



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Seddik Ben Yahia - JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et Informatiques

Département de chimie

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

**Etude photocatalytique et photoélectrochimique de
quelques semi-conducteurs**

Présenté par :

- Ahmia Nada
- Bechtalah Hocine

Composition du jury :

- | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----|---------------------|
| ○ Président du Jury : | Dr. Khennaoui Badis | MCB | Université de Jijel |
| ○ Examineur : | Dr. Dilmi Oualid | MCB | Université de Jijel |
| ○ Encadreur : | Dr. Benamira Messaoud | MCA | Université de Jijel |

Année Universitaire **2019/2020**

Remerciements

Au terme de cette étude, Nous remercions tout d'abord, notre Dieu le tout puissant de nous avoir guidé de suivre le chemin de la science et donner le courage pour réaliser le présent travail.

Nos vifs remerciements vont à notre encadreur Docteur **BENAMIRA Messaoud**, Maître de Conférences A, département de Chimie de l'université de Jijel, pour sa patience, sa disponibilité, son soutien, ses encouragements et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion. Les mots ne pourront jamais exprimer la profondeur de notre respect et reconnaissance. Ce fût un privilège et un honneur de travailler avec-lui.

Nous adressons nos sincères remerciements à Mademoiselle **CHAIBEDDRA Dina** pour son soutien et ses précieux conseils.

Nous voudrions remercier monsieur **KHENNAOUI Badis** qui nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury.

Nous tenons aussi à remercier monsieur **DILMI Oualid** pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Nous n'oublions pas nos parents et nos sœurs pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que...

Je dédie ce mémoire à ...

*À la mémoire de mon très cher père **NACER***

Que la clémence du dieu règne sur vous. En ce jour mémorable, j'ai bien voulu que vous soyez parmi nous. Rien au monde ne pourrait compenser vos sacrifices, votre soutien, votre générosité et vos encouragements. Votre présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles de la vie.

*À ma très chère Mère **FARIDA***

Vous avez été pour moi au long de mes études le plus grand symbole d'amour, de dévouement qui ont ni cessé ni diminué. Votre bonté et votre générosité sont sans limite. Vos prières m'ont été d'un grand soutien au cours de ce long parcours. En ce jour, j'espère réaliser l'un de vos rêves. Pour tous les encouragements et le réconfort qui n'ont cessé de me servir de guide. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon grand amour que je n'ai su exprimer avec les mots. Que dieu, tout puissant, vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.

*À mes sœurs : **NESRINE, NOUR EL HOUDA et NAHLA***

Je vous dédie ce modeste travail en vous souhaitant une vie pleine de bonheur, santé et réussite. Je vous remercie énormément pour votre soutien et j'espère que vous trouverez dans ce mémoire l'expression de mon affection pour vous.

À ma grand-mère, mes oncles et leurs épouses, mes tantes et leurs époux, mes cousins et mes cousines

Pour votre soutien et vos encouragements. Je vous dédie mon travail en témoignage de mon amour.

*À ma très cher amie **LOUBNA***

En souvenir des moments agréables passées ensemble. Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection. En témoignage de l'amitié qui nous unit je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et bonheur.

NADA

Dédicace

Je dédie ce mémoire, fruit de cette année d'étude à :

*Ma très chère mère **Massouda** pour sa patience, sa tendresse et l'affliction qu'elle m'a réservée et son amour infini.*

*A mon très cher père **Salah** pour son soutien, qui u a tout offert dans la vie depuis ma naissance, et qui dieu le garde et guérisse.*

A mes frères et ma sœur.

*A toute la famille **Bechetella**, sans exception.*

A tous et toutes mes amis de la promotion 2019 -2020.

Hocine

Sommaire

Liste des abréviations.....	i
-----------------------------	---

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

Chapitre I : La pollution

1. La pollution :	3
1.1. La pollution organique :	3
1.1.1. Les colorants :	4
1.1.2. Classification des colorants :	4
1.1.3. Les phénols :	5
1.2. La pollution inorganique :	6
1.2.1. Le chrome :	7
2. Méthodes de traitement des polluants organiques et inorganiques dans l'eau :	8
2.1. Méthodes biologiques :	8
2.2. Méthodes physiques :	8
2.2.1. Adsorption sur charbon actif :	8
2.2.2. Filtration membranaire :	9
2.2.3. Coagulation-floculation :	9
2.3. Méthodes chimiques :	9
2.3.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique :	10
2.3.2. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) :	11
2.3.2.1. Procédés non-photochimiques :	11
a) Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$) :	11
b) Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) :	12
c) Sonolyse (irradiation par les ultrasons) :	12
d) Radiolyse :	12
e) Procédé électrochimique :	13
2.3.2.2. Procédés photochimiques :	13
a) Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) :	13
b) Photolyse de l'ozone (UV/O_3) :	14
c) Procédé de photo-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :	14
d) Procédé de photo-peroxénation ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) :	14
e) Photolyse de l'eau ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}$) :	15
f) Photocatalyse hétérogène :	15

3.	La photocatalyse :	15
3.1.	La photocatalyse hétérogène :	16
3.1.1.	Définition :	16
3.1.2.	Principe:	17
3.1.3.	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :	19
3.1.3.1.	Influence de la masse du photocatalyseur :	19
3.1.3.2.	Influence de la concentration du polluant :	19
3.1.3.3.	Influence du pH :	20
3.1.3.4.	Influence du flux lumineux :	21
3.1.3.5.	Influence de la longueur d'onde :	21
3.1.3.6.	Influence de l'oxygène dissous :	22
3.1.3.7.	Influence de la température :	22
3.1.3.8.	Influence de la turbidité :	23
3.1.4.	Applications de la photocatalyse :	23
3.1.5.	Avantages de la photocatalyse :	23

Chapitre II : Les Semi-conducteurs

1.	Matériaux :	24
1.1.	Définitions :	24
1.1.1.	Isolants :	24
1.1.2.	Conducteurs :	24
1.1.3.	Semi-conducteurs :	24
1.2.	Bande interdite (gap énergétique) :	25
2.	Semi-conducteur :	26
2.1.	Définition :	26
2.2.	La notion d'électrons - trous dans les semi-conducteurs :	27
2.3.	Les types de semi-conducteurs :	27
2.3.1.	Semi-conducteurs intrinsèques :	27
2.3.2.	Semi-conducteurs extrinsèques :	28
2.3.2.1.	Semi-conducteur extrinsèque de type N :	28
2.3.2.2.	Semi-conducteur extrinsèque de type P :	28
2.4.	Notion sur le gap :	29
2.4.1.	Le gap direct :	29
2.4.2.	Le gap indirect :	29
3.	Les semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène :	30

3.1. Pérovskite :	30
3.2. Spinelle :	31
3.3. Pyrochlore :	33
4. Caractérisation électrochimique des semi-conducteurs :	34
4.1. Le potentiel de la bande plate (Mott – Schottky) :	34
4.2. La voltampérométrie cyclique :	35
4.3. Spectroscopie d'impédance :	36

