont chers

Avec toute mon affection et mon amour je leurs dédie ce modeste travail

Bouhebila Nouria

Sommaire

Liste des abréviations, symboles et constantes

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etudes Bibliographique

I. Généralités sur les spinelles massiques et les spinelles supportés	4
I.1. La structure spinelle	4
I. 1.2. Propriétés des spinelles.....	5
I. 1.2.1. Propriétés optoélectroniques	5
I. 1.2.2. Propriétés photocatalytiques	6
I. 1.2.3. Propriétés catalytiques	7
I. 1.2.4. Propriétés électriques	7
I. 1.2.5. Propriétés fondamentals de catalyseur.....	7
I. 1. 3. Spinelles supportés	8
I. 1 .4. Propriétés du support.....	9
I. 1.4.1. L'oxyde de cérium	9
a) Propriétés structurales	9
b) Propriétés physiques.....	10
c) Propriétés catalytiques.....	11
d) Applications	11
I. 1.4.2. Influence du support	11
I. 2. Méthodes de synthèse des spinelles massiques et supportés.....	11
I. 2.1. Méthode de synthèse des spinelles massiques	12
a. Méthode sol-gel	12
b. Co-précipitation	12
I.2.2. Méthode de synthèse des spinelles supportés	12
I.2.2.1. Méthodes par imprégnation.....	12
a. Voie sèche	13
b. Voie humide.....	13
I 3. Techniques de caractérisations physico-chimiques.....	13
I. 3.1. Diffraction des rayons X.....	13

SOMMAIRE

I. 3.2. Microscopie électronique à balayage MEB	15
I. 3.3. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge	15
I. 3.4. Méthode de la réflectance diffuse	15
Références	17
Chapitre II: Généralités sur les colorants, l'adsorption et la photocatalyse	
II. Généralités sur les colorants	21
II.1. Définition et structure des colorants	21
a. Colorants Naturels	21
b. Colorants Synthétiques	21
II. 1.2. Utilisation et application des colorants	22
II. 1.3. Classification des colorants	22
II. 1.3.1. Classification chimique	22
II. 1.3.1.1. Colorants azoïques	22
II. 1.3.1.2. Colorants anthraquinoniques	23
II. 1.3.1.3. Colorants indigoïdes	23
II. 1.3.1.4. Colorants xanthènes	23
II. 1.3.1.5. Colorants nitrés et nitrosés	24
II. 1.3.1.6. Colorants phtalocyanine	24
II. 1.3.2. Classification tinctoriale	24
II. 1.3.2.1. Colorants acides (anioniques)	25
II. 1.3.2.2. Colorants directs ou substantifs	25
II. 1.3.2.3. Colorants de cuve	25
II. 1.3.2.4. Colorants cationiques	25
II. 1.3.2.5. Colorants à mordants	25
II. 1.4. Toxicité des colorants synthétique	25
II. 1. 5. Colorants étudiés	26
a) Vert de méthyle	26
b) Rouge Congo	26
c) Rose de Bengale	27
II. 1.6. Procédés d'élimination des colorants	28
II. 1.6.1. Traitement biologique	28
II. 1.6.2. Méthodes physiques	28
II. 1.6.2.1. Adsorption sur charbon actif	28

SOMMAIRE

II. 1.6.2.2. Filtration sur membrane	28
II. 1.6.3. Méthodes chimiques	29
II. 1.6.3.1. Procédés d'oxydation classique	29
II. 1.6.3.2. Procédés d'oxydation avancée	29
II. 2. La photocatalyse.....	29
II. 2.1. Principe de la photocatalyse	29
II. 2.2. Applications de la photocatalyse	30
II. 2.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	31
II. 2.4. Semi conducteurs en photocatalyse	31
II. 2.5. Différents types des semi-conducteurs	31
II. 2.6. Avantages de la photocatalyse.....	32
II. 3. Phénomène d'adsorption	32
II. 3.1. Définition.....	32
II. 3.2. Différentes étapes de l'adsorption	33
II.3.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	33
II. 3.4. Type Adsorption	33
II. 3.4.1. Adsorption chimique.....	33
II. 3.4.2. Adsorption physique	34
II. 3.5. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	34
II. 3.6. Modèles d'adsorption	35
II. 3.6.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	35
II. 3.6.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich	36
Références	36

ChapitreIII: Partie pratique

Introduction	42
III. Elaboration des matériaux	42
III. 1.2. Les précurseurs utilisés	42
III. 2. Méthodes de synthèse des matériaux	43
III. 2.1. La synthèse de NiAl_2O_4 massique.....	43
III. 2.2. Synthèse de NiAl_2O_4 supporté	44
III. 3. Caractérisations des spinelles.....	46
III. 3.1. Caractérisation par DRX	46
III. 3.1.1. Le spectre DRX de NiAl_2O_4 massique.....	46

SOMMAIRE

III. 3.1.2. Le spectre DRX de NiAl ₂ O ₄ supporté sur CeO ₂	50
III. 3.2. Calcul des paramètres de mailles "a " et tailles des cristallites D _{DRX}	48
III. 3.3. Détermination des propriétés optiques	49
III.4. Conclusion	51
Références	51

Chapitre IV: Propriétés de quelques spinelles supportés sur la cérine

Introduction	54
IV. 1. Les catalyseurs à base de manganèse	54
IV. 1.2. Explication de la performance de l'oxyde manganèse quand il est supporté	55
IV. 2. Les catalyseurs à base d'argent	60
IV. 3. Les catalyseurs à base d'Or	60
IV. 4. Les catalyseurs à base de cuivre	61
IV. 5. Les catalyseurs à base de cobalt	62
IV. 6. Les catalyseurs à base de Palladium	63
IV. 7. Les catalyseurs à base de nickel	60
IV. 8. Catalyseurs à base de nickel, de cuivre et du cobalt	60
IV. 9. Catalyseurs à base de métaux (M = Ba, Bi, La, V et Mo)	61
IV. 10. Oxydes mixtes de type MgAl	61
Références	63
Conclusion générale	71

Liste des abréviations

Liste des abréviations, constantes et symboles

Symboles	Signification	Unités
λ	Degré d'inversion	-
θ	Angle du rayon incident	-
d_{hkl}	Distance inter réticulaire	-
n	Ordre de la réflexion	-
λ	Longueur d'onde du faisceau	nm
(hkl)	Les indices de Miller	-
D_{DRX}	Taille moyenne des cristallites	nm
B	La largeur à mi-hauteur de la raie diffractée	Rad
θ	L'angle de diffraction en degrés	(°)
λ	Langueur d'onde du faisceau de RX	nm
ν	Fréquence de la lumière	Hz
n	Nature de la transition	-
C_e	La concentration à l'équilibre	Mol.L ⁻¹
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	Mol.Kg ⁻¹
Q	Quantité maximale adsorbée à saturation de la monocouche	-
$1/n$	Le facteur d'hétérogénéité	-
K_f	La capacité d'adsorption	L/mg
T	La température	K
ΔH	La variation d'enthalpie	J
H	Constante de Planck (6.62610 ⁻³⁴)	J.s
d	Constante d'équilibre d'adsorption	-
R	Constante universelle des gaz parfaits	-
a	Constante dépendant des propriétés du matériau	-

Liste des abréviations

BV	Bande de valence	—
BC	Bande de conduction	—
Eg	Energie de la bande interdit (gap)	eV
CFC	Cubique à Faces Centrée	—
OSC	Oxygène Storage Capacité	—
DRX	Diffraction de Rayons X	—
IR	Infrarouges	—
MEB	Microscopie électronique à balayage	—
U-V	Ultra-violet	—
POA	Les procédés d'oxydation avancée	—
SC	Semi-conducteur	—
(\bar{e}/h^+)	Paire électron/ trou	—
XPS	Spectroscopie de photoelectron	—
TPR	Termoreduction en temperatur programmée	—

Liste des figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

Figure I.1 : Structure spinelle AB_2O_4	4
Figure I.2: Structure électronique des solides.....	5
Figure I.3 : Représentation des trois types de matériaux selon la largeur du gap.....	6
Figure I.4: Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO_2	10
Figure I.5: Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).....	10

Chapitre II : Généralités sur les colorants, l'adsorption et la photocatalyse

Figure II. 1: La structure des colorants azoïques	22
Figure II.2 : La structure des colorants anthraquinoniques.....	23
Figure II.3: La structure des colorants indigoïdes	23
Figure II.4 : La structure des colorant xanthènes.....	23
Figure II.5: La structure des colorants nitrés et nitrosés.....	24
Figure II.6: La structure des colorants phtalocyanine.....	24
Figure II.7: La structure cationique du vert de méthyle.....	26
Figure II.8: la structure de rouge Congo.....	26
Figure II.9: La structure de Rose de Bengale.....	27
Figure II.10: Principe de la photocatalyse.....	30
Figure II.11 : Diagramme énergétique d'un semi-conducteur.....	32
Figure II.12: Différentes formes d'isothermes d'adsorption selon Giles.....	35
Figure II.13: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir	35
Figure II.14: Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich.....	35

Chapitre III : Partie pratique

Figure III.1 : Organigramme de synthèse de spinelle $NiAl_2O_4$ par la méthode de co-précipitation.....	44
Figure III.2: Organigramme de synthèse de spinelle $NiAl_2O_4$ supporté par la méthode d'imprégnation.....	45
Figure III.3: Spectre DRX du spinelle $NiAl_2O_4$ synthétisé par Co-précipitation.....	49
Figure III.4: Spectres DRX de la phase $NiAl_2O_4/CeO_2$	47
Figure III.5: Variation de la Réflectance diffuse de $NiAl_2O_4/CeO_2$ en fonction de λ	50
Figure III.6: Transitions directe de $NiAl_2O_4/CeO_2$	51

Chapitre IV: Propriétés de quelques catalyseurs supportés sur la cérine

Figure IV.1 : Mécanisme d'activation et de transfert de l'oxygène au travers de cycles redox Mn (+IV)/Mn (+III) et Ce (+IV)/Ce (+III).....	59
---	----

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Propriétés physiques du CeO₂ 10

Chapitre II: Généralités sur les colorants, l'adsorption et la photocatalyse

Tableau II.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....21

Tableau II.2: Propriétés physicochimiques des colorants étudiés. 27

Chapitre III : Partie Pratique

Tableau III.1: Caractéristiques des produits utilisés..... 42

Tableau III.2: Quelques caractéristiques cristallographiques de NiAl₂O₄ et NiAl₂O₄
/CeO₂. 49

Tableau III.3: Valeurs théoriques du gap optique de NiAl₂O₄/CeO₂. 50

Tableau III.4: Valeurs du gap optique direct pour les deux systèmes. 50

Introduction

Introduction générale

La catalyse et les catalyseurs ont pris de nos jours une grande importance dans l'industrie chimique et le nombre de travaux de recherche s'y référant sont de plus en plus nombreux ces trente dernières années.

Un catalyseur étant par définition une substance (gaz, liquide ou solide) qui augmente la vitesse et la sélectivité d'une réaction chimique sans être consommé par celle-ci. Les catalyseurs comportent généralement un support, oxyde réfractaire stable thermiquement, et une phase métallique (phase active). Ces catalyseurs jouent un rôle important dans l'industrie chimique, ils sont largement utilisés dans de nombreux procédés industriels tels que le raffinage du pétrole, la production de l'énergie et dans les procédés du traitement de l'environnement.

La méthode classique de leurs préparations consiste, en général à imprégner le support. L'opération principale de cette technique est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par des solutions des sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes à son importance pour la détermination de texture finale du catalyseur.

Dans ce travail, nous sommes fixés l'objectif de la préparation, la caractérisation d'un catalyseur supporté et son homologue massique, ainsi que l'étude de leurs propriétés photocatalytiques pour la dégradation des colorants (rouge Congo, vert de méthyle et le rose de Bengale) ; c'est le cas de l'aluminate de nickel supporté sur la cérine ou l'oxyde de cérium. Ce dernier est utilisé dans plusieurs réactions surtout dans le domaine de la photocatalyse, grâce à sa grande surface spécifique, taille de pores uniformes, capacité de doublet l'oxygène, haute labilité de son oxygène et surtout ses propriétés redox. Malheureusement la deuxième partie n'a pas pu être réalisée à cause de l'arrêt brusque de notre travail à cause de l'épidémie du coronavirus.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique sur les spinelles massiques et les spinelles supportés, leur préparation, leur méthode de synthèse et de caractérisation.
- Le deuxième chapitre présente des généralités sur les colorants leur classification, leur utilisation et toxicité, ainsi que les procédés d'élimination et des généralités sur la photocatalyse et les phénomènes d'adsorption.

Introduction générale

- Le troisième chapitre décrit les méthodes d'élaboration des deux catalyseurs, en l'occurrence le spinelle (NiAl_2O_4 massique) et NiAl_2O_4 supporté sur le CeO_2 ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) qui sont respectivement par la Co-précipitation et l'imprégnation, ainsi que la caractérisation par (DRX et mesure de gap optique).
- Le dernier chapitre reporte les propriétés de quelques catalyseurs supportés sur la cérine, la méthode de leur préparation et surtout le domaine de leur utilisation.
- En fin nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I. Généralités sur les spinelles massiques et les spinelles supportés

I.1. La structure spinelle

Le réseau spinelle doit son nom au minéral MgAl_2O_4 de structure cubique, cette structure fut observée pour la première fois par Bragg et par Nishikawa [1]. Elle peut être décrite comme un arrangement cubique à faces centrées d'anions O^{2-} . Le groupe d'espace du réseau cristallin est $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. De point de vue structural, la maille élémentaire de formule générale « $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ », elle contient 32 anions O^{2-} qui délimitent 64 sites tétraédriques (notés **A**) et 32 sites octaédriques (notés **B**) occupés respectivement au huitième et à moitié par les cations métalliques et qui correspond à 8 unités formulaires AB_2O_4 par maille élémentaire [2].

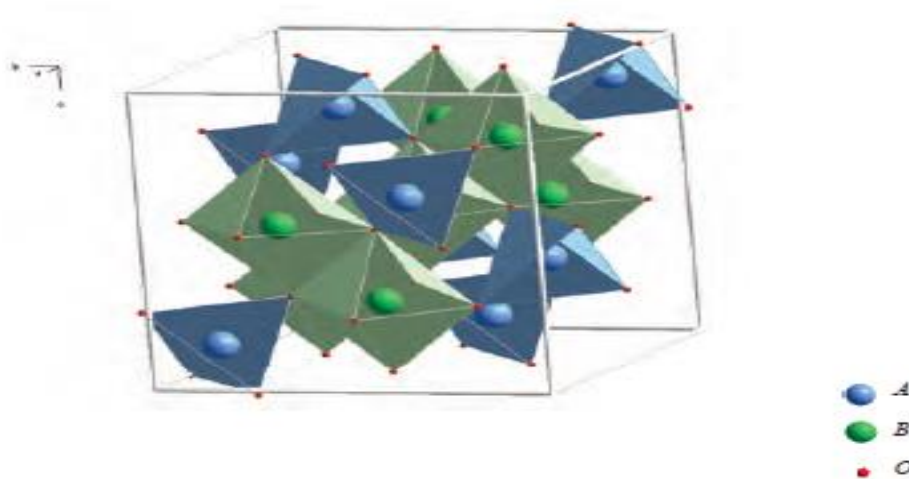


Figure I.1 : Structure spinelle AB_2O_4 en perspective.

Trois grandes catégories de spinelles se distinguent selon leur degré d'inversion λ . Ce dernier correspond au pourcentage d'ions divalents A^{+2} placés en sites octaédriques.