Chapitre III : L'activité photocatalytique de quelques composés de structure spinelle

1. Le spinelle :	37
1.1. Définition :	37
1.2. Ferrite spinelle :	37
1.2.1. Définition :	37
1.2.2. Applications de ferrite spinelle :	38
1.2.2.1. Selon les propriétés magnétiques :	38
1.2.2.2. Selon les propriétés catalytiques :	38
1.2.2.3. Autres applications :	39
2. Méthodes de synthèse les ferrites spinelles :	39
2.1. Synthèse par voie solide :	40
2.1.1. Introduction :	40
2.1.2. Exemple : p-CaFe ₂ O ₄ /n-Ag ₃ VO ₄ :	41
2.2. Synthèse par voie Sol-gel :	43
2.2.1. Quelques définitions :	43
2.2.2. Principe :	44
2.2.3. Exemple 1 : Synthèse Au-CoFe ₂ O ₄ /MoS ₂ :	45
2.2.4. Exemple 2 : Synthèse de TiO ₂ /CuFe ₂ O ₄ :	48
2.3. Synthèse par voie Co-précipitation :	49
2.3.1. Définition et principe :	49
2.3.2. Exemple 1: Synthèse de nanocomposites à oxyde de graphène réduit en CoFe ₂ O ₄ (CF-RGO) :	50
2.3.3. Exemple 2 : photocatalyseur ternaire Ag/CNO/CFO :	52
2.4. Synthèse par Combustion :	55
2.4.1. Définition :	55
2.4.2. Exemple : Synthèse de ZnO/ZF/NG et ZnO/CF/NG :	56
2.5. Synthèse par voie hydrothermale :	58

2.5.1.	Définition :	58
2.5.2.	Exemple 1 : Synthèse de nanoparticules CoFe_2O_4 et nanocomposites chitosane/ CoFe_2O_4 (CS/CF) :	59
2.5.3.	Exemple 2 : Synthèse de nanocomposites CoFe_2O_4 /graphène :	61
2.6.	Synthèse par voie solvothermal :	63
2.6.1.	Définition :	63
2.6.2.	Exemple 1 : Synthèse de composites Ag/AgBr/ CoFe_2O_4	64
2.6.3.	Exemple 2 : Synthèse de nanoparticules $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	66
2.7.	Synthèse par voie microémulsion :	68
2.7.1.	Définition :	68
2.7.2.	Exemple : Synthèse de nanoparticules de ferrite de cuivre dopées au cobalt- MWCNTs	69
3.	Les principaux polluants qui ont fait l'objet d'étude photocatalytique :	71
3.1.	Bleu de méthylène (MB) :	71
3.2.	Méthyle orange (MO) :	72
3.3.	Rhodamine B (RhB) :	73
3.4.	Chlorophénol (CP) :	74
3.5.	Bisphénol A (BPA) :	76
3.6.	Vert de malachite (MG) :	77
3.7.	Chrome VI :	79
	Conclusion générale et perspectives	80
	Références	81

Liste des abréviations

e⁻ L'électron

h⁺ Le trou

ni Le porteur De Charge Négative (Electron)

pi Le Porteur De Charge positive (trous)

E_F Le niveau de Fermi

V₀ Le potentiel (V)

E Le niveau d'énergie d'un électron (eV)

T La température (K)

K La constante de Boltzmann (J.K⁻¹)

λ La longueur d'onde (nm)

k Le vecteur d'onde (rad.m⁻¹)

h La constante de Planck (J.s)

C La vitesse de la lumière (m/s)

λ_{exc} La longueur d'onde de la lumière excitatrice (nm)

E_g L'énergie du gap (eV)

λ_c La longueur d'onde de coupure (nm)

SC Semi-conducteur

I₀ Intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur (A)

I(x) Intensité à la profondeur (x) de la surface (A)

α Le coefficient d'absorption optique en fonction de (λ. m⁻¹)

hν L'énergie (J)

A L'absorbance

CPE La cellule photovoltaïque électrochimique

V_{bp} Le potentiel de la bande plate (V)

C La capacité d'interface semi-conducteur/électrolyte

C_{dc} La capacité de double couche (F.m⁻²)

ε₀ La permittivité du vide (F.m⁻¹)

ε La constante diélectrique du milieu d'étude (F.m⁻¹)

e₀ La charge de l'électron (C)

V Le potentiel appliqué à l'électrode (V)

D_{hkl} La distance inter-réticulaire (cm)

θ L'angle d'incidence des rayons X sur la surface de l'échantillon (rad)

N L'ordre de la diffraction.

λ La longueur d'onde du faisceau des rayons X (nm)

β La largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (rad)

D La taille de la cristallite (cm³)

ρ_{exp} La masse volumique expérimentale (g/cm³)

R La résistance électrique (Ω)

S La surface (cm²)

DRX Diffraction des rayons X

MEB Microscopie électronique à balayage

FTIR Infrarouge à transformée de Fourier

ET L'électrode de travail

CE Contre électrode

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau douce est une exigence fondamentale pour la durabilité de la vie humaine et sauvage sur terre. La disponibilité d'eau potable est primordiale pour maintenir une vie plus saine. Partout dans le monde, de nombreux problèmes sont associés à la pollution de l'eau. Chaque année, des millions de personnes meurent de diverses maladies causées par la consommation d'eau polluée et environ 1,2 milliard de personnes ont besoin de sécurité en eau potable [1].

L'industrialisation et l'urbanisation intensives ont entraîné une pollution des ressources naturelles en eau par les polluants inorganiques et organiques. Ces polluants comprennent, mais sans s'y limiter, les métaux lourds, les hydrocarbures polycycliques aromatiques et les colorants. La toxicité et les risques pour la santé de ces polluants sont bien connus, et leur présence dans l'eau potable au-dessus d'une certaine limite peut poser de graves risques pour la santé du corps humain. C'est la raison pour laquelle l'élimination de ces polluants de l'eau est un grand sujet de recherche de nos jours.

De nombreuses recherches ont porté sur l'exclusion des contaminants nocifs des eaux polluées et sur la réduction de leur effet dangereux sur les écosystèmes. Jusqu'à présent, diverses méthodes conventionnelles comme la filtration, l'osmose inverse, la sédimentation, l'adsorption, les techniques biologiques et chimiques et la coagulation ont été largement utilisées pour la décontamination de l'eau. Cependant, l'efficacité de ces technologies n'est pas satisfaisante pour le traitement des eaux usées qui contiennent de multiples contaminants tels que les solvants organiques, les déchets pharmaceutiques, les pesticides et les produits chimiques domestiques.

Parmi ces différentes technologies d'élimination, l'adsorption a été largement adoptée. À cet égard, une large gamme d'adsorbants a été étudiée, notamment des matériaux à base de carbone, de silice, de polymères, d'adsorbants naturels et autres. Mais la capacité d'adsorption diminue progressivement à mesure que le nombre de cycles augmente. De plus, la régénération des adsorbants traditionnels nécessite une source de vide ou de vapeur et les principaux sous-produits générés peuvent réduire l'efficacité du procédé. Dans des conditions normales,

l'osmose inverse a un niveau de refus extrême pour les solutés électrolytiques puissants à des concentrations élevées. De plus, l'échange d'ions produit une quantité excessive de déchets nocifs et le processus de traitement utilise une grande quantité d'énergie et de matériaux et est donc limité.