Un oxyde spinelle $\text{A}^{+2}\text{B}^{+3}_2\text{O}^{2-}_4$ s'écrit donc de la manière suivante : $(\text{A}^{2+}_{1-2\lambda} \text{B}^{3+}_{2\lambda}) (\text{A}^{2+}_{2\lambda} \text{B}^{3+}_{2-2\lambda}) \text{O}^{2-}_4$; avec $(0 \leq \lambda \leq 0.5)$.

- Pour $\lambda = 0$, le spinelle est dit normal $[\text{A}^{2+}]_t [\text{B}^{3+}_2]_o [\text{O}^{2-}_4]_{\text{CFC}}$.
- Pour $\lambda = 0,33$ le spinelle est statistiquement désordonné ou mixte.
- Pour $\lambda = 0,5$ le spinelle est dit inverse $[\text{B}^{3+}]_t [\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]_o [\text{O}^{2-}_4]_{\text{CFC}}$ [3].

Les spinelles Aluminate

Les spinelles Aluminate nanoparticulaires MA_2O_4 ($M=Ni, Zn, Co$ ou Mg) suscitent grand intérêt pour les chercheurs à cause de leurs propriétés mécaniques et magnétiques, ainsi qu'à leur grande stabilité thermique, leur hydrophobie et leur faible acidité de surface [4].

I.1.2. Les propriétés des spinelles

I.1.2.1. Les propriétés optoélectroniques

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, isolant...). Leurs diagrammes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires pleines (principalement les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et de la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique) [5].

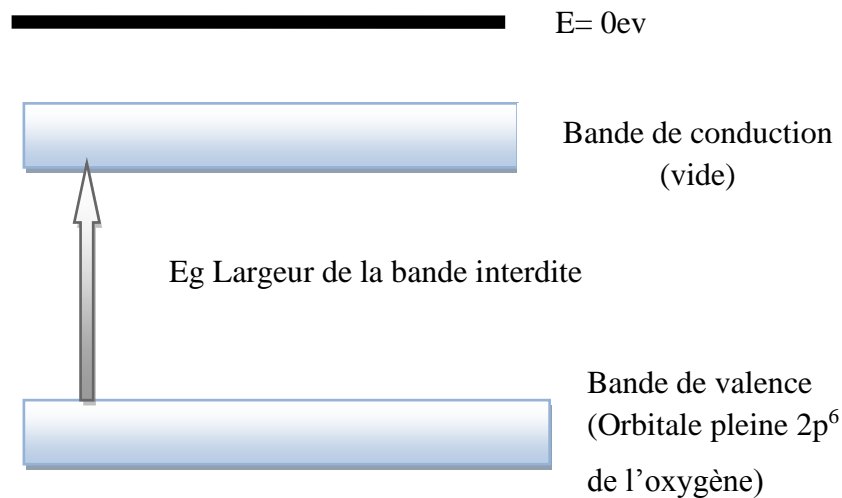


Figure I.2: Structure électronique des solides.

De façon générale, la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est due premièrement à la présence d'électrons dans la bande de conduction, secondement aux trous que le départ de ces électrons a créés dans la bande de valence. L'importance de cette conduction dépend très fortement de la largeur de la bande interdite. Seule la valeur de cette largeur distingue un semi-conducteur d'un isolant (figure I.3) :

- ✓ Pour les *isolants* la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap (bande interdite) de l'ordre de 6 eV, cette valeur est trop élevée pour que les électrons puissent passer dans la bande de conduction.
- ✓ Pour les *semi-conducteurs* la structure des bandes et en particulier la largeur de la bande interdite dépend autant de la structure cristalline que de la nature des atomes. Ils sont caractérisés par un gap compris entre 0.5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV.
- ✓ Par contre pour les *conducteurs*, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le solide. La conductivité est assurée [6].

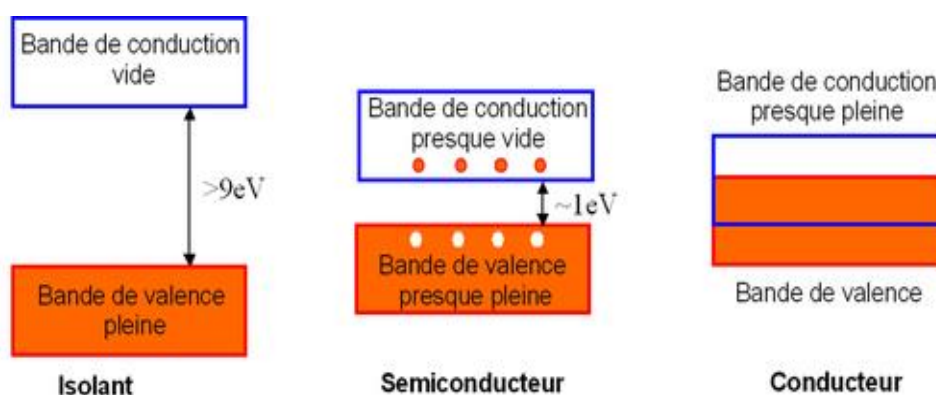


Figure I.3 : Représentation des trois types de matériaux selon la largeur du gap.

Les cations des métaux de transition (sous-couche d incomplète) forment des oxydes stables, souvent colorés. Pour la pierre précieuse tout comme le simple pigment, ce sont principalement des transitions électroniques qui sont responsables des propriétés d'absorption de ces oxydes. Deux grandes classes de transitions électroniques sont à distinguer :

- Les transitions interatomiques qui donnent généralement naissance à de larges fronts d'absorption et les transitions intra-atomiques autorisées pour certaines.
- Et pour d'autres non permises pour l'ion libre mais qui le deviennent sous l'effet du champ des ligands [5].

I.1.2.2. Les propriétés photocatalytiques

Les photocatalyseurs à base d'oxydes utilisent les porteurs générés après absorption de lumière pour former des molécules très réactives (la plupart du temps des radicaux libres) qui vont dégrader les contaminants.

Les oxydes de type spinelle à faibles gap ($E_g < 3\text{eV}$) sont utilisés pour diverses applications photocatalytiques comprenant l'élimination des contaminants de l'eau et de l'air, le contrôle des odeurs, etc... En effet, ces oxydes à faibles gap possèdent également une activité accrue due aux sites catalytiques disponibles à la surface liée à leurs structures cristallines. Parmi eux, les ferrites (spinelles constitués en majorité de fer) possèdent des propriétés photocatalytiques importantes pour de nombreux procédés industriels, notamment la déshydrogénation oxydante des hydrocarbures, la décomposition des alcools et du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation des composés organiques volatils tels que le CO et le méthane, l'hydroxylation du phénol, ou encore les réactions d'alkylation [2].

I.1.2.3. Les propriétés catalytiques

Les propriétés catalytiques des oxydes dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence. Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la structure. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autre espèce de l'acte catalytique approprié [7].

I.1.2.4. Les propriétés électriques

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des bandes et la théorie des électrons localisés [8].

I.1.2.5. Les propriétés fondamentales du catalyseur

La qualité d'un catalyseur est définie par trois propriétés fondamentales : l'activité, la stabilité et la sélectivité.

L'**activité** catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Elle s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps.

La **sélectivité** est définie comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

Enfin la **stabilité**, c'est-à-dire la durée de vie du catalyseur qui détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau [9].

Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent dans certain cas du support utilisé : parmi ces propriétés on peut citer :

- La morphologie (forme et dimension des grains),
- La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté),
- La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores),
- Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur) [10].

Les catalyseurs de nickel sont généralement supportés ou combinés avec un autre composé pour former un alliage. Parmi les catalyseurs les plus répandus, on retrouve les catalyseurs de nickel sur support d'un ou plusieurs oxydes (Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 ,...etc.), sur support de spinelle (MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 ,...etc.) [11].

Le composé qui nous intéresse dans cette étude est le spinelle Aluminate de nickel NiAl_2O_4 supportée sur la **cérine** ou l'**oxyde de cérium** CeO_2 .

I.1. 3. Les spinelles supportés

Un catalyseur supporté, peut être défini comme une entité capable d'activer une réaction chimique. Il est constitué d'une ou plusieurs espèces métalliques réparties sur un support de plus grande taille [12].

La catalyse supportée s'est largement développée avec la mise au point de catalyseurs supportés, dans lesquels la substance active est fixée sur une matrice (ou support) par une liaison ionique ou covalente. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non [10].

I.1.4. Les propriétés du support

- Les propriétés physiques du support de la phase active comprennent la surface spécifique, la taille et la densité des particules du support, ainsi que le volume, la forme, la taille moyenne et la distribution en taille des pores.
- Les propriétés chimiques regroupent l'acido-basicité (sites de Lewis), la composition chimique et la structure cristalline.
- Les propriétés structurales des oxydes M_xO_y confèrent à la surface la propriété de sélectivité. Elles dépendent du couple redox $M^{n+}/M^{(n-p)+}$ mis en jeu, de la longueur, de la force et de l'énergie des liaisons M-O, ainsi que de l'arrangement spatial des atomes en surface [13].

I.1.4.1. L'oxyde de cérium

L'oxyde de cérium CeO_2 a longtemps été considéré comme l'un des matériaux clés dans la catalyse moderne dû à leur capacité de cycliser facilement entre l'état oxydé et l'état réduit ($Ce^{3+} = Ce^{4+}$) en combinaison avec de nombreux sites vacants d'oxygène. ce caractère éminent a été considéré comme le cœur du matériau qui rend les catalyseurs modernes de traitement d'échappement d'automobiles contenant l'oxyde de cérium (IV) beaucoup plus efficaces que leurs prédécesseurs [14].

a) Propriétés structurales

Le numéro atomique du cérium est 58, il est l'élément le plus abondant de la famille des terres rares ou lanthanides. Sa configuration électronique est : $[Xe] 4f^15d^16s^2$ ou $[Xe] 4f^26s^2$; De ce fait, il est susceptible de présenter deux degrés d'oxydation : +3 et +4 [15].

Deux oxydes peuvent exister CeO_2 et Ce_2O_3 . Le dioxyde de cérium CeO_2 , est la phase la plus stable qui cristallise suivant une structure de type fluorine (CaF_2). La maille cristalline est cubique à faces centrées (CFC) de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le paramètre de maille est de l'ordre de 0, 5411 nm [16].

La maille primitive de CeO_2 est formée de quatre unités formulaires, où les cations Ce^{4+} forment un arrangement cubique à faces centrées, et les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques (Figure I.4) [17].

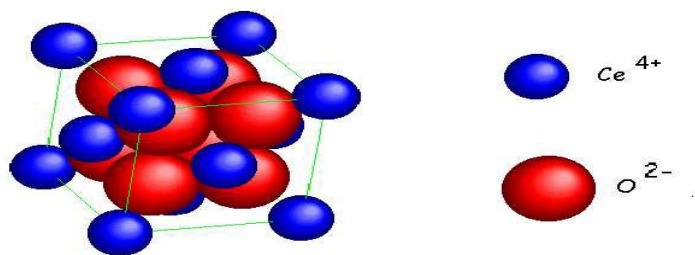


Figure I.4: Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO_2 .

b) Propriétés physiques

La cérine pure, présente une couleur jaune-pâle, probablement due au transfert de charge $\text{Ce} (+\text{IV})-\text{O} (-\text{II})$; la structure de la cérine peut subir un nombre considérable de réductions sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées. En revanche, CeO_{2-x} est bleu et devient noir lorsque sa non-stœchiométrie est élevée.

La couleur de CeO_2 est sensible à la présence d'autres Lanthanides, par exemple l'addition de 0,02% de praséodyme donne une couleur marron-jaunâtre et qui est attribuée aux transitions $\text{Ce}^{4+}-\text{Pr}^{3+}$. Le tableau I. 1 rassemble certaines propriétés physiques de CeO_2 [17].

Tableau I. 1: Propriétés physiques du CeO_2 [14].

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	172,12 g. mol ⁻¹
Masse volumique	7,22 g.cm ⁻³
Point de fusion	2 750 K
Conductivité thermique	12 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Chaleur spécifique	460 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
L'indice de réfraction	2,1 Visible
	2,2 Infrarouge
Dureté	5-6

c) Propriétés catalytiques

En présence d'oxygène, L'oxyde de cérium retrouve facilement l'état stable CeO_2 . Il a la capacité de stocker l'oxygène (oxygen storage capacity OSC) puis de le restituer facilement. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle très important dans les réactions oxydo-réductrices [18].

d) Applications

L'utilisation de l'oxyde de cérium est liée aux processus secondaires qu'il induit et qui peuvent affecter les performances catalytiques dans diverses applications. Ces processus sont [19] :

- Une amélioration de la dispersion des métaux supportés
- Un bon agent promoteur notamment dans les réactions de reformage.
- Une augmentation de la stabilité thermique du support.
- Un bon agent promoteur dans les processus de réduction et d'oxydation des métaux nobles
- Un stockage et une libération de l'oxygène, de l'hydrogène, du soufre, à partir de ses lacunes de surface et ceux de la masse (volume), aussi à partir des composés intermétalliques M-Ce formés.

I.1.4.2. Influence du support

Le support doit présenter une stabilité importante et doit assurer une bonne dispersion du métal. L'interaction métal-support joue un rôle important dans l'activité catalytique du catalyseur. Selon ses propriétés, le support peut aussi interagir avec certains réactifs et ainsi influencer le mécanisme réactionnel. La méthode de synthèse du catalyseur influence aussi l'activité et la sélectivité du catalyseur car elle conditionne les interactions entre le support et le métal [18].

I.2. Les méthodes de synthèse des spinelles massiques et supportés

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques, de nombreuses études ont été faites dans ce sens, notamment sur les effets de la méthode de préparation des catalyseurs [20].

Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Chaque procédé de synthèse présente des

avantages et des inconvénients. Les techniques les plus répandues sont : la méthode d'imprégnation, Co-précipitation et précipitation.

I.2.1. Méthode de synthèse des spinelles massiques

a. La méthode sol-gel

Les voies sol-gel sont des méthodes d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Ce terme met en avant un atout essentiel de ce type de procédé qui est de produire des matériaux, tels que les verres et les céramiques, à des températures relativement basses. Une des particularités de ces modes de synthèse et de mise en forme est qu'ils permettent de travailler en solution tout au long du procédé ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire voire atomique. On peut ainsi contrôler aisément la stœchiométrie des matériaux synthétisés qui peuvent être de formule chimique complexe et les obtenir avec une grande pureté. Un autre avantage de cette méthode réside dans les faibles coûts des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés d'élaboration Physiques [21].

b. Co-précipitation

La Co-précipitation est une méthode de chimie douce qui peut conduire à l'obtention des poudres à des tailles de grains nanométriques. Cette méthode est caractérisée, comme toutes les méthodes de chimie douce, par l'obtention des poudres de tailles des grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et pures. Afin de gagner des poudres pareilles il est nécessaire de contrôler des paramètres physico-chimiques du milieu, tels que le pH, les forces ioniques, et la température de la solution [22].

I. 2.2. Méthode de synthèse des spinelles supportés

I. 2.2.1. Les méthodes par imprégnation

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles [12] :

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant,
- Le séchage du solide imprégné,
- La calcination et l'activation.

Deux types d'imprégnation peuvent être considérés :

a) La voie sèche

Cette technique d'imprégnation en voie sèche associe :

- ✓ Le mouillage des particules solides de support en lit fluidisé par la pulvérisation d'une solution ou d'une suspension contenant le précurseur métallique,
- ✓ Le séchage de ces particules en lit fluidisé.

A la fin de l'opération d'imprégnation en voie sèche, la calcination du produit peut se faire dans le même appareil par de simples modifications des conditions opératoires (élévation de la température du lit et/ou modification de la nature du gaz de fluidisation). Cette méthode comporte donc seulement trois phases qui sont réalisées dans un seul et même appareil [10].

b) La voie humide

Le procédé d'imprégnation par voie liquide ou humide est le plus utilisé pour la préparation de catalyseurs supportés. Cette technique de synthèse peut se décomposer en plusieurs opérations unitaires telles que :

- ✓ L'imprégnation.
- ✓ La filtration.
- ✓ Le séchage.
- ✓ La calcination [23].

I. 3. Techniques de caractérisations physico-chimiques

Diverses techniques sont utilisées pour caractériser les spinelles, parmi ces techniques :

I. 3.1. Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode de base de caractérisation des produits cristallisés. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature et la structure des produits cristallisés. Le rayonnement X, de nature électromagnétique, présente des longueurs d'ondes du même ordre de grandeur que la distance interatomique des atomes d'un cristal ce qui lui permet d'être diffracté. A partir de l'analyse des données de diffraction, il est alors possible de remonter à la structure cristalline des composés.

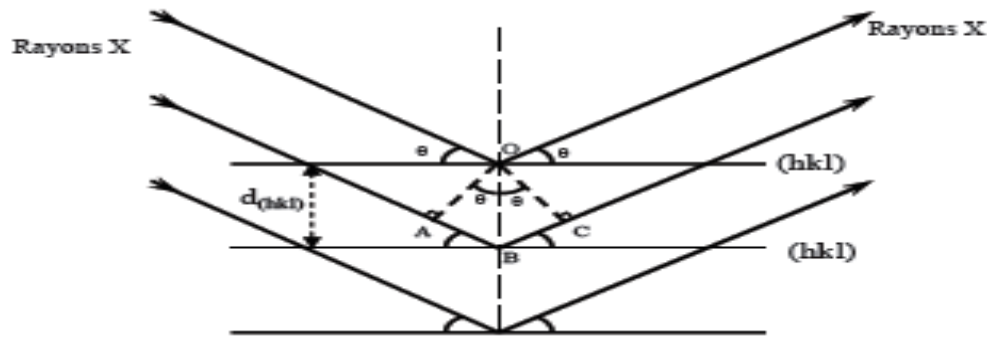


Figure I. 5 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl) [24].

➤ Principe

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

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

d_{hkl} : distance inter réticulaire,

θ : angle du rayon incident.

n : nombre d'ordre.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X [25].

➤ Les spectres de diffractions des rayons X fournissent un ensemble de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl).

➤ L'identification de la phase est réalisée en comparant les valeurs observées des angles de diffractions du spectre obtenu, aux valeurs classées du fichier ASTM (American Society for Testing Materials) [26] et/ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les pics ayant les intensités les plus élevées.

➤ Détermination de la taille moyenne des particules

La taille des particules des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions en utilisant la raie la plus intense du spinelle, en l'occurrence la raie (311). Et en appliquant la relation de Scherrer.

$$D = 0,9 \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta (hkl) \dots\dots\dots (I.2)$$

D : taille moyenne des cristallites (nm).

B : largeur à mi-hauteur de la raie diffractée (radian).

θ : l'angle de diffraction en degrés (deg).

λ : longueur d'onde du faisceau de RX (nm).

$0,9$: la constante de Scherrer [27].

I. 3.2. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique fondamentale pour la caractérisation des matériaux. Complémentaire de la DRX, la microscopie électronique fournit des images, souvent bien parlantes, des matériaux. Elle permet, notamment, d'obtenir des informations sur la texture, la taille et la forme des grains.

➤ Principe

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons focalisés balaye la surface de l'échantillon. En fonction de la nature physico-chimique de la surface, des électrons secondaires, rétro diffusés ou Auger sont émis, certains électrons sont transmis et d'autres encore donnent lieu à de la cathode-luminescence et des rayons X [28].

I. 3.3. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Elle permet de caractériser les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Une molécule soumise à des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié [29].

➤ Principe

L'absorption des infrarouges (IR) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. La spectroscopie d'absorption infrarouge est donc une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale [30].

I. 3.4. Méthode de la réflectance diffuse

La réflectance diffuse à spectrophotomètre UV-Visible est une technique classique permettant la détermination des propriétés optiques des solides. Pour les semi-conducteurs

elle est utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite (band gap) et le coefficient d'absorption.

➤ **Principe**

L'échantillon illuminé par un faisceau de lumière monochromatique, émet des rayons réfléchis et des rayons diffusés non directionnels. La sphère d'intégration recueille tous les rayons diffusés, puis elle les oriente vers le détecteur UV-visible sous forme de rayons monodirectionnels [31].

➤ Le gap est ensuite déterminé à partir de l'équation de Tauc et Menth suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = a (h\nu - E_g) \dots \dots \dots (I.4)$$

E_g: bande de gap (eV).

h: constante de Planck (6,626. 10⁻³⁴).

ν: fréquence de la lumière (Hz).

n : nature de la transition :

- **n** = 1/2 transition direct permise.
- **n** = 2 transition indirect permise.
- **n** = 2/3 transition direct interdite.
- **n** = 3 transition indirect interdite.

a : constante, dépendant des propriétés du matériau.

➤ La bande de gap de Tauc $E_g = L$ 'intercepte de $(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$ [32].

➤ La relation de Kubelka-Munk :

$$\alpha/s = (1-R)^2 / 2R \dots \dots \dots (I.5)$$

α : Coefficient de d'absorption.

S : Coefficient de diffusion.

➤ Pour vérifier le type de transition ; il vaut mieux de tracer $\ln \alpha/s = f(h\nu)$

Références

- [1] W. H. Bragg, *Mag*, 30, P305. (1915). Nishikawa, *Math. Phys. Soc*, 8,199 (1915)
- [2] H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky. (1983). Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution, *American Mineralogist*, Vol. 68, 181-191.
- [3] Capdeville. S. (2005). Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semi conductrices destinées à la réalisation de microbolomètres. Doctorat en Science et génie des matériaux de l'université de Toulouse3, France.
- [4] Zawadzki, M, Xrzeszcz, J. (2000), Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface area, *Materials Bulletin*, 35, 109-114.
- [5] Le Nestour. A. (2006). Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite. Doctorat en physicochimie de la matière condensée de l'université de Bordeaux, France.
- [6] Hu J. P, Payne D. J, Egdell. R. G. (2008). On-site interband excitations in resonant inelastic X-ray scattering from Cu_2O , *Physical Review B*, Vol. 77, 155115 (1-10).
- [7] Hammouche. D. Synthèse et caractérisation physicochimique d'oxydes de structure spinelle. Thèse de doctorat de l'université d'Oued-Hamma Lakhdar, Algérie.
- [8] Goodenough. J.B. (1962). Les oxydes des métaux de transition, Collection monographies de chimie minérales, Gauthier-Vallars.
- [9] Seridi. F. (2017). Préparation sous irradiation et propriétés structurales des nano-alliages Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur Al_2O_3 . Doctorat en science physique de l'université de 8 Mai1945 Guelma, Algérie.
- [10] Barth. L (2007). Synthèse et dépôt de nanoparticules métallique dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidise : élaboration de catalyseurs supportes. Doctorat de l'université de Toulouse, France.
- [11] Alvarez-Galvan, M. C., Navarro, R. M., Rosa, F., Briceño, Y., Gordillo Alvarez, F. et Fierro, J. L. G. (2008). Performance of La, Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 33, numéro 2, p. 652-663.
- [12] Helmut Bönnemann, Ryan M.Richards *Eur., J. Inorg. Chem*, 2001, 2455-2480.

- [13] Farrauto. C. H. B. a. R. J. (2005). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Second edition ed: wiley interscience.
- [14] A. Davydov. A., Sheppard (Eds.). N.T. (2003). *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, JohnWiley Sons.
- [15] Moog. I. (2009). Des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées. Doctorat en physico-chimie de la matière condensée de l'université Bordeaux 1, France.
- [16] Truffalt. L. (2010). Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. Doctorat en science des matériaux de l'université d'Orléans, France.
- [17] Bourja. L. (2011). Etude du système $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour applications catalytiques et conductimétriques. Doctorat en Sciences des Matériaux de l'université Ibn Zohr d'Agadir et de l'université du Sud-Toulon-Var, France.
- [18] Zhou.H.P, et al. General and facile synthesis of ceria-based solid solution nanocrystals and their catalytic properties. *Jornalof solid state chemistry*, 182, N°9, p. 2475-2485.
- [19] Djeghboub. w. (2010). Nanoparticules d'Or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisés sous irradiation. Magister en physique option rayonnement et applications de l'université de Mentouri Constantine, Algérie.
- [20] Halouane. M, Menad.S, Khia.C, & Tazkrat.S. (2015). Effet La méthode de préparation sur les propriétés du catalyseur Nickel supporté sur l'alumine dans la réaction de reformage du méthane. ((1) Laboratoire de chimie appliqué et genie chimique université Mouloud Mammeri de Tizi -Ouzou, (2) université Akli Mohand Oulhadj de Bouira), Algérie.
- [21] Viazzi. C. (2007). Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. Doctorat en Science et Génie des Matériaux de l'université Toulouse III – Paul Sabatier UFR PCA, France.
- [22] Chadli. I. (2017). Synthèse et caractérisation des sels précurseurs par la méthode sol gel. Doctorat en science des matériaux de l'université de Mohamed Khider-Biskra, Algérie.
- [23] Belacel. M. (2011). Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : Nouvelle méthodes de préparation. Magister en chimie de l'université de Houari Boumediene, Algérie.

- [24] Tsobnang .P.K. (2014). Synthèse, caractérisation et étude du comportement à la déshydratation par diffraction des rayons X sur monocristal et poudre, de quelques composés supramoléculaires à base de métallos-tectons ioniques. Doctorat en physico-chimie des matériaux de l'université de Lorraine, France.
- [25] Larbi. F. (2008). Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Magister en Science de l'environnement et climatologie de l'université d'Oran E-Senia, Algérie.
- [26] Bahmani. A. (2012). Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O. Doctorat de l'université d'Oran, Algérie.
- [27] Rosset. A. (2017). Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Doctorat en Science de l'ingénieur de l'université de Perpignan via Domitia, France.
- [28] Guillot. J. (2002). Couches minces d'oxyde de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique. Thèse de doctorat en chimie physique de l'université de Bourgogne, France.
- [29] Bakouan. C. (2018). Caractérisation de quelques sites latéritiques du Burkina Faso : application à l'élimination de l'arsenic (III) et (V) dans les eaux souterraines. Doctorat en Physico-chimie des Matériaux de l'université Ouaga I Pr JKZ et de l'université de Mons, Burkina Faso, Belgique.
- [30] Pialy. P. (2009). Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité Doctorat en matériaux céramiques et traitement de surface de l'université de Limoges, France.
- [31] Kezzim. A. (2017). Etude de la photodégradation de l'ibuprofène sur de nouveaux oxydes semi-conducteurs. Doctoral dissertation.
- [32] Gaya. U.I. (2014). Heterogeneous photocatalysis using Inorganic Semiconductor solids, Springer Science and Business Media.

Chapitre II:

Généralités sur les colorants, l'adsorption et la photocatalyse

II. Généralités sur les colorants

II. 1. Définition et structure des colorants

Les matières colorantes sont des composés qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. Ces groupes comportent généralement des hétéroatomes (N, O..). Le groupe responsable de l'interaction avec le substrat à teindre est un auxochrome [1]. On distingue deux grandes familles de colorants :

a. Colorants Naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels (Curcuma, Betterave), alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve (P 26). Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau [2].

b. Colorants Synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux Particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires [3].

Tableau II. 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [4].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Venyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

II. 1.2. Utilisation et application des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [5] :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du textiles a usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques....
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

II. 1.3. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [6].

II. 1.3.1. Classification chimique

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

II. 1.3.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo [7].

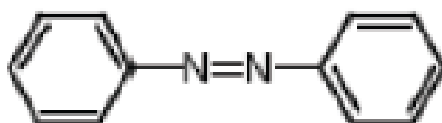


Figure II. 1: La structure des colorants azoïques.

II. 1.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

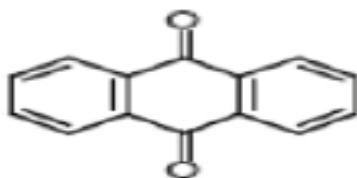


Figure II. 2 : La structure des colorants anthraquinoniques [7].

II. 1.3.1.3. Les colorants indigoïdes

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

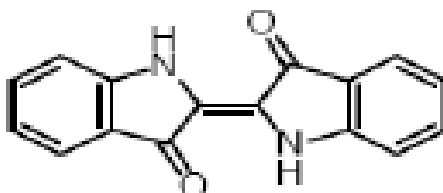


Figure II.3: la structure des colorants indigoïdes [8].

II.1.3.1.4. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [8].

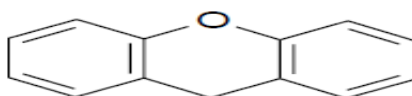


Figure II. 4 : La structure des colorant xanthènes.

II. 1.3.1.5. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé) [9].

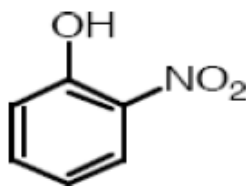


Figure II. 5 : La structure des colorants nitrés et nitrosés.

II. 1.3.1.6. Les colorants phtalocyanine

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

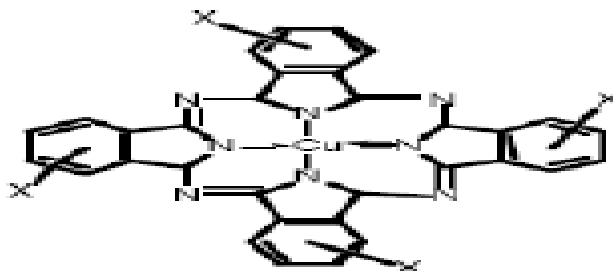


Figure 5: La structure des colorants phtalocyanine [9].

II. 1.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison

colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [10].

II. 1.3.2.1. Colorants acides (anioniques)

Un colorant acide possède un à quatre groupes sulfonates. Ceci n'implique pas forcément le caractère acide ou basique de la solution colorante. Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium.

II. 1.3.2.2. Colorants directs ou substantifs

Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waal et des liaisons hydrogène [11].

II. 1.3.2.3. Colorants de cuve

Ces colorants sont insolubles dans l'eau, largement utilisés pour les fibres de cellulose (pure ou en mélange) et donnant des colorations stables, via une technique astucieuse : les fibres sont trempées dans des cuves contenant un produit soluble, généralement incolore.

II. 1.3.2.4. Colorants cationiques

Comme leur nom l'indique, ils se présentent sous la forme d'un cation responsable de la couleur. En milieu alcalin, plusieurs de ces cations peuvent se convertir en base insolubles dans l'eau. Le centre de charge positive est un atome d'azote et plus rarement d'oxygène, de soufre ou de phosphore ; la charge pouvant de plus, être délocalisée [12].

II. 1.3.2.5. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [13].

II. 1.4. Toxicité des colorants synthétique

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo

sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérogènes pour l'homme. Cet effet cancérogène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement tous liposolubles [14].