Récemment, les procédés d'oxydation avancés (POA) ont attiré l'attention dans le traitement des eaux usées en raison de leur capacité à dégrader une large gamme de produits chimiques organiques. Parmi les POA, les processus d'oxydation assistée par la lumière visible ont attiré une attention considérable en raison de leur bonne stabilité, de leur faible coût, de leur efficacité énergétique et de leur nature respectueuse de l'environnement. Cette technique a été exploitée pour le traitement de l'eau au cours des 30 dernières années. Sous absorption de lumière, les molécules polluantes transmettent des réactions photo-oxydantes qui clivent les contaminants en substances de faible poids moléculaire et modifient leurs propriétés chimiques, mécaniques et physiques pour générer des produits inoffensifs.

Le développement d'un photocatalyseur absorbant la lumière visible et commercialement accessible est une étape cruciale dans la dégradation efficace des polluants de l'eau. Au cours des quatre dernières décennies, divers photocatalyseurs semi-conducteurs comme Ag_3PO_4 , BiOBr , BiOCl , ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CaFe_2O_4 , BiFe_2O_4 , ZrO_2 , etc. de contaminants et leur nombre ne cesse de croître. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à une famille particulière de ces matériaux qui est la famille des semi-conducteurs de type Spinel. Une revue bibliographique détaillée de cette famille a été réalisée avec les performances photocatalytiques et une description des différentes méthodes de synthèse utilisées.

Chapitre I

1. La pollution :

La pollution peut être définie comme une dégradation ou une perturbation du milieu, qui résulte en général de l'apport de la matière ou des substances exogènes. Ses effets peuvent être modificateurs ou destructeur vis-à-vis du fonctionnement du milieu, selon la nature ou la quantité de polluant [2].

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement, car l'eau est une interface entre l'air et le sol et elle subit donc les dégradations de ces deux milieux [1]. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité. La pollution dans l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit, n'importe quelle matière ajoutée à l'eau qui est au-delà de sa capacité à le détruire est considérée comme de la pollution [3].

Il existe plusieurs manières de classer la pollution de l'eau. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en deux catégories :

- Pollution organique.
- Pollution inorganique.

1.1. La pollution organique :

La pollution organique est un type de pollution chimique. Les contaminants organiques sont des molécules chimiques issues des activités humaines et qui ont un effet nocif sur l'environnement. Ces composés organiques sont utilisés ou fabriqués industriellement [4].

Les composés organiques sont [5] :

- Les acides carboxyliques.
- Les phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques).
- Les composés chlorés comme le trichloréthylène, tétrachloréthylène et dichlorométhane.
- Les composés azotés comme les amines ou les amides.
- Les composés soufrés comme les résidus pétroliers.
- Les substances humiques regroupent les acides humiques.
- Les colorants comme colorants azoïques.

1.1.1. Les colorants :

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps qui sont des composés organiques insaturés et aromatiques. A l'heure actuelle presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [6].

L'industrie des colorants synthétiques a vu le jour en 1856. Elle a occupé une place importante dans les composés organiques synthétiques. Les colorants sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, plastique, tannerie. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Les colorants possèdent des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [7].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [8].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

1.1.2. Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés en deux classifications :

- ✓ La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [9].

- ✓ La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépende à son tour du groupe auxochrome.

Tableau I.2 : Classification des colorants.

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

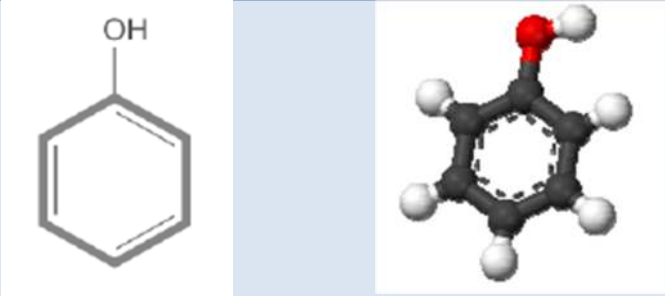
1.1.3. Les phénols :

Les phénols sont les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols. La communauté européenne a utilisé en 2006 environ deux million de tonnes du phénol [4].

Il est utilisé dans des domaines très variés comme la fabrication de médicaments, produits chimiques, engrais, caoutchouc, coke, parfums, décapants pour peinture, désinfectants, fongicides et raffinage d'huiles. Le phénol pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à 0,05 mg/l.

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits [4].

Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques du phénol.

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Synonymes	Acide carbolique, Monohydroxybenzène
Masse molaire	94,11 g/mol
Masse volumique	1,073 g/cm ³ à 20°C
PKa	9,99 à 20°C
Température d'ébullition	181,75 °C
Température d'ignition	595 °C
Point de fusion	40,89 °C
Diamètre cinétique	5,23 Å
Densité de gaz	3,24
Solubilité	A 25 °C, il est soluble dans l'eau (environ 80 g/L) et en toutes proportions à partir de 65 °C. Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol et l'oxyde de diméthyle.
Structure chimique	

1.2. La pollution inorganique :

La pollution inorganique est caractérisée par la présence de forte concentration en métaux et métalloïde lourds, les nitrates, les nitrites, les fluorures, les cyanures dans l'eau.

Les métaux lourds constituent des polluants qui ne se dégradent pas dans l'environnement. Ils se trouvent dans les eaux usées à l'état de trace. Les métaux lourds sont des métaux de densité supérieure à 5 g/cm³ et qui forment des sulfures insolubles. On peut citer quelques-uns comme le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel, le

zinc. Ils sont toxiques pour les organismes et les hommes à de relatives faibles concentrations. Dans cette étude nous nous sommes intéressés au Chrome (Cr).

1.2.1. Le chrome :

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Berëzovski dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVII^{ème} siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur) [10].

Le chrome (Cr) est un métal blanc grisâtre de numéro atomique $Z = 24$. Il possède 26 isotopes connus de nombre de masse variant entre 42 et 67, et deux isomères nucléaires. Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Il est utilisé notamment dans l'industrie des aciers inoxydables, dans la tannerie et pour le traitement du bois. Il peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de (-II) à (+VI). Les formes les plus couramment rencontrées dans les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr(III) et Cr(VI) [11].

Le chrome hexavalent est un puissant oxydant. On le retrouve sous des formes d'oxyanions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- et CrO_4^{2-}) qui sont très soluble dans l'eau et donnent une couleur rouge-orangé à la solution aqueuse. Étant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présents dans les systèmes naturels. Le comportement du Cr(VI) est similaire à celui de l'orthophosphate [12]. Il peut se complexer avec des ligands inorganiques tels que les chlorures, les sulfates et les phosphates (CrO_3Cl^- , $\text{CrO}_3\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CrO}_3\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{CrO}_3\text{HPO}_4^{2-}$). Il peut aussi se complexer avec des ligands organiques tels que des acides humiques de haut poids moléculaire [13].

Les propriétés physico-chimiques du Cr(VI) dépendent de la forme chimique dans laquelle se trouve l'ion Cr(VI) et en particulier le cation qui lui est associé (Na, K, Ca, Zn, etc...). La solubilité, propriété particulièrement importante pour la toxicité de ces éléments est donc très variable en fonction de l'élément considéré (de très soluble pour l'oxyde de chrome et le dichromate de sodium, à insoluble pour le chromate de Plomb, de baryum ou de strontium, en

passant par des composés à solubilité intermédiaire tels que le chromate et dichromate de potassium, chromate de sodium, chromate de calcium) [14-15].

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III) [10]. Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaibli, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [16].

2. Méthodes de traitement des polluants organiques et inorganiques dans l'eau :

2.1. Méthodes biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité [17]. L'organisme vivant agit sur le composé polluant par absorption, accumulation, digestion, transformation, dégradation, évapotranspiration, etc., pour le rendre moins toxique, l'extraire, l'immobiliser ou le diluer considérablement.

2.2. Méthodes physiques :

2.2.1. Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif est utilisé pour filtrer la matière organique ou les métaux lourds. Le charbon actif doit être remplacé de façon régulière, il peut parfois être régénéré. Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses [18].

2.2.2. Filtration membranaire :

La filtration membranaire est un procédé de séparation physique en phase liquide. La membrane constitue une barrière permettant certains transferts de matière et en limitant d'autres. En fonction de la taille de ses pores, elle constitue une barrière physique absolue pour des molécules ou particules de taille supérieure à un certain seuil. Contrairement à la filtration membranaire, la qualité de l'eau filtrée par procédé traditionnel dépend grandement de l'eau brute traitée. La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [19], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [20].

2.2.3. Coagulation-floculation :

La coagulation-floculation est souvent appliquée pour le traitement de potabilisation ou le traitement des eaux usées. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [21].

2.3. Méthodes chimiques :

Le traitement chimique est employé dans la plupart des stations d'épuration pour améliorer la qualité de l'effluent et garantir des conditions de vie optimales pour les bactéries. Le choix des méthodes chimiques utilisées dépend des exigences liées à l'effluent. Les techniques chimiques sont appliquées :

- Quand les procédés biologiques sont inefficaces.
- En étape de prétraitement pour les procédés biologiques.
- Pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations.

- Pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques.
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories : Les substances chimiques dites indésirables, les produits apparentés, les pesticides, les détergents et les colorants et autre éléments toxiques [3].

On distingue deux types de procédés d'oxydation :

- ✓ Les procédés classiques d'oxydation chimique.
- ✓ Les procédés d'oxydation avancée.

2.3.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique :

La catalyse d'oxydation occupe une place de choix dans les procédés de dépollution. Elle est basée sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Les principaux agents oxydants sont :

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
- O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.
- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.
- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [17].

2.3.2. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) :

Les procédés d'oxydation avancée (**Advanced Oxidation Processes**) ont été définis par Glaze, dès 1987, comme les procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire. De façon générale, ils mettent en œuvre une activation chimique, photochimique, catalytique pour activer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et induire la formation de radicaux hydroxyles [22].

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POA sont les HO^\bullet , HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$. Le radical hydroxyle est l'espèce chimique qui a le pouvoir d'oxydation le plus élevé. Il peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques.

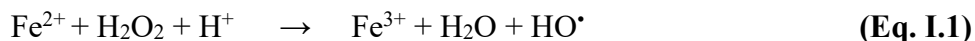
Tableau I.4 : Classification des procédés d'oxydation avancés [23].

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Radiolyse	Photo-peroxénation (UV / H_2O_2 / O_3)
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	Photo-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)

2.3.2.1. Procédés non-photochimiques :

a) Procédé Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2) :

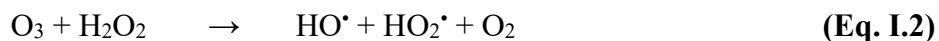
Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [24]. Par la suite, d'autres travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée alors « réactif de Fenton », constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques. Ce n'est que plus tard que Haber et Weiss [25] ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques. Ce dernier est formé en milieu acide selon la réaction ci-dessous :



L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont [26] : PH, la concentration de Fe^{2+} , la concentration de H_2O_2 , la concentration initiale des polluants, la température.

b) Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) :

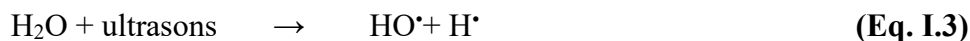
Les études précédentes ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO_2^- , base conjuguée du peroxyde d'hydrogène. En effet la décomposition de O_3 en présence de H_2O_2 conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation (Eq. I.2). Pour cette raison, le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux [27].



Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 [8].

c) Sonolyse (irradiation par les ultrasons) :

La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. Les ultrasons sont pour produire des microbulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux HO^\bullet et H^\bullet [23].



d) Radiolyse :

Depuis 1903, Le phénomène de radiolyse en irradiant de l'eau pure par les rayonnements α de radioéléments naturels est observé par F. Giesel. En milieu aqueux, la radiolyse peut s'effectuer selon trois grandes étapes [28] :

- Etape physique.
- Etape physico-chimique.
- Etape de chimie hétérogène.

e) Procédé électrochimique :

Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique (<10 ampères) à un soluté contenant du peroxyde d'hydrogène [29]. Les radicaux hydroxyles peuvent être générés en solution à traiter par électrochimie directe ou indirecte.

- **Electrochimie directe : Oxydation anodique**

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (HO^\bullet) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau [17] :



- **Electrochimie indirecte : électro-Fenton :**

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie [17].

2.3.2.2. Procédés photochimiques :**a) Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) :**

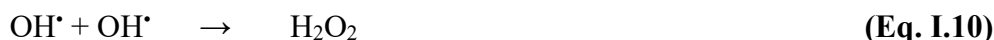
Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq. I.5). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration) [30].



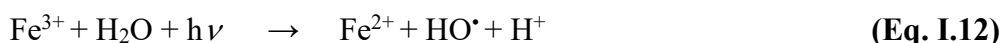
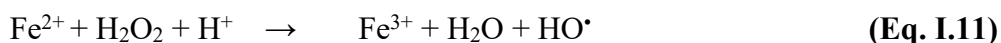
La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et la peroxonation et son application est moins complexe, mais son efficacité est moindre en raison du faible coefficient d'extinction de H₂O₂ dans l'UV [18].

b) Photolyse de l'ozone (UV/O₃) :

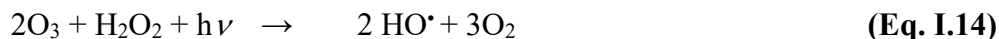
L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm [31]. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Cette réaction conduit à la production de radicaux libres (Eq. I.6 - Eq. I.10) qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens.