II. 1. 5. Les colorants étudiés

Les colorants que nous avons étudiés dans cette étude sont le vert de méthyle, le rouge Congo et le Rose de Bengale.

a) Le vert de méthyle

Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Methyl Grün) est un triphénylméthane à caractère basique. Il dérive de l'hexaméthylpararosaniline. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un carbone. La Figure 7 représente la structure de ce colorant :

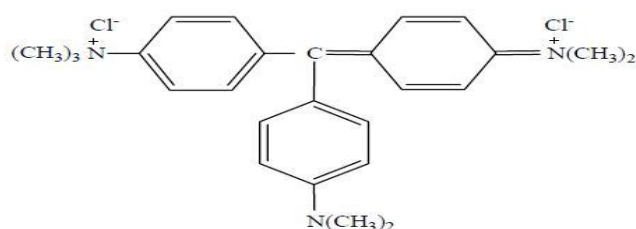


Figure II. 7 : Structure cationique du vert de méthyle [15].

b) Le rouge Congo

Le rouge Congo est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le Rouge Congo est à la fois un colorant organique, et un indicateur de PH.

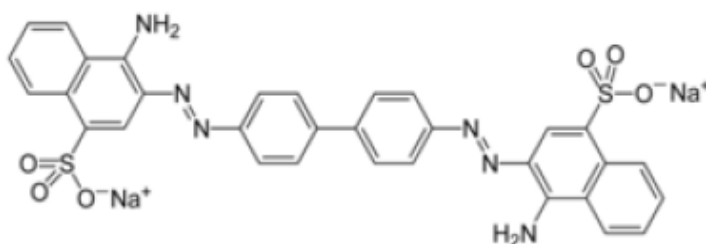


Figure II. 8 : la structure de rouge Congo [16].

c) Le rose de Bengale

Le Rose de Bengale (4-5-6-7-tétra-chloro - 2'- 4'- 5'-7'-tetra-iodo-fluorescein) est un colorant. Son sel de sodium est couramment utilisé dans les gouttes pour les yeux pour colorer les cellules endommagées de la conjonctive et de la cornée et d'identifier ainsi des dommages à l'œil. La tache est également utilisée dans la préparation de foraminifères pour l'analyse au microscope, ce qui permet la distinction entre des formes qui étaient vivantes ou mortes au moment de la collecte [17].

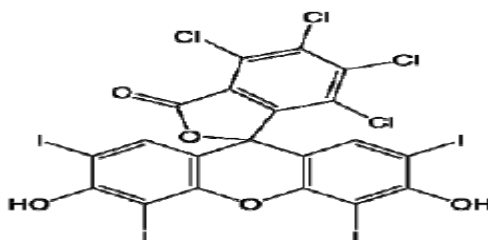


Figure II. 9 : La structure de Rose de Bengale.

Le choix de ces colorants est basé sur les propriétés physicochimiques de ces derniers, et qui sont résumées ci-dessous (tableau II. 2) [15-18] :

Tableau II.2: Les propriétés physicochimiques des colorants étudiés.

Colorants	Vert de méthyle	Rouge Congo	Rose Bengale
Aspect	Cristaux verts	Solide poudreux, rouge foncé	
Formule brute	$C_{26}H_{33}Cl_2N_3$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{20}H_2Cl_4Na_2O_5$
Masse molaire	485,35 g/mol	696,663 g/mol	1017,65 g/mol
Adsorption maximale	632 nm	500 nm	549 nm
Solubilité dans l'eau	60g /l dans l'eau	25 g/l dans l'eau	36% dans l'eau
pH	4.4 < pH < 5.6 à 1%	3 < pH < 5,2	
	H ₂ O		
Famille	Colorant cationique basique	Colorant anionique acide	Colorant anionique acide

II. 1.6. Les procédés d'élimination des colorants

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologiques, physiques et chimiques ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques [19].

II. 1.6.1. Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes [20] :

- ✓ Traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène.
- ✓ Traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

II. 1.6.2. Méthodes physiques**II. 1.6.2.1. Adsorption sur charbon actif**

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [21].

II. 1.6.2.2. Filtration sur membrane

C'est une filtration où on utilise une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est bien défini, d'une manière que tous les polluants ayant des diamètres supérieurs seront retenus. Dans ce procédé, on distingue : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration ou encore l'osmose inverse. En ce qui concerne le traitement des bains de teinture [19].

II. 1.6.3. Méthodes chimiques

II. 1.6.3.1. Procédés d'oxydation classique

Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier l'état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en utilisant des oxydants plus puissants tel que l'ozone. Ces procédés sont certes, efficaces, mais ils présentent également des inconvénients :

- Les molécules se décomposent partiellement.
- Les composés finaux peuvent être plus toxiques que le polluant parent [22].

II. 1.6.3.2. Les procédés d'oxydation avancée

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [23].

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes [24]:

- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).
- Les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV).
- Les procédés d'oxydation sonochimiques.
- Les procédés d'oxydation électrochimique.

II. 2. La photocatalyse

II. 2.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée.

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite ($E \geq E_g$). Ces derniers permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en

résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées [25].

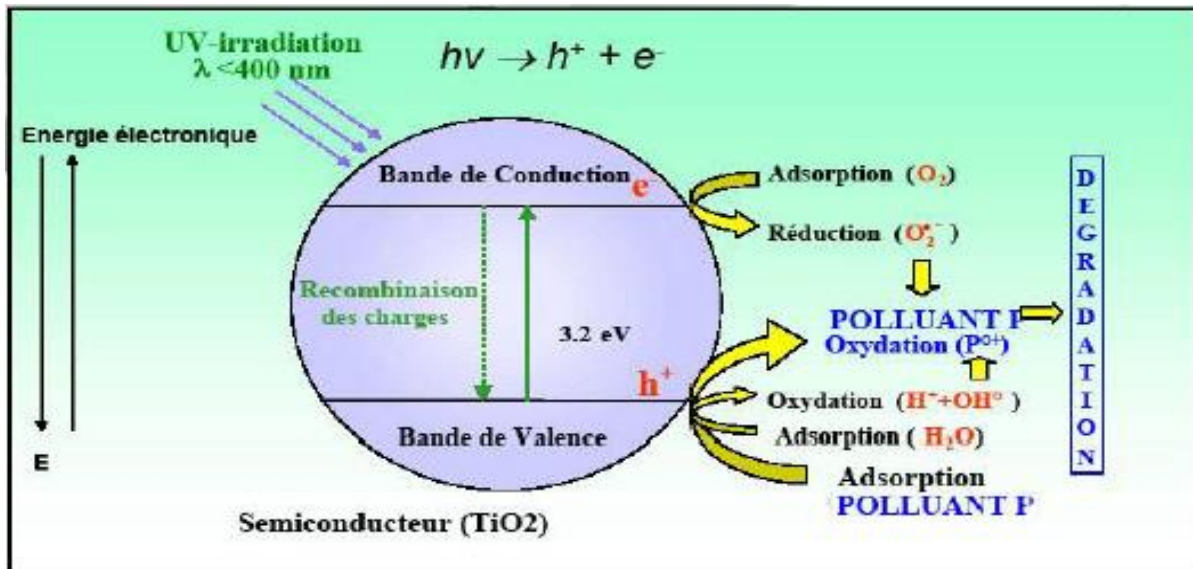


Figure II. 10 : Principe de la photocatalyse [26].

❖ Le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits ;
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur [27].

❖ Les applications photocatalytiques utilisent deux groupes de catalyseurs :

- Les catalyseurs homogènes : Ceux qui constituent avec l'eau une seule phase (ex : Fe³⁺, Fe³⁺ + H₂O₂, ...).
- Les catalyseurs hétérogènes : Ceux qui forment avec l'eau deux phases (ex : TiO₂, ZnO, ...etc).

II. 2.2. Applications de la photocatalyse

La technologie photo-catalytique s'insère au cœur de multiples applications industrielles et grand public déjà mises en place sur le marché [28] :

- La purification de l'air.

- La protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles.
- La limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.
- La purification de l'eau.
- La potabilisation de l'eau.
- La décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles.

II. 2.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont [29] :

- La masse de catalyseur.
- La concentration du réactif.
- Le pH.
- Le flux lumineux.
- La longueur d'onde.
- La température.

II. 2.4. Les semi conducteurs en photocatalyse

Les semi-conducteurs sont généralement des solides cristallins dont la conductivité électrique varie en fonction de plusieurs paramètres. Contrairement aux métaux, qui sont de bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température. À température ambiante, la résistivité des semi-conducteurs se situe entre (10^{-2} et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$), valeurs intermédiaires situées entre celles des bons conducteurs électriques ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) et celles des matériaux isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$) [30].

II. 2.5. Les différents types des semi-conducteurs

Il existe deux types de semi-conducteurs :

➤ Les semi-conducteurs de type n

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous. Ces matériaux sont obtenus après un dopage avec des atomes ayant des électrons de valence en excès par rapport au nombre d'électrons nécessaire pour faire les liaisons atomiques dans la matrice [31].

➤ Les semi-conducteurs de type p

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur, ce dernier est dit de type p. De façon générale, le dopage par les trous se fait par l'incorporation dans la matrice du semi-conducteur d'atomes dits accepteurs ayant des électrons de valence en nombre inférieur à ce qui est nécessaire pour faire les liaisons atomiques [31-32].

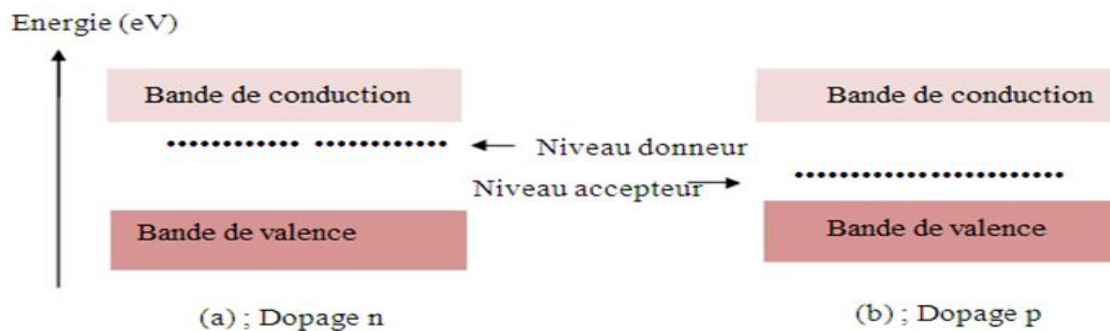


Figure II. 11 : Diagramme énergétique d'un SC (a) type n, (b) type p.

II. 2.6. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [33] :

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

II. 3. Phénomène d'adsorption

II. 3.1. Définition

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface, entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Dans ce phénomène, les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou

solides). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée « adsorbant », les molécules ainsi adsorbées constituent « l'adsorbat » [34].

II.3.2. Les différentes étapes de l'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [35]:

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux.
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à la corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

II. 3.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat sera influencé par de nombreux paramètres [36] :

- La nature de l'adsorbant.
- Le PH.
- La température.
- La nature de l'adsorbant.
- Polarité.
- Surface spécifique.

II. 3.4. Type d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

II. 3.4.1. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il ya alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevé [37].

II. 3.4.2. L'adsorption physique

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol).

Ce type d'adsorption est, en général, réversible par des changements de température, de pression, et l'adsorption se fait en plusieurs couches [38].

II. 3.5. Les différents types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la représentation de quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté. Il en résulte différents types d'isothermes. L'IUPAC a répertorié huit types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gazeuse tandis que Giles et Smith en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich [39].

➤ **Courbes du type S** : Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions inter moléculaires modérées.

➤ **Courbes du type L** : ces courbes peuvent être décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Dans ce cas les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide.

➤ **Courbes type H ou courbe de haute affinité** : il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant.

➤ **Courbes du type C** : partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide [40].

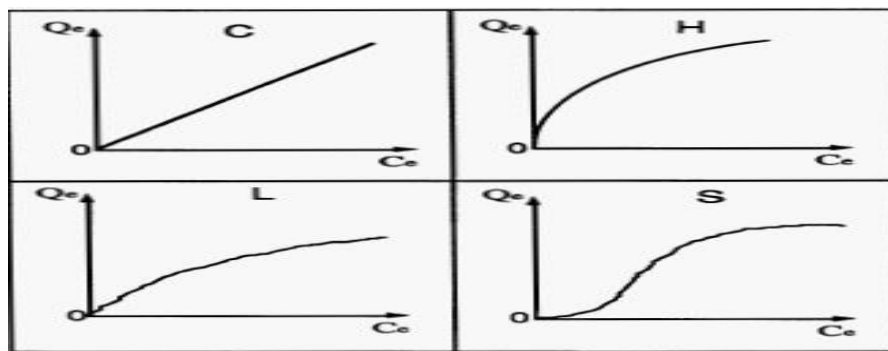


Figure II. 12 : Différentes formes d'isothermes d'adsorption selon Giles.

II. 3.6. Les modèles d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux et gazeux, les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

II. 3.6.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes. Elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée ;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (énergie d'adsorption constante) [41].

L'équation de l'isotherme est la suivante [42] :

$$Q_e / Q_m = b C_e / 1 + b \cdot C_e \dots\dots\dots (II.1)$$

On peut écrire l'équation de Langmuir sous la forme :

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/C_e \cdot Q_m \cdot b \dots\dots\dots (II.2)$$

C_e : concentration à l'équilibre, exprimée en (mole. l⁻¹)

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en (mole.kg⁻¹)

Q_m : quantité maximale adsorbée à saturation de la monocouche.

b : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température.

$1/Q_e = f(1/C_e)$ est une droite d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$ et de pente $1/b \cdot Q_m$, ce qui permet de déterminer les constantes b et Q_m .

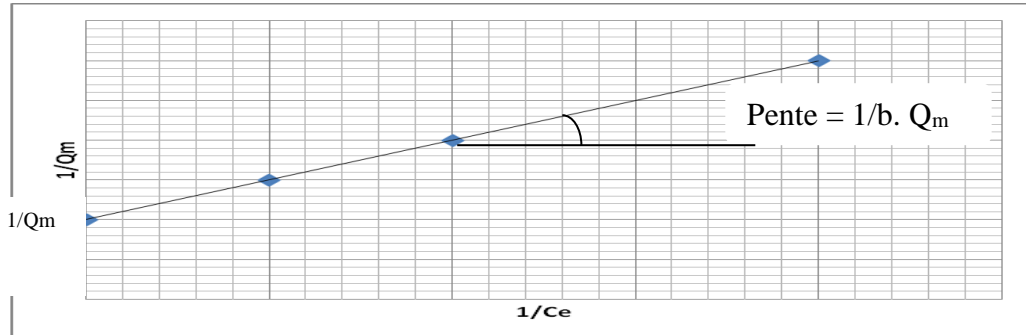


Figure II. 13 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir.

II. 3.6.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique basée sur une distribution exponentielle des sites d'adsorption et des énergies [43]. Leur équation linéaire est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e/m = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (II.3)$$

$$\ln Q_e/m = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_e) \dots \dots \dots (II.4)$$

$1/n$ est l'intensité d'adsorption.

K_f représente la capacité d'adsorption qui peut être reliée à l'énergie de surface par :

$$K_f = R \cdot T \cdot n \cdot b^{\Delta H/RT} \dots \dots \dots (II.5)$$

La représentation graphique de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite de Coefficient directeur « $1/n$ » et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_f)$ [44].

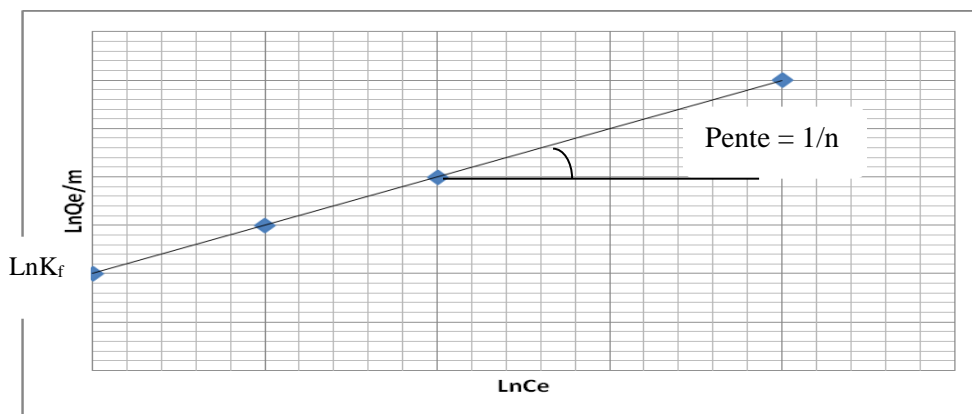


Figure II. 14 : Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich.

Références

- [1] L. Pereira, M. Alves, Dyes: Environmental Impact and Remediation, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, Chapter 4, Springer Science Business Media B.V (2012)111-162.
- [2] Djidel. T. (2011). Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Magister en chimie industrielle Option : gestion et contrôle de l'environnement de l'université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran, Algérie.
- [3] Kacha. S, Ouali. M. S, & Elmaleh. S. (1997). Dye abatement of textile industry wastewater with bentonite and aluminium salts [flocculation, polyhydroxy-aluminium]. Revue des Sciences de l'eau, France.
- [4] U. Pagga, D. Brown, (1986). Chemosphere 15(4), 479-491.
- [5] Crepy, M.N. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. Documents pour le médecin du travail, N°100, P 565.
- [6] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. (2000). Appl. Surf. Sci. 167 51-58.
- [7] Bouazza. F. (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Magister en Chimie Inorganique et Environnement de l'université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen, Algérie.
- [8] Amalric. L, Guillard. C, Blanc-Brude. E, Pichat. P, Water Res. 30 (1996) 1137-1142.
- [9] H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
- [10] Bousnoubra.I. (2017). Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromo crésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogènes milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. Doctorat en chimie analytique et physique de l'université des frères Mentouri-constantine1, Algérie.
- [11] De Reguardati, S., Barthe.W. (2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie. Aspects physico-chimiques. Museum national d'histoire naturelle.
- [12] Smahinée. Z, Senoici.B. (2017). Essais de valorisation d'un déchet cellulosique: tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques. Doctorat en Chimie Appliquée de l'université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen, Algérie.

- [13] Errais E. (2011), Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [14] Hammami.S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Doctorat en Géomatériaux de l'université Paris-Est et Tunis El Manar, France, Tunisie.
- [15] Gouarir. B. (1996). Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Magister en chimie de l'université Constantine1, Algérie.
- [16] W.T. Tsai, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sun, M.F. Hsieh, ll. (2001). Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste ZnCl₂ activationll, Chemosphere 45, 51–58.
- [17] Ghorzi. W. (2014). Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photopolymérisation UV: caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants. Doctoral dissertation.
- [18] Ziane. S. (2015). Etude des équilibres de coadsorption de polluants par des solides dolomitiques. Doctorat en Science de l'université d'Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [19] Pokhel. D., Viraraghavan. T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, Science of the Total Environment, Vol 333, p37-58.
- [20] Bentahar. Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Doctorat en Génie des Matériaux et de l'Environnement de l'université de Nice-Sophia Antipolis, France.
- [21] Lambert. S.D, Graham. N.J.D, Sollars. C.J, Fowler. G.D. (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36. 173-180.
- [22] Saidi. F. Z. (2014). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée Magister en Chimie Inorganique et Environnement de l'université Abou Bakr Belkaid- Tlemcen, Algérie.
- [23] Benamraoui. F. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Magister en Génie Chimique de l'université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie.

- [24] Zaviska. F. (2011). Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Doctorat dissertation, université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Canada.
- [25] Atheba. G. P. (2009). Traitement des eaux par action combinée de la photo catalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Doctorat en Chimie Physique de l'université de Paul Verlaine, Metz, France.
- [26] Gaté. V. (2013). Ecriture directe de motifs périodique submicrométrique sur des films solgels de TiO₂ par lithographie par interférence dynamique sur de grandes surfaces. Thèse de doctorat.
- [27] Sarantopoulos. C. (2007). Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro fibreux. Doctorat en Science et génie des matériaux de l'université de Toulouse, France.
- [28] Chergui-Bouafia. S. (2011). Photo catalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau, Division Bioénergie et Environnement N° 20.
- [29] Laplanche. A. (2005). La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence. La revue trimestrielle du réseau Ecrin, N° 60, p20.
- [30] Yahiaoui. S. (2014). L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique. Doctorat de l'université Mohamed Khider Biskra, Algérie.
- [31] Brouri. T. (2011). Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nano fils de ZnO. Doctorat de l'université Paris-Est, France.
- [32] Rekhila. G. (2015). Etude de nouveaux oxydes mixtes semi-conducteurs pour applications en photo-catalyse dans le domaine de l'énergie et de l'environnement. Doctorat en chimie physique théorique de l'université de Houari Boumediene, Algérie.
- [33] Bekbölet M, Balcioglu I. (1996). Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion, Water Science and Technology 34, 73-80.
- [34] Boughaita. I. (2018). Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. Doctorat en Génie Chimique de l'université de 20 Août 1955-Skikda, Algérie.

- [35] Hadj Saleh. N. (2012). Etude de la dégradation photo-catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Doctorat en Science de l'université de Grenoble, France.
- [36] Hamouche. A. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Doctorat en Génie des procédés de l'université de M'Hamed Bougara-Boumerdes, Algérie.
- [37] Bendiaf. H. (2014). Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghémite. Magister en Sciences séparative et environnement de l'université de Abou Bakr Belkaid –Tlemcen, Algérie.
- [38] Reffas. A. (2010). Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Doctorat en génie des procédés de l'université de Mentouri-Constantine, Algérie.
- [39] Belaissa.Y. (2018). Optimisation des paramètres physico-chimiques de dégradation d'un polluant pharmaceutique sous une illumination sur un oxyde semi-conducteur. Doctorat en Génie des Procédés de l'université de Houari Boumediene, Algérie.
- [40] Bayard. R. (1997). Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols : Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Doctorat en science et techniques du déchet, Lyon, INSA, France.
- [41] Boualla. N., Benziane. A. (2011). Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. Afrique Science : Revue Internationale des Sciences et Technologie ,7(2). Algérie.
- [42] Zarrouki. M. (1990). Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Doctorat en Génie de procédé de l'école Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France.
- [43] Khelifi.O, Mehrez. I, Younsi. M, Nacef. M, Affoune. A. M. (2018). Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue. Larhyss journal (36), 145-156.
- [44] Karim. A, Mounir. B, Hachkar. M, Bakass. M, Yaacoubi. A. (2010). Elimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau/ Journal of water science, vol 23, no 4, p 375-388.

Chapitre III: **Partie pratique**

Introduction

Ce chapitre décrit dans sa première partie la synthèse d'aluminate de nickel (NiAl_2O_4) massique et supporté sur l'oxyde de cérium CeO_2 , par la méthode de co-précipitation et l'imprégnation respectivement.

La seconde partie présente les résultats que nous avons pu obtenir, qui sont en l'occurrence la DRX et la réflectance diffuse. Malheureusement à cause de l'épidémie du Coronavirus, notre travail a été interrompu, et par conséquent la partie photochimique consacrée à la l'étude des colorants, (en l'occurrence le vert de méthyle, le rouge Congo et le rose Bengale) et à leur adsorption sur nos matériaux, ainsi qu'à la photocatalyse sous irradiation naturelle n'a pas été faite.

III. Elaboration des matériaux

III. 1.2. Les réactifs utilisés

Les différents précurseurs employés pour la synthèse de nos matériaux, proviennent du laboratoire de chimie de la faculté des Sciences exactes et informatique, ils ont été utilisés sans purification préalable. Le tableau III. 1 rassemble tous ces produits chimiques, leur pureté, ainsi que leur provenance.

Tableau III. 1 : caractéristiques des réactifs utilisés.

Réactifs	Masse molaire (M (g/mol))	La pureté
Nitrate de nickel hydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,8	98% (Sigma-ALDRICH)
Chlorure d'aluminium hydraté : $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	241,43	
Oxyde de cérium : CeO_2	172,12	95%
L'ammoniaque : NH_4OH	35,04	28%

III. 2. Méthodes de synthèse des matériaux

III. 2.1. La synthèse de NiAl₂O₄ massique

Le spinelle NiAl₂O₄ massique a été préparé par la méthode de co-précipitation, ce dernier est synthétisé à base de chlorure d'aluminium hydraté et nitrate de nickel hydraté suivant la réaction :



Le protocole de synthèse utilisé pour cette technique est détaillé dans ce qui suit :

- Les masses des précurseurs sont calculés en respectant la stœchiométrie, et les quantités adéquates sont dissoutes séparément dans l'eau distillée dans deux béchers. Puis les solutions aqueuses sont laissées sous agitation magnétique pendant 15 min à température ambiante (T=20°C).
- Ensuite, les solutions obtenues sont mélangées sous agitation magnétique à température ambiante, le milieu est alors acide.
- On ajoute ensuite l'ammoniaque goutte à goutte sous contrôle de pH, jusqu'à la neutralisation du milieu et la formation d'un précipité. Ce dernier est filtré et lavé plusieurs fois, puis séché dans l'étuve à 120°C pendant 24h.
- La poudre obtenue est enfin broyée et traitée à différentes températures (600°C, 900°C) pour obtenir le matériau désiré.

Les étapes de préparations sont résumées dans l'organigramme suivant :

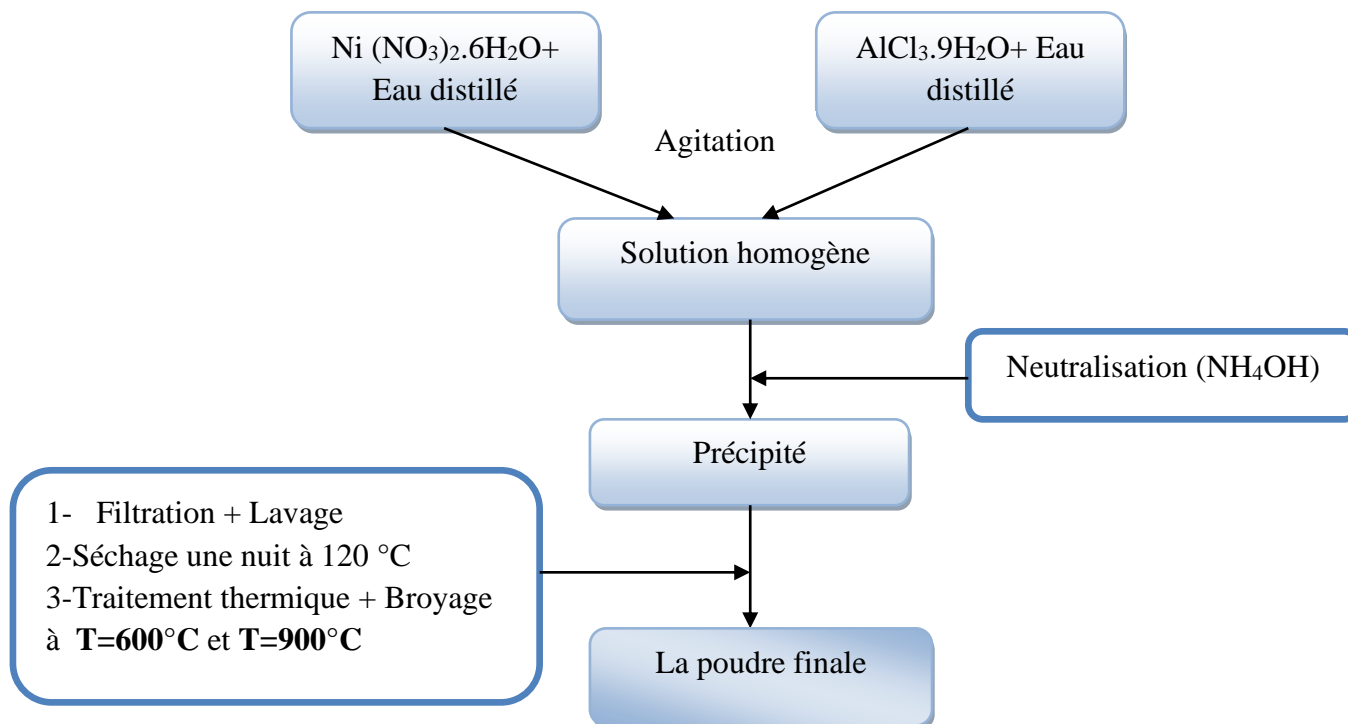


Figure III. 1 : Organigramme de synthèse de spinelle NiAl_2O_4 par la méthode de co-précipitation.

III. 2.2. Synthèse de NiAl_2O_4 supporté

Le spinelle NiAl_2O_4 supporté sur l'oxyde de cérium (CeO_2) a été préparé par la méthode d'imprégnation par voie liquide, qui est la méthode la moins onéreuse et a priori la plus facile à mettre en œuvre. Notons que l'imprégnation est réalisée à 10% de NiAl_2O_4 .

- Pour cela, l'oxyde de cérium (le support) est mis dans un grand volume d'eau distillée et laissé sous agitation pendant 2h pour une bonne dispersion du support. Ensuite, des quantités adéquates des réactifs sont ajoutées à la solution contenant le support sous agitation magnétique. Ainsi obtenue, la solution est acide.
- On ajoute alors, l'ammoniaque goutte à goutte sous contrôle d'un pH-mètre, jusqu'à la neutralisation du milieu ; ensuite l'ensemble est laissé sous agitation pour une bonne imprégnation du support par la phase active.
- A la fin, la solution est filtré et le précipité est lavé plusieurs fois, puis séché à l'étuve à 120°C pendant 24 h,

➤ Enfin, un traitement thermique à différentes températures est indispensable pour obtenir le matériau désiré.