**c) Procédé de photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) :**

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺ (catalyseur) (Eq. I.11) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO[•] par réaction de Fenton d'une part (Eq. I.11) et par la réduction du fer ferrique (Eq. I.12) d'autre part. On peut également mentionner la photolyse de l'eau oxygénée (Eq. I.13). La contribution de cette dernière réaction reste négligeable dans la mesure où la radiation utilisée dans ces conditions n'est pas absorbée par le peroxyde d'hydrogène [32].

**d) Procédé de photo-peroxénation (UV/H₂O₂/O₃) :**

L'addition du H₂O₂ au procédé UV/ O₃ accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation de radicaux hydroxyyles. Ce procédé UV/H₂O₂/O₃ permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/ H₂O₂ et UV/ O₃. L'équation globale de ce procédé UV/H₂O₂/O₃ est alors obtenu (Eq. I.14) [23] :



e) Photolyse de l'eau (UV/H₂O) :

Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle (Eq. I.15) [23].



f) Photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène fait partie des techniques d'oxydation avancée qui a connu un essor très prometteur ces dernières années et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide [33].

Cette technique sera utilisée dans le cadre de notre projet de recherche et plus d'informations sur cette technique seront développées ci-dessous.

❖ Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes [34]:

- Les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène (H₂O₂/Fe²⁺, H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV et O₃/UV).
- Les procédés photocatalytiques en phase homogène (UV/Fe²⁺/H₂O₂) et/ou hétérogène (UV/TiO₂).
- Les procédés d'oxydation électrochimique.
- Les procédés d'oxydation sonochimique.

3. La photocatalyse :

Étymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : phôtos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition). La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

Cette technologie est en pleine expansion pour le traitement de l'eau des polluants organiques réfractaires et toxiques tels que les colorants, les pesticides et les produits pharmaceutiques. La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence [35].

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée [36].

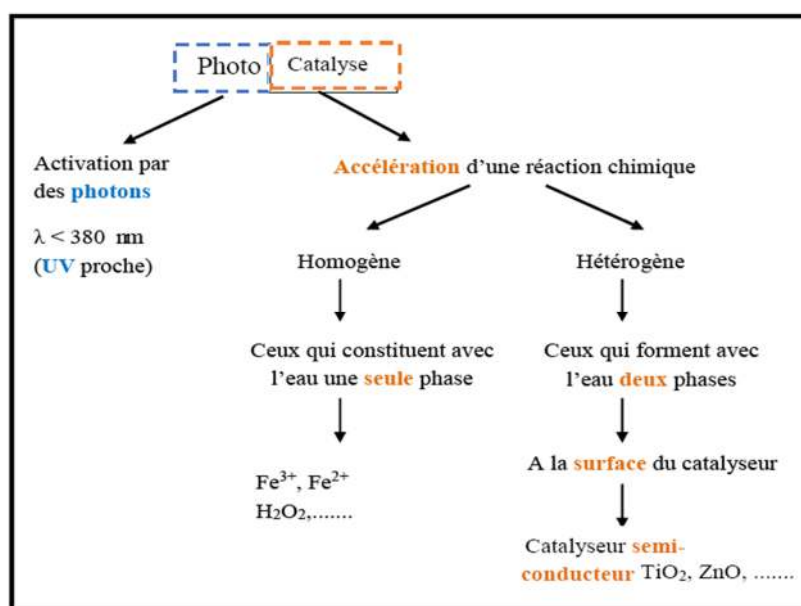


Figure I.1: Principe de base de la photocatalyse [5].

3.1. La photocatalyse hétérogène :

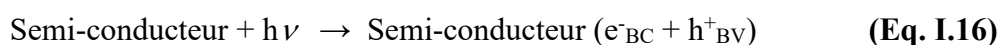
3.1.1. Définition :

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (SC) par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [23].

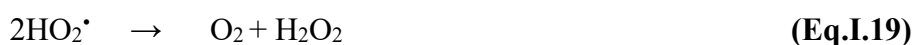
3.1.2. Principe:

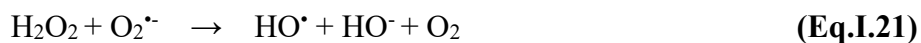
La photocatalyse repose sur l'absorption, par un photocatalyseur généralement semi-conducteur (SC), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie (E_g) de sa bande interdite. Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction créant des lacunes électroniques, communément appelées « trous » ou « holes ». La photocatalyse est un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en 5 étapes successives [36] :

- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activé par la lumière : la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.
- Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.
- Réaction de la molécule adsorbée : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron e^- peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) :



Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :





Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants HO^{\cdot} qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes :



- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H_2O et CO_2 .
- Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide.

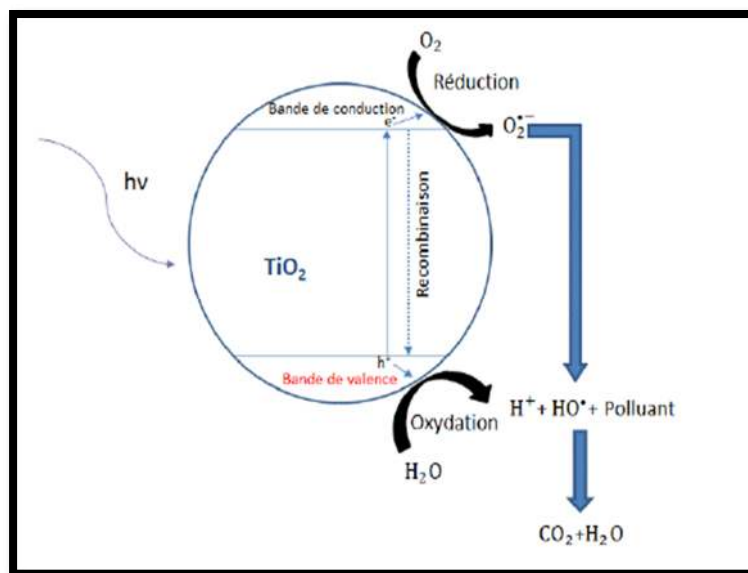


Figure I.2 : Principe général de la photocatalyse hétérogène [36].

3.1.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

3.1.3.1. Influence de la masse du photocatalyseur :

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène.

Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photoréacteur. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à i) éviter l'excès de catalyseur et ii) assurer une absorption totale des photons [37].

3.1.3.2. Influence de la concentration du polluant :

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface [38].

La cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [36]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations.

La vitesse de dégradation photocatalytique v est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur par le polluant, c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur (Figure I.3) [39].

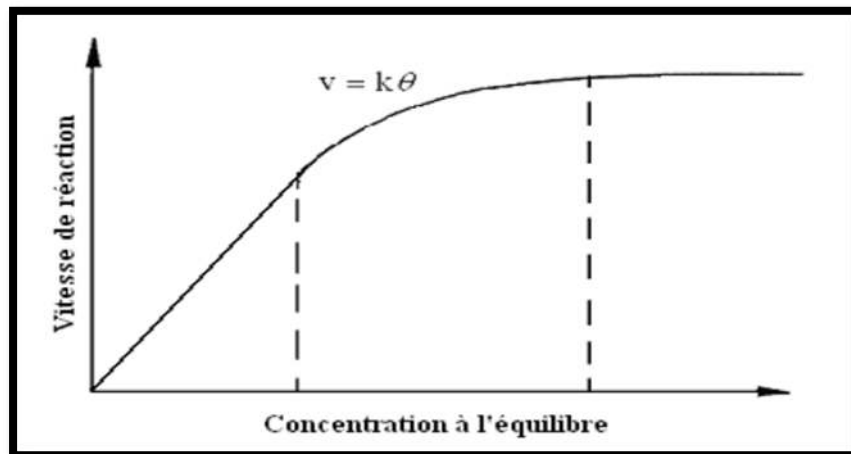


Figure I.3 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [36].

3.1.3.3. Influence du pH :

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle est appelé le Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (P_{IE}) [23].

Le pH de TiO_2 vaut environ $6,0 \pm 0,5$. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , comme le montrent les équilibres suivants [40] :



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est donnée dans le tableau suivant :

Tableau I.5 : La distribution des espèces chimiques en fonction du pH [23].

pH	espèce chimique
pH < 3	$\text{TiOH}_2^+ \geq 20\%$
3 < pH < 10	$\text{TiOH} \geq 80\%$
pH > 10	$\text{TiO}^- \geq 20\%$

La dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface

du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO_2 [40].

3.1.3.4. Influence du flux lumineux :

La dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique [36, 41]. Pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = k I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0.0}$) (Figure I.4).

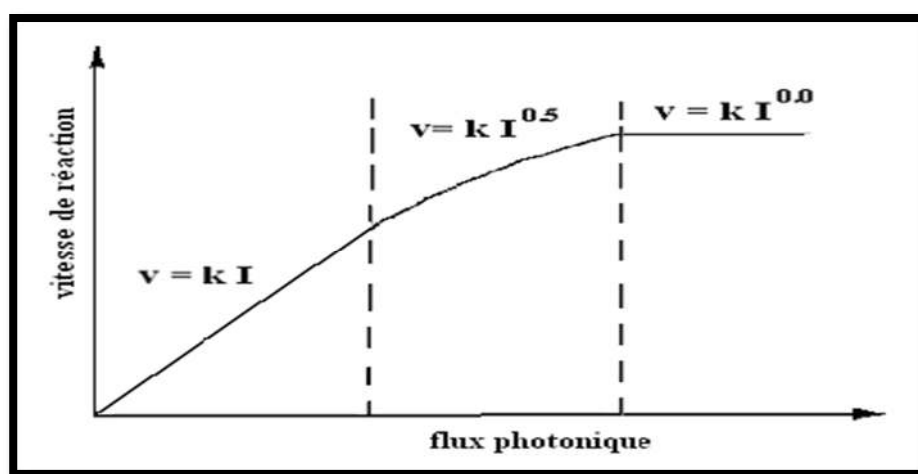


Figure I.4: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation [36].

3.1.3.5. Influence de la longueur d'onde :

Le domaine de la longueur d'onde d'irradiation appropriée, pour activer le catalyseur, dépend principalement du spectre d'adsorption ce dernier influencé par la largeur de sa bande interdite E_g .

Pour le TiO_2 Degussa P25 qui a un rapport cristallin d'anatase 70/30 ou 80/20, des photons d'une longueur à $\lambda < 380 \text{ nm}$ sont suffisants pour l'activer [36]. La phase cristalline de rutile a une bande interdite de 3.02 eV , par rapport au TiO_2 anatase de 3.2 eV , peut être activée avec une longueur d'onde jusqu'à 400 nm [42].

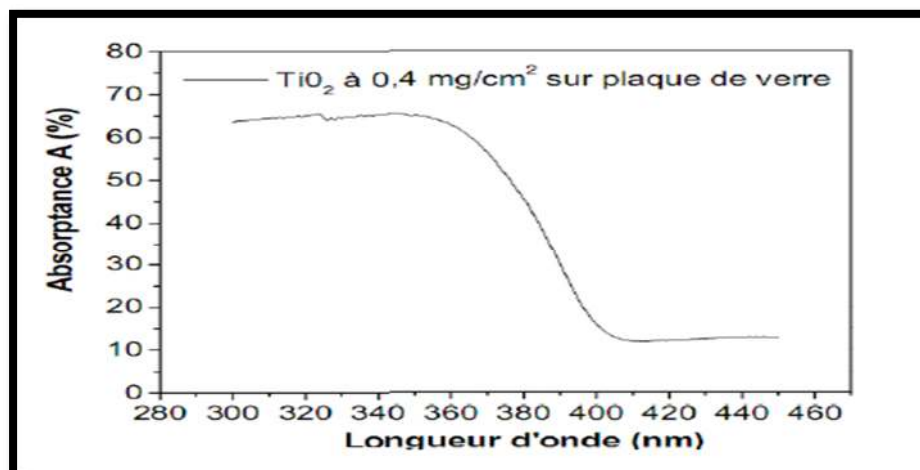
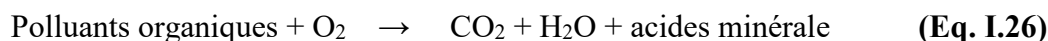


Figure I.5 : spectre d'absorption de la lumière d'une plaque de verre sur laquelle a été déposé TiO₂ Degussa P25 avec une densité de charge de 0.4m g/cm² [42].

3.1.3.6. Influence de l'oxygène dissous :

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O₂^{•-}. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation [23].

3.1.3.7. Influence de la température :

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique et quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs des systèmes de refroidissement [43].

3.1.3.8. Influence de la turbidité :

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux [44]. La présence de ces matières particulaires peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive.

3.1.4. Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [45] :

- Le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments, etc..).
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

3.1.5. Avantages de la photocatalyse :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- Destruction par minéralisation complète des polluants organiques à température 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.
- TiO_2 est synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement, sans nuisance écologique.

Chapitre II

1. Matériaux :

1.1. Définitions :

Une manière commune de classer un matériau est par ses propriétés électriques. Un élément peut être classé par catégorie comme isolateur, conducteur, ou semi-conducteur selon le niveau de la résistivité. La capacité de résister ou de conduire l'électricité d'un matériau dépend de [46] :

- La structure de réseau.
- Les électrons libres.
- L'énergie de bande interdite.
- La température.

1.1.1. Isolants :

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments.

Les matériaux isolants sont très résistifs au courant électrique, leur conductivité σ est inférieure à 10^{-6} S/m. Dans ces matériaux les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer [47].

1.1.2. Conducteurs :

Un conducteur est un matériau qui conduit le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium. Ils sont caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement liés à l'atome.

Les matériaux conducteurs ont une faible résistance au courant, leur conductivité σ est supérieure à 10^5 S/m. Dans ces matériaux une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique macroscopique [47].