Les étapes de préparations sont résumées dans l'organigramme suivant :

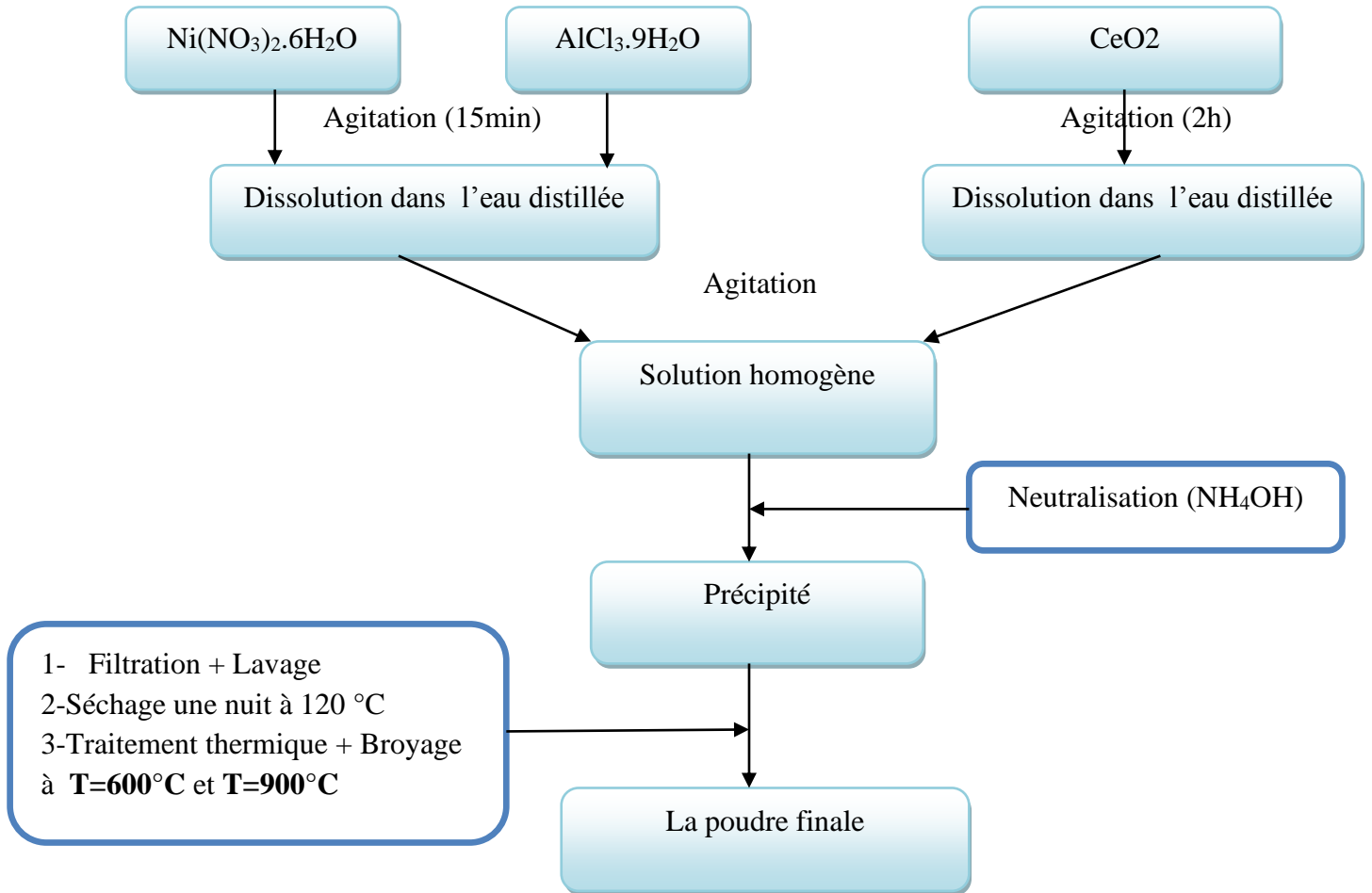


Figure III. 2: Organigramme de synthèse de spinelle NiAl_2O_4 supporté par la méthode d'imprégnation.

III. 3. Caractérisation des spinelles

III. 3.1. Caractérisation par DRX

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance Buker AX à goniomètre automatique, Il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ égaux respectivement à 1,54056 Å et 1,54439 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : $U = 40$ kV et $I = 40$ mA. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est compris entre 10 et 90° avec un pas de comptage de 0.04°.

Les spectres de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics de diffraction (en 2θ) et d'intensité I , auquel correspondent une famille de plans réticulaires d'indice de Miller (hkl). L'identification du matériau est réalisée par comparaison des données expérimentales avec ceux de la banque de données PCPDFWIN [1].

III. 3.1.1. Le spectre DRX de $NiAl_2O_4$ massif

Le spinelle $NiAl_2O_4$ dans sa forme massive a été élaboré par co-précipitation et le spectre DRX est représenté sur la figure III. 3.

Tous les pics sont comparables à ceux de la banque de données **JCPDS PDF N° 05-0669** Ils sont indexés respectivement (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) et (533) dans le système cubique à faces centrées (CFC) avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 227). Les indices de Miller (hkl) des pics les plus importants sont reportés directement sur le spectre. Il faut noter que tous les pics sont fins et témoignent d'une bonne cristallinité.

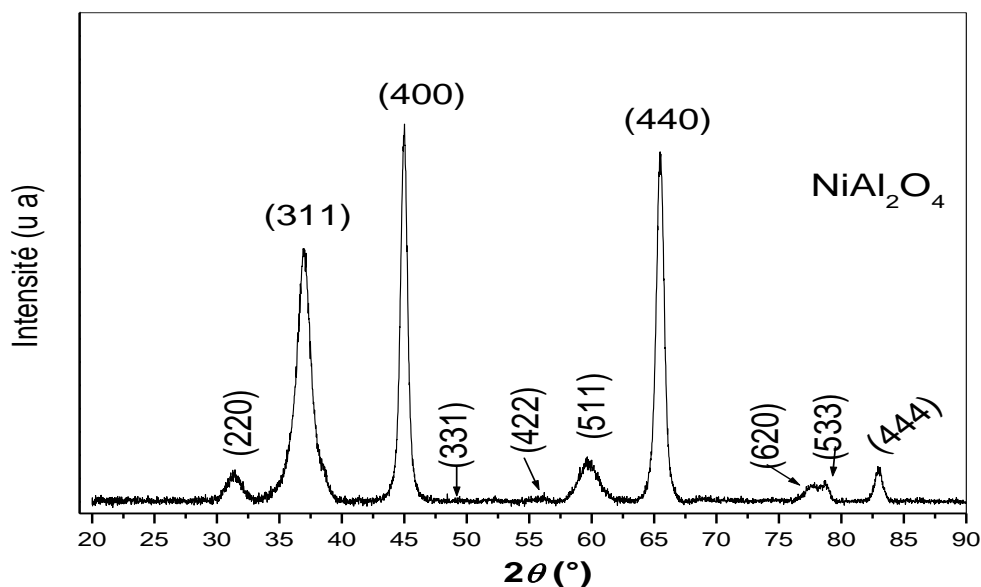


Figure III. 3: Spectre de diffraction des DRX du spinelle $NiAl_2O_4$ synthétisé par Co-précipitation.

Pour les deux pics dont les valeurs de 2θ allant de 44.5° à 50° ; en l'occurrence les pics (400) et (331) ont des intensités très différentes et très sensibles à l'inversion. En effet, on est en présence d'un spinelle inverse, mais un affinement global de la structure par la méthode de Rietveld [2] s'avère nécessaire pour s'en rendre compte et éventuellement déterminer la position des atomes pour chaque phase.

III. 3.1.2. Le spectre DRX de NiAl_2O_4 supporté sur CeO_2

Le spectre de diffraction des rayons X du système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ainsi qu'un élargissement de l'intervalle $[30-80]^\circ$ est représenté sur la figure III.4. Tous les pics (réflexions) sont identifiés à partir des fiches ASTM de la banque de données, ils sont notés sur le spectre : par C pour CeO_2 , S pour spinelle (NiAl_2O_4) et N pour NiO .

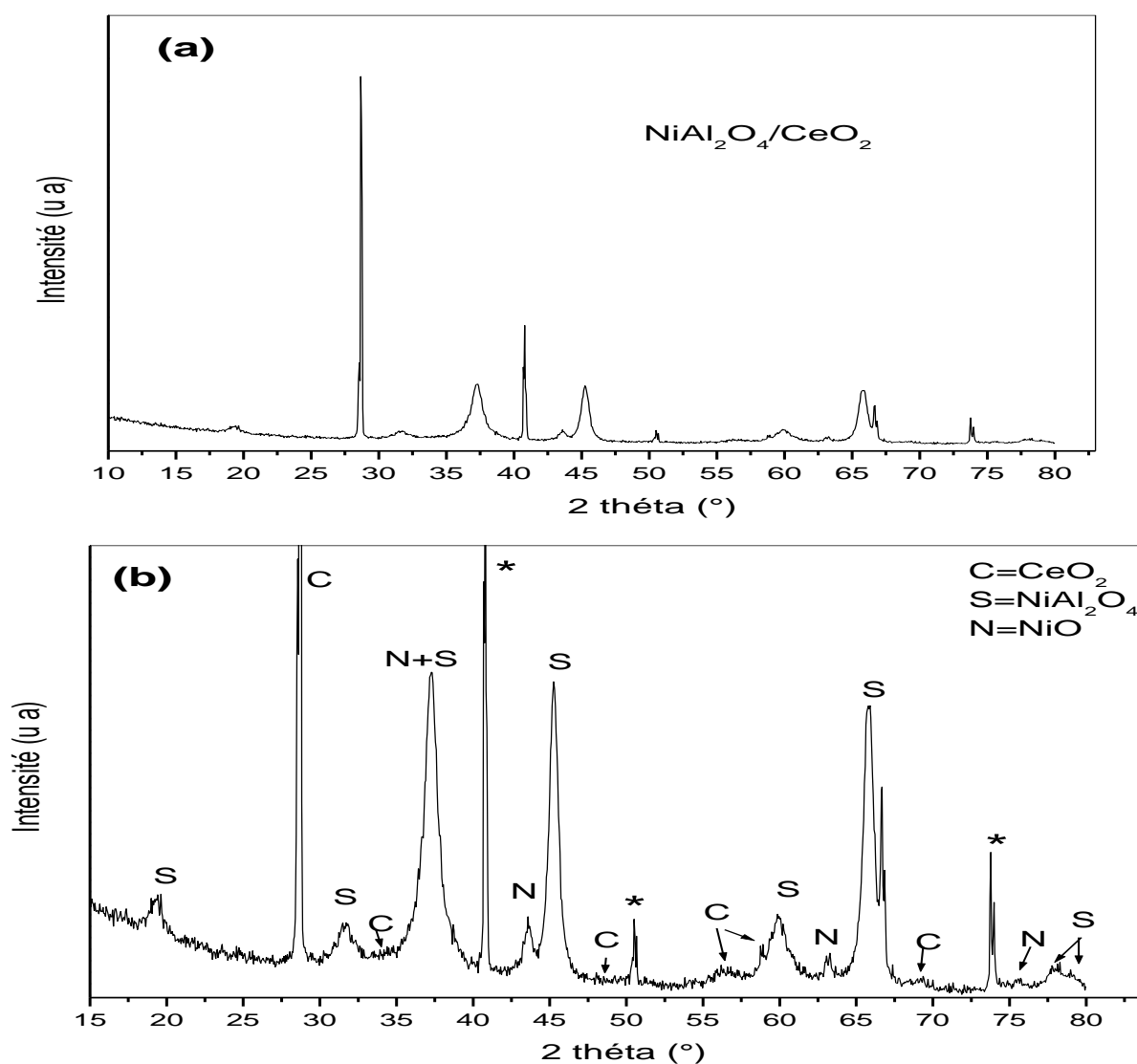


Figure III. 4 : Spectres DRX de la phase $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, (a) : spectre générale et (b) : élargissement de l'intervalle $[15-80]^\circ$.

Il est très clair que les pics les plus prédominants sont ceux du support CeO₂, ce qui est logique car la phase active S (NiAl₂O₄) ne présente que 10% du système. Seulement un élargissement des spectres a permis de confirmer la présence du spinelle à la surface du support témoignant ainsi d'une bonne imprégnation. L'analyse du spectre a permis de conclure que :

1- La position des raies de diffraction de la phase spinelle S est un peu décalée (variation dans les angles 2θ). Ceci est dû à l'existence de contraintes internes dans les poudres, ce qui a une conséquence directe sur les distances interréticulaires, les paramètres de la maille et la taille des cristallites.

Les diffractions caractérisant le spinelle sont à $2\theta = 31.719^\circ, 37.287^\circ, 45.260^\circ, 59.980^\circ, 65.670^\circ, 75.655^\circ$ et 79.47° et correspondent aux indices de Miller suivants : (220), (311), (400), (511), (440), (620) et (533) dans le système cubique à face centrée (CFC) avec le groupe d'espace Fd3m (n° 227).

2- Une phase secondaire caractérisant l'oxyde de Nickel (NiO), noté N apparaît, ses pics sortent à $2\theta = 37.287^\circ, 43.619^\circ, 63.162^\circ$ et 75.655° sont en accord avec la structure cubique à face centrée (CFC) de la structure cristalline de NiO et peuvent être indexés comme suit : (111), (200), (220) et (222) **JCPDS PDF N° : 04-0835**.

3- Il faut noter que le pic à $2\theta = 37.287^\circ$ (rencontré dans le spinelle S et l'oxyde nickel N) est assez large car il englobe à la fois le spinelle et l'oxyde de nickel.

4- Trois pics notés *, sortant à $40.766^\circ - 50,588^\circ - 73,752^\circ$ n'ont pas pu être identifiés, on suppose qu'ils sont des impuretés qui ont contaminé notre échantillon au cours des traitements thermiques.

III. 3.2. Calcul des paramètres de mailles "a " et tailles des cristallites D_{DRX}

Le calcul des paramètres de la maille nécessite la connaissance du groupe d'espace, dans notre cas c'est le Fd3m (N°227 dans les tables internationales de cristallographie) ; la maille étant cubique donc ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et $a=b=c$.

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

Pour calculer les paramètres de maille et la taille des cristallites, nous avons utilisé les pics les plus intenses, soient (311), (400) et (440), ensuite nous avons pris la moyenne et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.2.

Tableau III. 2: Quelques caractéristiques cristallographiques de NiAl₂O₄ et NiAl₂O₄/CeO₂.

	NiAl ₂ O ₄ (co-précipitation)			NiAl ₂ O ₄ /CeO ₂		
	D_{DRX} (nm)=13.6815			D_{DRX}(nm)= 17.096		
	d (Å)= 1.957			d (Å)= 1.945		
	a (Å)= 8.059			a (Å)= 8.015		
	V (Å³)= 523.411			V (Å³)= 521.660		
Plan (hkl)	(311)	(400)	(440)	(311)	(400)	(440)
2θ (°)	36.959	44.95	65.478	37.287	45.260	65.670
D_{DRX} (nm)	9.617	15.789	15.638	14.621	16.512	20.152
d (Å)	2.431	2.015	1.424	2.411	2.003	1.421
a (Å)	8.062	8.060	8.055	7.996	8.012	8.038
V (Å³)	523.996	523.606	522.632	511.232	514.307	519.330

D'après ces valeurs, on peut conclure que :

- la taille des cristallites est à l'échelle nanométrique, et qu'elle augmente de façon remarquable du spinelle massif à celui supporté, cela peut être dû à des agglomérations ou à l'influence de la taille des particules du support.
- le paramètre de maille a diminué légèrement quand le spinelle est supporté sur la cérine, ce qui peut être expliqué par une bonne dispersion de la phase sur le support, tout en évitant les agglomérations.
- les distances interréticulaires sont comparables et donc presque les mêmes.

III. 3.3. Détermination des propriétés optiques

Les valeurs du gap optique E_g de spinelles NiAl₂O₄ et NiAl₂O₄/CeO₂ sont déterminées par la mesure de la réflectance (R%) par spectroscopie de réflexion diffuse (DRS) et confirment le caractère de semi-conducteurs de nos matériaux.