1.1.3. Semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides qui peuvent être trouvés sous la forme élémentaire ou composée. Le semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si).

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : 10^{-6} S/m $< \sigma < 10^5$ S/m. Au zéro absolu de température, ils se comportent comme des isolants ; leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs [47].

1.2. Bande interdite (gap énergétique) :

Les trois types des matériaux contiennent une bande de valence (BV), une bande de conduction (BC), la différence entre les trois types des matériaux est la distance qui sépare la bande de valence (la bande qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons) de la bande de conduction (définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités) ou ce qu'on appelle la bande interdite (cette bande représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction ($E_g = E_{BC} - E_{BV}$)) [48].

- La valeur de la bande interdite des isolants est si grande que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction [49].
- La valeur de la bande interdite des semi-conducteurs est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur [49].
- Pour les conducteurs (métaux), on rencontre un chevauchement des bandes, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide [50].

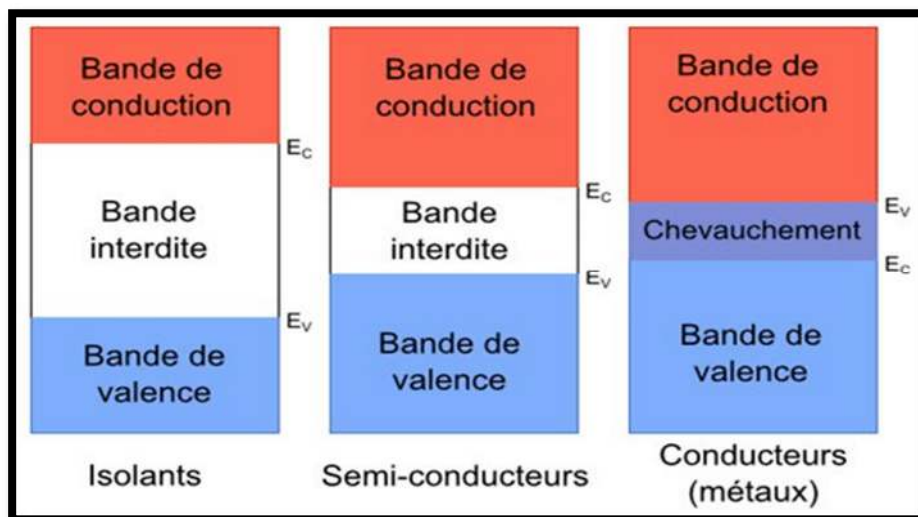


Figure II.1: Bandes d'énergie dans différents types de matériaux [48].

2. Semi-conducteur :

2.1. Définition :

Les semi-conducteurs ont été découverts au XIX^{ème} siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie [51].

Un semi-conducteur est un matériau de faible résistivité et de structure cristalline [52] dont la conductivité est intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs. Cette conductivité varie sur plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défaut de réseau) [49]. Dans les semi-conducteurs, le gap faible permet à des porteurs de passer dans la bande de conduction simplement grâce à leur énergie d'agitation thermique, ainsi le semi-conducteur "intrinsèque" en tant que mauvais conducteur ou mauvais isolant a une conductivité qui augmente avec la température [53].

Le **Tableau II.1** donne des exemples de matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendelév.

Tableau II.1: Exemples de semi-conducteurs [54].

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb
	Ternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$
	quaternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$
II-VI	binaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
	ternaire	$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

2.2. La notion d'électrons - trous dans les semi-conducteurs :

Les porteurs libres intrinsèques dans un semi-conducteur sont double, soit des électrons (charge négative) soit des trous (charge positive) dont le nombre n_i et p_i est fonction de la température. La neutralité du matériau fait que n_i doit être égal à p_i comme le représente la figure ci-dessous [55].

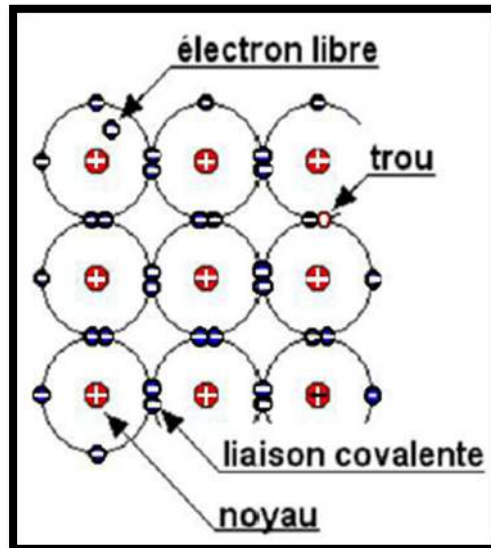


Figure II.2: La dualité de la conductivité électrique dans les semi-conducteurs [55].

Ce nombre est très faible compare au nombre d'atomes par cristal, d'où la conductivité intrinsèque est considérée comme faible.

Le fait d'augmenter soit le nombre d'électrons soit le nombre des trous modifie énormément les propriétés électriques des semi-conducteurs.

2.3. Les types de semi-conducteurs :

Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur), comme le Silicium et le Germanium, soit extrinsèque (dopé) contrôlée résistivité par l'ajout des impuretés [54].

2.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur est dit pur ou intrinsèque si ces propriétés électriques sont entièrement dues à sa composition chimique, à sa structure cristalline et dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs [49]. Si un lien de semi-conducteur intrinsèque est cassé, un électron libre et un trou sont créés simultanément, de même, si un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction alors un trou sera simultanément créé dans la bande de valence [56].

2.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques :

Les semi-conducteurs extrinsèques sont créés en ajoutant des atomes d'impuretés dans les matériaux intrinsèques. L'ajout des impuretés dans la substance avec l'intention de contrôler ses caractéristiques de fonctionnement est connu sous le nom de dopage [57]. Les propriétés électriques peuvent être modifiées ainsi les propriétés chimiques des atomes introduits vont modifier les concentrations en électrons et en trous.

L'introduction de ces dopants perturbe les bandes interdites, selon le type de dopage, on distingue deux types de semi-conducteurs [58].

2.3.2.1. Semi-conducteur extrinsèque de type N :

Les dopants de type N sont connus comme donneurs (ex : arsenic, phosphore, antimoine), car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou plus qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec le matériau intrinsèque dans lequel ils ont été placés [59]. Ce dopage augmente la densité des électrons dans le matériau semi-conducteur.

Dans les semi-conducteurs de type N les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires [51].

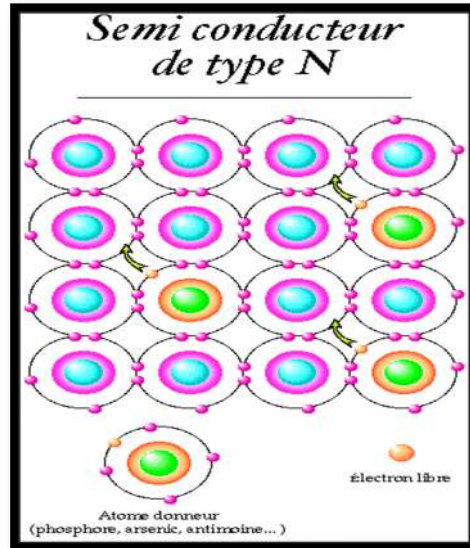


Figure II.3: Semi-conducteur extrinsèque de type N [51].