En effet, le tracé de la dérivée de la réflectance figure III. 5 a permis de déterminer la longueur d'onde λ_0 , qui correspond au point d'inflexion, puis le gap optique théorique (E_g) est calculé directement par l'expression :

$$E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda_0 \text{ (nm)} \dots \dots \dots \text{ (III.2)}$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3

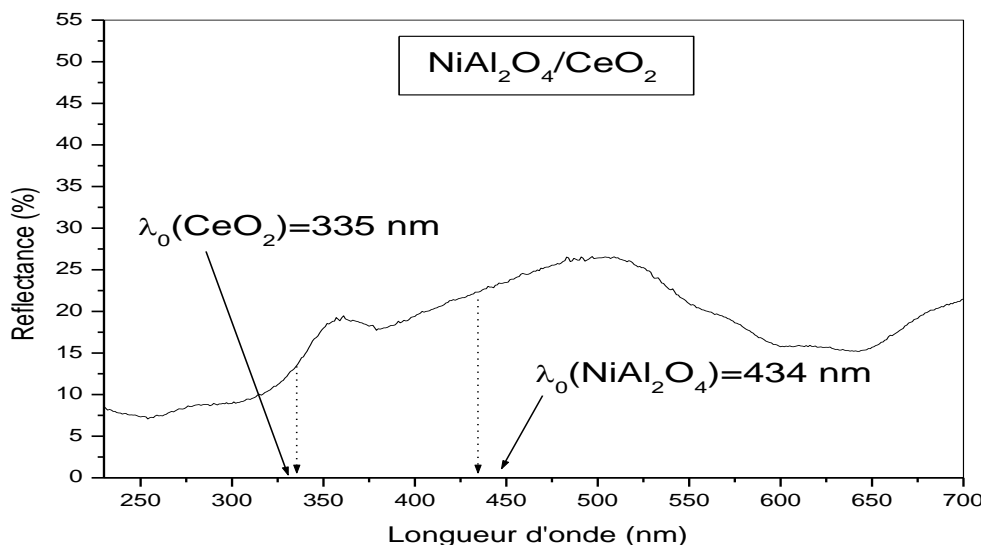


Figure III. 5 : Variation de la Réflectance diffuse de NiAl₂O₄/CeO₂ en fonction de λ.

Tableau III.3 : Les valeurs théoriques du gap optique de NiAl₂O₄/CeO₂.

Matériaux	CeO ₂	NiAl ₂ O ₄
E _g (eV)	3.701	2.857

Ensuite, les courbes $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) sont tracées. L'exposant n prend la valeur de $n=2$ pour une transition directe et $n=1/2$ pour une transition indirecte.

Et pour connaître le type de transition, on utilise la relation de pankov [3] suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = a (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (III. 3)$$

Le gap E_g est déterminé en extrapolant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ avec $h\nu=0$ (figure III.6) et les valeurs du gap optique direct pour les deux systèmes sont résumées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les valeurs du gap optique direct pour NiAl₂O₄/CeO₂.

Matériaux	CeO ₂	NiAl ₂ O ₄
E _g (eV)	3,73	2.84

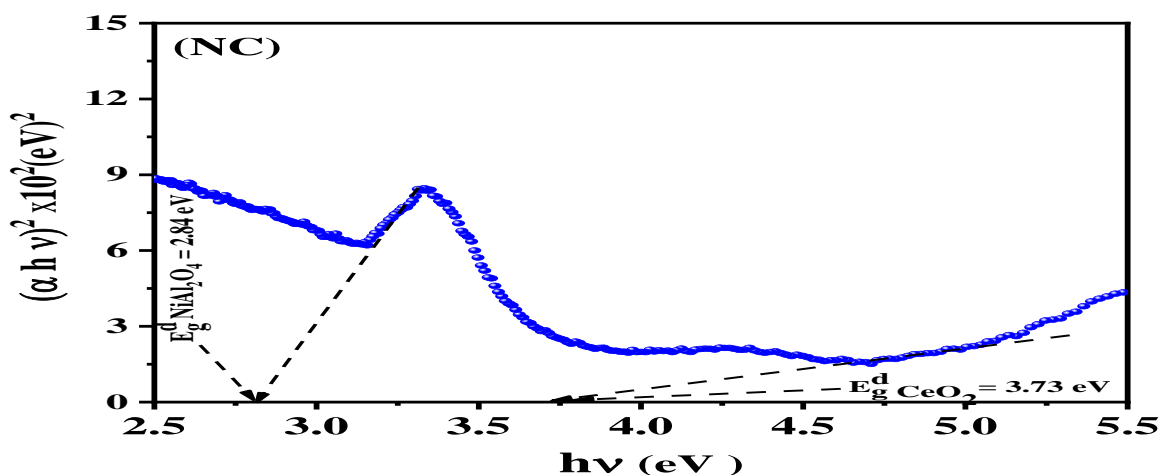


Figure III. 6: Transitions directe de NiAl₂O₄/CeO₂.

Ces résultats montrent clairement que la phase NiAl₂O₄/CeO₂ a un caractère de semi-conducteur, par conséquent il peut être utilisé comme un photocatalyseur.

Pour les gaps optiques, les résultats obtenus sont proches. Pour NiAl₂O₄, la valeur obtenue est comparable à celle de la littérature, qui est de l'ordre de **2.8 -3.4 eV** [4]. De même pour le support CeO₂, la valeur rapportée par la littérature est **3.71 eV** [5].

III.4. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de montrer que :

- Les spinelles massique NiAl₂O₄ et supporté sur l'oxyde cérium (NiAl₂O₄/CeO₂) sont synthétisés successivement avec succès par Co-précipitation et imprégnation, et que leurs structures sont caractérisées et confirmées par DRX.
- La taille des cristallites sont à l'échelle nanométrique, et qu'elle augmente de façon remarquable du spinelle massique à celui supporté.
- Les mesures de la réflectance diffuse affirment que la phase NiAl₂O₄/CeO₂ est un semi-conducteur.

Références

- [1] PCPDFWIN.J. (1997). A Windows Retrieval/ Display program for Accessing the ICDD PDF-Data base. International Centre for diffraction Data.
- [2] Rietveld.H.A. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65.
- [3] Patsalas.S, Logothetidis.L, Sygellou and Kennou.S. (2003). Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films, *Physical Review B*, vol. 68, no. 3, Article ID 035104.
- [4] Le Nestou.A, Gaudon.M, Villeneuve.G, et al. (2007). Defects in divided zinc–copper aluminate spinels: Structural features and optical absorption properties. *Inorg Chem*, 46: 4067–4078.
- [5] Chiu F.-C, Lai C.-M. (2010). Optical and electrical characterizations of cerium oxide thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 .075104.

Chapitre IV:

Propriétés de quelques catalyseurs supportés sur la cérine

Introduction

Dans le domaine de catalyse, l'oxyde de cérium ou la cérine (CeO_2) possède plusieurs caractéristiques pouvant être intéressantes pour être utilisé comme support. Et durant notre recherche bibliographique, peu de catalyseurs ont été supportés sur la cérine et peu de travaux ont porté sur ses propriétés photocatalytiques. Néanmoins, nous reportons dans ce chapitre ce qui a été fait à ce jour, en l'occurrence les catalyseurs supportés sur la cérine et leurs propriétés.

IV. 1. Les catalyseurs à base de manganèse

Le manganèse possède plusieurs états d'oxydation allant de (+I) à (+VII). Il existe différents oxydes de manganèse, les plus connus étant :

- Le dioxyde de manganèse (+IV). Il existe sous plusieurs formes cristallographiques, généralement construite à partir d'octaèdres MnO_6 . La phase la plus stable est la pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$).
- L'oxyde de manganèse Mn_2O_3 , qui cristallise sous forme bixbyite, de structure cubique.
- L'oxyde Mn_3O_4 (hausmannite), de structure spinelle, contenant deux états d'oxydation du manganèse (+II) et (+III).
- Le monoxyde de manganèse (MnO), qui existe sous forme manganosite, de structure cubique.
- Enfin, $\gamma\text{-MnOOH}$ une forme hydratée de l'oxyde de manganèse, appelée manganite.

Les oxydes de manganèse sont actifs dans l'oxydation ou la réduction de différents polluants. La formulation catalytique, la méthode de synthèse, la température de calcination, les propriétés texturales et structurales de l'oxyde influent sur les performances catalytiques. L'oxyde de manganèse se réduit. Il peut alors être ré-oxydé au contact de la cérine.

Le catalyseur à base de manganèse préparé par un procédé de Co-précipitation modifié et calciné à 500°C présente une activité catalytique beaucoup plus élevée que celle des catalyseurs préparés par voie sol-gel ou par Co-précipitation classique. Cette différences d'activité des catalyseurs sont expliquées par des différences d'ordre texturales et structurales (phase cristalline du manganèse, composition de surface en manganèse et en oxygène, réductibilité du catalyseur...) telles que mises en évidence par caractérisation DRX, XPS et TPR [1].

- **L'utilisation des catalyseurs à base de manganèse**

Les matériaux à base d'oxydes de manganèse, en particulier, ont été largement utilisés en [2] :

- Dépollution de l'air et de l'eau, notamment pour l'oxydation des composés organiques volatils.
- L'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque (catalyseur à 17% pds en Mn). La sélectivité en diazote dépasse 80% à 67% de conversion de l'ammoniaque.
- Pour l'oxydation en voie humide de plusieurs composés organiques comme l'aniline, phénol et le formaldéhyde.
- Pour l'ozonation des composés organiques dans l'eau.
- La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote.
- Ils sont également utilisés comme électrolyte solide dans les piles à combustible de type Solid Oxide Fuel Cell.

IV. 1.2. Explication de la performance de l'oxyde manganèse quand il est supporté

Imamura et coll. [3] ont étudié l'influence de la cérine sur les performances de l'oxyde de manganèse dans l'oxydation de CO. L'existence d'une synergie entre les deux phases oxydes de manganèse et de cérium a été mise en évidence en comparant l'activité catalytique de l'oxyde mixte Mn-Ce-O avec celles des oxydes MnOx et CeO₂ pris séparément. Ils observent que le catalyseur Mn/Ce (95/5) est plus actif dans l'oxydation de CO que les oxydes simples et que la réaction se produit à plus basse température.

Tang et coll. [4] ont confirmé cette synergie dans le cas de l'oxydation du formaldéhyde. Un mécanisme d'activation et de transfert de l'oxygène au travers de cycles d'oxydo-réduction concertés faisant intervenir les couples Mn (+IV)/Mn (+III) et Ce (+IV)/Ce (+III) a été proposé.

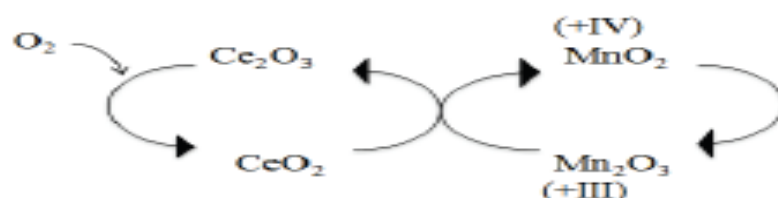


Figure 6: Mécanisme d'activation et de transfert de l'oxygène au travers de cycles redox Mn (+IV)/Mn (+III) et Ce (+IV)/Ce (+III).

IV. 2. Les catalyseurs à base d'argent

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à l'étude des catalyseurs à base d'argent vu les propriétés que ce métal peut offrir dans de nombreuses réactions.

Il est généralement connu que l'activité des catalyseurs à base d'argent dépend principalement de la taille des particules, de l'état d'oxydation et surtout de la relation avec le support.

D'après la littérature, la méthode de dépôt-précipitation permet de former des nanoparticules de métal qui sont responsables de l'activité catalytique élevée de ces solides comparées à celle des solides préparés par d'autres types de méthodes par exemple : l'imprégnation.

Les espèces d'argent pouvant être formées sur un support sont variées : Ag^0 (argent métallique) avec oxygène physisorbé, Ag^+ , Ag^{2+} ions isolés, $\text{Ag}^{\text{nx}+}$ clusters, avec une bonne dispersion. Ces espèces se trouvent alors sous forme métallique ou bien sous forme oxydée.

Les particules d'argent formées sur la cérine sont généralement de forme sphérique, la présence des espèces oxydées d'argent sur la cérine est plus probable que sur d'autres supports, ceci est expliqué par la présence d'un « réservoir d'oxygène » dans la cérine qui permet de stabiliser les espèces d'argent dans leur état oxydé.

Les catalyseurs Ag/CeO_2 ont montré une réaction d'oxydation totale ce qui confirme que l'interaction entre l'argent et le support peut induire une réaction soit totale ou partielle [5].

- **L'utilisation des catalyseurs à base d'argent**

Les catalyseurs à base d'argent ont été utilisés :

- Dans les réactions d'oxydation totale de monoxyde de carbone.
- L'oxydation des composés organiques volatils comme l'éthylène et le toluène.
- L'oxydation totale du noir de carbone.

IV. 3. Les catalyseurs à base d'Or

L'or, qui est le métal le plus noble, a longtemps été considéré comme inactif malgré un certain nombre de travaux publiés dans les années 70 mais qui ne révélèrent qu'une modeste activité pour des réactions d'hydrogénation. C'est en 1987 Haruta et coll découvrit les propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or dans la réaction

d'oxydation de CO. Les propriétés catalytiques de l'or qui doit être inférieure à 5nm, ce qui nécessite le développement d'un savoir-faire en matière de préparation de catalyseur [6].

Il existe plusieurs méthodes pour la préparation des catalyseurs supportés à base d'or. La plupart de ces méthodes consiste dans un premier temps à déposer un précurseur d'or sur le support et dans un deuxième temps à le réduire pour obtenir l'or métallique, sauf dans le cas du dépôt des colloïdes d'or sur le support.

Les catalyseurs Au/support, quel que soit l'état d'oxydation de l'or, sont sensibles à l'air, à la lumière et à la température. Au cours du temps, la taille des particules d'or peut augmenter par agglomération des petites particules initialement formées en fonction des conditions de conservation [7].

- **L'utilisation des catalyseurs à base d'or**

- Les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de CO, et l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'hydrogène [8].
- La réaction de déplacement du gaz à l'eau.
- L'oxydation sélective des hydrocarbures et des molécules contenant de l'oxygène (aldéhydes, alcools, sucres sélective (hydrocarbures, aldéhydes et cétones insaturés et des molécules aromatiques...)).
- Les réactions d'élimination des polluants (réduction des NO_x).
- La combustion des composés organiques volatils.

IV. 4. Les catalyseurs à base de cuivre

L'oxyde de cuivre possède la phase active cubique de type ténorite, par contre pour la cérine, il a été noté la présence de la phase cubique de type fluorite avec une dimension des particules variant de 5 à 7 nanomètres.

Dans une autre étude, *Marino et al.* ont étudié la diffraction des rayons X du catalyseur Cu/CeO₂. Le diffractogramme de rayons X montre l'absence de raies correspondant à CuO et la présence de raies plus intenses caractérisant la structure fluorite de cérine. Ces résultats indiquent que l'espèce CuO est fortement dispersée sur l'oxyde de cérium, ou amorphe [9].

L'état de cuivre influe sur la performance des catalyseurs à base de cuivre. Plus spécifiquement, des valeurs élevées de dispersion avec des particules de petite taille sont les objectifs à réaliser pour avoir des catalyseurs actifs.

Une grande variété de méthodes de préparation peut se trouver dans la bibliographie pour les catalyseurs à base de cuivre, comme la Co-précipitation et l'imprégnation par voie humide [10].

L'oxyde de cuivre **CuO** a été utilisé dans plusieurs réactions chimiques ; sous forme d'oxydes mixtes Cu-Mg-Al et Cu-Co-Mg-Al par exemple. Ces derniers ont été préparés par la méthode de Co-précipitation et investigués dans la réaction de réduction de NO. Le matériau Cu-Zn-Zr-Al-O catalyse la synthèse de l'acétate d'éthyle. Les catalyseurs CuO/ γ -Al₂O₃ et CuO-MnOx-CeO₂ présentent une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation sélective de CO... [11].

- **L'utilisation des catalyseurs à base de cuivre**

- Pour le vapo-reformage du méthanol.
- Dans des réactions d'oxydation, de reformage et de gaz de shift.
- Réaction d'hydrogénation.
- Réaction d'hydrogénation du diméthyle oxalate en éthylène glycool [12].

IV. 5. Les catalyseurs à base de cobalt

Le cobalt possède plusieurs états d'oxydation variant de +1 à +4, le plus courant est le monoxyde de cobalt Co(II) O qui existe sous forme d'un cristal de couleur vert-violet et qui se transforme en rose lorsqu'il est hydraté. En le chauffant entre 600-700 °C, il se forme l'oxyde mixte Co₂O₃ ou le Co(2) et Co(3) coexistent. Les deux oxydes sont de structure cristalline cubique [12].

La méthode la plus utilisée pour la préparation des catalyseurs à base de cobalt est l'imprégnation à sec, dans ce procédé de préparation, une solution aqueuse d'un précurseur de sel métallique (nitrate de cobalt, acétate de cobalt ou carbonate de cobalt) est introduite dans la porosité du support (Al₂O₃, SiO₂, CeO₂...). Puis cette solution est laissée sous maturation afin de permettre répartition homogène du précurseur dans les pores du support. Ensuite un séchage et une calcination sont réalisés pour éliminer le solvant et les résidus non métalliques du précurseur [13].

- **L'utilisation des catalyseurs à base de cobalt**

- Déjà en antiquité, le cobalt il était utilisé comme colorant mais aussi comme matériel de polymérisation.
- C'est un super alliage pour l'activation et acier pour les satellites,
- Mais aussi comme catalyseurs dans les réactions de Fisher-Tropsh. Les catalyseurs à base de cobalt donnaient des activités de l'ordre de 98% et pouvant aller jusqu'à 100% réutilisable avec la même efficacité, dans des réactions d'hydrogénation des dérivés de biomasse [13].

IV. 6. Les catalyseurs à base de Palladium

L'étude bibliographique a montré que les propriétés des catalyseurs à base de palladium peuvent être différentes selon le mode de dépôt du palladium et selon le précurseur utilisé.

Plusieurs paramètres peuvent influencer les performances des catalyseurs métalliques supportés, et notamment ceux à base de palladium : comme la technique de préparation (imprégnation, dépôt-précipitation,...), la nature chimique du sel précurseur, les prétraitements thermiques et la nature du support [14].

Les catalyseurs à base de palladium supporté sur la cérine (Pd/CeO₂) préparés par la méthode dépôt-précipitation sont beaucoup plus actifs que ceux préparés par imprégnation. Ils ont attribué cette activité à la formation d'espèces cationiques de palladium grâce à de plus fortes interactions entre le palladium et le support. Ces interactions sont en réalité un transport d'électrons entre le palladium et le support assurant la formation de liaison Pd-O-support [15].

- **L'utilisation des catalyseurs à base de palladium [15] [16] [17]**

- Comme phase active sur des supports oxydes, il est souvent utilisé pour l'élimination des traces de composés organiques volatiles.
- Utilisés dans la combustion catalytique su gaz naturel et en tant que catalyseurs automobiles.
- Utilisés pour la synthèse de vitamines et d'autres produits chimiques fins hautement fonctionnalisés.

IV. 7. Les catalyseurs à base de nickel :

Les catalyseurs à base de nickel existent depuis 1945, et ont connu un essor considérable particulièrement pour le reformage à la vapeur, et ce, jusqu'à ce jour. Plusieurs recherches œuvrent à remédier aux problèmes rencontrés lors de l'utilisation de catalyseur de nickel, bien qu'actifs et peu dispendieux, ces catalyseurs ont une grande sensibilité aux dépôts de carbone et de soufre, ainsi qu'une tendance au frittage. Les catalyseurs de nickel sont généralement supportés ou combinés avec un autre composé pour former un alliage. Parmi eux, on retrouve les catalyseurs de nickel supportés sur Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 ,...etc.

L'utilisation de support a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs de nickel telles que la surface spécifique, la dispersion, la stabilité. En effet, le support de nickel le plus courant est l'alumine souvent choisie pour sa disponibilité et sa stabilité thermique [18].

La méthode utilisée pour la préparation des catalyseurs à base nickel est l'imprégnation à sec. C'est une méthode fréquemment utilisée, car elle est simple et peu onéreuse [19,20].

- **L'utilisation des catalyseurs à base de nickel**

➤ Les catalyseurs à base de nickel sont souvent utilisés dans le reformage du méthane et de gaz naturel [21].

IV. 8. Les catalyseurs à base de nickel, de cuivre et du cobalt :

Dans du cobalt supporté sur la cérine, ont montré leur efficacité pour l'hydrogénation de benzaldéhyde en alcool benzélique.

En effet, les sels métalliques à 0.1 M sont ajoutés au support dissous dans un minimum d'eau, agitation pendant 1h 30 min puis évaporation sec du mélange dans un bain de sable (6h) jusqu'à obtention d'une poudre séchée 80°C (16h), broyée puis calcinée à 350°C (3h).

Les résultats ont montré que les basses températures améliorent nettement la sélectivité en alcool en diminuant la conversion du benzaldéhyde ; et que le toluène et le benzène se forment en présence de catalyseurs à base de Cu ; de Ni et de Co déposés sur Cérine.

IV. 9. Les catalyseurs à base de métaux (M = Ba, Bi, La, V et Mo)

L'imprégnation de CeO_2 par différents métaux (M = Ba, Bi, La, V et Mo) n'a pas montré un impact positif sur la réactivité de ce matériau pour la dégradation d'Orange II en procédé Fenton. Cependant un mécanisme général d'activation d' H_2O_2 a été proposé sur la base des résultats expérimentaux obtenus.

Les résultats ont montré que l'imprégnation de la cérine au Ba, Bi et La, ne permet pas d'améliorer la cinétique de dégradation de l'OII. Par contre, la formation d'une phase CeVO_4 pendant la synthèse a un impact négatif sur la réactivité. En revanche l'imprégnation au Mo entraîne un comportement atypique, mais d'autres analyses/tests sont nécessaires pour mieux comprendre la réactivité de ces systèmes.

Pour les cinétiques de dégradation, l'imprégnation au Ba, Bi et La ne permet pas d'améliorer la cinétique de dégradation de l'OII. Par contre, la cinétique de décoloration est accélérée dans les 20 premières minutes en présence de Mo-CCeO₂. Au bout de 120 minutes de réaction, la décoloration de l'OII diminue de 40 et 50 % en présence de Mo-CCeO₂ et V-CCeO₂, respectivement [22].

IV. 10. Les oxydes mixtes de type MgAl :

Ce type d'oxydes ont été synthétisés via les méthodes de Co-précipitation (Cp) et sole-gel (sg). Sur chaque catalyseur, du cérium est déposé en surface (0,14% molaire) afin d'améliorer les propriétés réductrices initiales. Les échantillons MgAlCe 0,14cp et MgAlCe 0,14sg ont montré des propriétés intéressantes dues à la multiplicité des espèces oxygène (O_2^{2-} , O^{2-} et/ou O_2^-) de surface provenant de la cérine (CeO_2).

En effet, la capacité de stockage de l'oxygène des échantillons a augmenté pour le catalyseur MgAl-Ce 0,14sg, tandis que pour MgAlCe 0,14cp un effet de synergie apparaît. Il semble que la réductibilité des matériaux soit relativement indépendante du mode de préparation. En revanche, la basicité est supérieure pour les catalyseurs préparés par Co-précipitation par rapport à ceux préparés par voie sole-gel.

Ce type de catalyseur a été testé sur la réaction d'oxydation de l'acide acétique, et les résultats ont montré qu'en absence de cérium, une première phase d'activité est observée à 250 °C sur les catalyseurs MgAl Cp et MgAl sg. Ce pic d'activité, est caractérisé par une production de CO_2 , est beaucoup plus marqué pour MgAl Cp. Lors du premier cycle, à basse température, les rendements maximums en CO_2 sont de 87% pour MgAl Cp et de 28% pour MgAl sg. Au-delà de 300 °C, l'oxydation reprend et devient totale vers 350 °C

avec des rendements en CO₂ excédentaires (> 100%). Ces résultats sont directement liés à la nature et aux nombres de sites basiques des catalyseurs.

En revanche, en présence du support, il apparaît que la formation du CO₂ est limitée sur le matériau MgAl en présence de CeO₂, quelle que soit la méthode de préparation. D'autre part, il semblerait que l'activité des catalyseurs dopés par CeO₂ est plus élevée que celle des matériaux MgAl synthétisés par Co-précipitation et par voie sol-gel. En effet, le dépôt de cérium à la surface des matériaux imprégnés diminue l'activité des sites moyens Mg²⁺-O²⁻ et limite la formation du CO₂ à basse température [23].

Référence :

- [1] Ayadi. H. (2017). Catalyseurs performants pour le traitement de la pollution organique azotée par oxydation en voie humide catalytique. Doctorat en environnement de l'université de Lyon, France.
- [2] Schmit. F. (2014). Catalyseurs à base de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine. Doctorat de l'université de Lyon, France.
- [3] Imamura, S., Shono, M., Okamoto, N., Hamada, A., Ishida, S. (1996). Effect of cerium on the mobility of oxygen on manganese oxides. *Applied Catalysis A: General*, 142(2), 279–288.
- [4] Tang, X., Chen, J., Huang, X., Xu, Y., Shen, W. (2008). Catalyseurs Pt/MnO_x for the oxidation of formaldehyde at ambient temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, 115–121.
- [5] Skaf. S. (2013). Comparaison physico-chimique et des activités catalytiques dans les réactions d'oxydation, entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO₂ préparés par imprégnation et dépôt-précipitation. Doctorat en chimie de l'université de Balamand, Liban.
- [6] Du CO dans l'hydrogène, E. (2005). La catalyse hétérogène à base d'or. *L'actualité chimique*, (282), 49.
- [7] Tran. ND (2008). Catalyseurs monométalliques ou bimétalliques à base de Ru et Au pour l'oxydation de composés organiques dans l'eau. Doctorat de l'université de Claude Bernard-Lyon1, France.
- [8] Chenouf. M. (2020). Synthèse, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile et sur supports oxydes. Doctorat en science et technologie de l'université de Ferhat Abbas-Setif, Algérie.
- [9] Cherfini. M. (2011). Préparation, caractérisation et réactivité des catalyseurs monométalliques supportés dans la réduction de la fonction carbonyle. Magister en chimie organique appliquée de l'université de Houari Boumediene, Algérie.
- [10] Hammoud. D. (2015). Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite : Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol. Doctorat en chimie de l'université de Littorale côté d'Opale, France.

- [11] Tchenar. Y. N. (2013). Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $M_xO_y-Al_2O_3$ (M= Cr, Cu, V) et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane. Doctorat de l'université de Tlemcen, Algérie.
- [12] Lounas. I. (2018). Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de cuivre et de cobalt supportés. Etude des propriétés catalytiques. Doctorat en chimie du médicament de l'université de Houari Boumediene, Algérie.
- [13] Dembélé. K. (2017). Etude des catalyseurs hétérogènes à base de Co en conditions réactives "réalistes" par microscopie électronique in-situ et opérando. Doctorat de l'université de Strasbourg, France.
- [14] Tapin. B. (2012). Préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/ TiO_2 pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse. Doctorat de l'université de Poitiers, France.
- [15] Barakat. T. (2012). Oxydation des COVs en présence de catalyseurs Au et/ou Pd déposés sur TiO_2 nanostructuré dopé. Doctorat de l'université de Littoral- Côte d'Opale, France.
- [16] Twagirashema. I. (2006). Fonctionnement des catalyseurs à base de palladium au cours de la réduction de NO par l'hydrogène : apport spectroscopies in situ et opérando. Doctorat de l'université de Lille, France.
- [17] Pandarus. V. (2019). Une nouvelle classe de catalyseurs hétérogènes au palladium et au platine pour la chimie organique de synthèse. Doctorat de l'université de Laval, Québec, Canada.
- [18] Alvarez-Galvan, M. C., Navarro, R. M., Rosa, F., Briceño, Y., Gordillo Alvarez, F. et Fierro, J. L. G. (2008). Performance of La, Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, 335(2), 652-663.
- [19] M. Guo, G. L. (2014). The effect of impregnation strategy on structural characters and CO_2 methanation properties over MgO modified Ni/ SiO_2 catalysts", *Catalysis. Communication*, 54, 55–60.
- [20] Zhu. T, Flytzani-Stephanopoulos. M. (2001). Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni– CeO_2 . *Applied catalysis A : General*, 208(1–2), 403–417.

[21] Ep Aghri. Y. N. (2019). Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de nickel- réactivité catalytique en reformage sec du méthane. Doctorat en chimie des matériaux de l'université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie.

[22] Hamoud. H. I. (2015). Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton ; thèse de Doctorat en chimie de l'université de Lorraine, France.

[23] V. Melang Me Nze, et al. (2016) Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de type MgAlCe pour l'oxydation catalytique de l'acide acétique, Comptes Rendus Chimie, <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.018>.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail étant l'élaboration et la caractérisation du spinelle massif (NiAl_2O_4) et supportés sur la cérine ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) et leurs propriétés photocatalytiques, en vue de leurs utilisations pour la dégradation de quelques colorants.

Les catalyseurs sont préparés par la méthode de Co-précipitation pour le spinelle massif et l'imprégnation pour le spinelle supporté, ces derniers sont caractérisés par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) et par les mesures de la réflectance diffuse. D'après les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La caractérisation par DRX a montré que la phase spinelle présente avec une bonne cristallinité et une bonne imprégnation de la phase active sur le support.
- Les mesures de la réflectance diffuse ont montré que $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ présente un caractère de semi-conducteur, et donc pouvant être utilisé dans les réactions photocatalytiques pour la dégradation des polluants (comme les colorants).
- Les valeurs des gaps optiques obtenus sont égales à **2,84** et **3,73eV** respectivement pour NiAl_2O_4 et CeO_2 pour la phase $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$.

En perspectives, nous souhaitons utiliser ces deux systèmes pour la dégradation de quelques colorants et motrer l'importance de la phase active et le rôle du support.

Résumé

Ce mémoire a pour objectif la préparation et la caractérisation du spinelle massique NiAl_2O_4 et supporté sur la cérine $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$.

Ces catalyseurs sont élaborés par la méthode de Co-précipitation et l'imprégnation respectivement et caractérisés par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) et par les mesures de la réflectance diffuse (DRS), cette dernière montre que les deux spinelles présentent un caractère de semi-conducteur. Les valeurs du gap optique obtenues sont égales à 2,84 eV pour NiAl_2O_4 et 3,73 eV pour CeO_2 , pour la phase $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$.

Abstract

This memory aims to prepare and characterize the mass spinel NiAl_2O_4 and supported on the cerine $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$.

These catalysts are prepared by the Co-precipitation and impregnation methods and characterized by X-ray diffraction (XRD) method and by measurements of diffuse reflectance (DRS) which show that the supported spinel exhibits a semiconductor character. The optical gap value obtained are equal to 2,84 eV for NiAl_2O_4 and 3,73 eV for CeO_2 for $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ system.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو اعداد و تمييز الاسبينيل الكتلي (NiAl_2O_4), والمحمول على السيرين

($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$).

يتم انتاج هذه المحفزات بطريقة الترسيب المتواقت والتشريب على التوالي وتحدد الخصائص بطريقة حيود الاشعة السينية وبواسطة قياسات الانعكاس المشترك التي تظهر ان السبينيل المدعم يتميز بخاصية اشباه النواقل.