2.3.2.2. Semi-conducteur extrinsèque de type P :

Les dopants de type P sont connus comme accepteurs (ex: bore, gallium, aluminium, indium), car ils sont des éléments ou des composés ayant trois ou moins d'électrons de valence et acceptent des électrons, forment des liaisons covalentes avec quatre ou plusieurs de leurs cinq trous [60]. Ce dopage augmente la densité des trous dans le matériau semi-conducteur.

Dans les semi-conducteurs de type P les trous sont majoritaires et les électrons minoritaires [51].

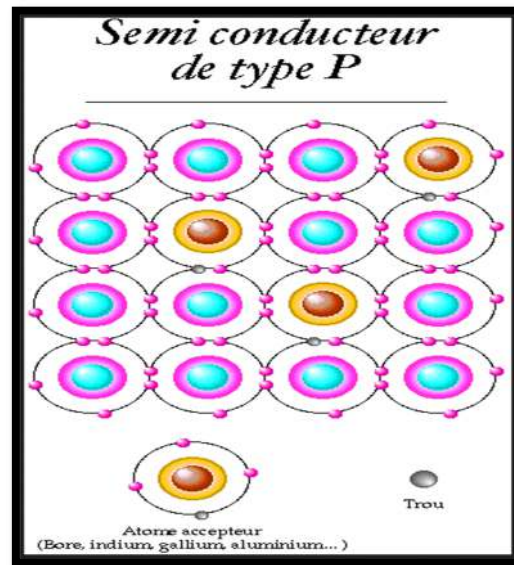


Figure II.4: Semi-conducteur extrinsèque de type P [51].

2.4. Notion sur le gap :

Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [60]. La notion de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique $E = f(k)$ d'un semi-conducteur, donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde k .

2.4.1. Le gap direct :

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde (k).

2.4.2. Le gap indirect :

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde (k).

La distinction entre les semi-conducteur à gap direct et indirect est très importante, notamment, dans les processus radiatifs, les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [61].

Les structures de bandes représentées sur la **Figure II.5** font apparaitre deux types fondamentaux de semi-conducteurs.

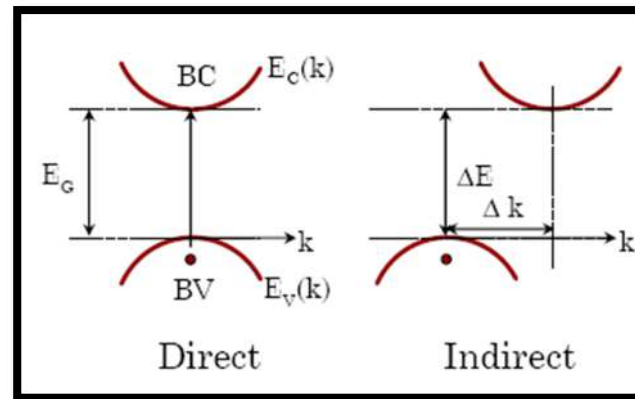


Figure II.5: Gap directe et gap indirect [61].

3. Les semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène :

3.1. Pérovskite :

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Le nom des minéraux pérovskites a d'abord été associé au titanate de calcium CaTiO_3 qui a une structure cubique simple. Aujourd'hui, le terme pérovskite identifie un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où **A** étant le cation le plus gros, **B** le plus petit et **X** l'anion (oxyde, fluorure, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure) [62].

La famille des pérovskites regroupe des oxydes mixtes de formule ABO_3 . Le cation A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédriques, le cation B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure. La **Figure II.6** présente la structure cubique idéale de la pérovskite où le cation **A** se trouve au centre d'un cube formé par les cations **B**. Ainsi chaque cation B est placé au centre d'un octaèdre [63].

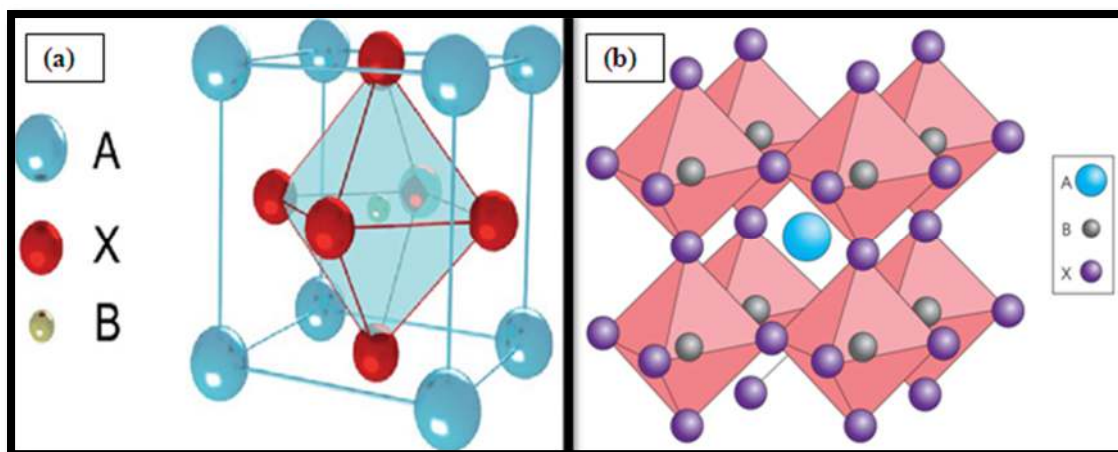


Figure II.6: (a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , (b) Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 en trois dimensions [63].

Les processus photocatalytiques sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des polluants. Parmi les nombreux matériaux photocatalytiques, les oxydes pérovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficaces sous irradiation par lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. Les pérovskites (ABO_3) fournissent un bon cadre dans lequel il faut ajuster les valeurs de la bande interdite pour permettre l'absorption de la lumière visible et les potentiels au bord de la bande plate pour répondre aux besoins des réactions photocatalytiques spécifiques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influence fortement la séparation des porteurs de charge photogénérés. Le manganite de lanthane ($LaMnO_3$, LMO ou LSMO à une conductivité électrique très faible à la température ambiante ($<10^{-4} \Omega^{-1} \cdot Cm^{-1}$)) est particulièrement intéressante en raison de ses propriétés magnétiques, électriques, non toxicité, facilité de synthèse, stabilité à très hautes température, haute résistance à la dissolution dans les solvants aqueux ou les milieux acide et basique [64].

3.2. Spinelle :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois en 1915 [65] par Bragg et Nishikawa. La formule du spinelle est AB_2O_4 où **A** et **B** sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{3+} cas de ($MgAl_2O_4$) et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$). Les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par **A** et les sites octaédriques par **B**.

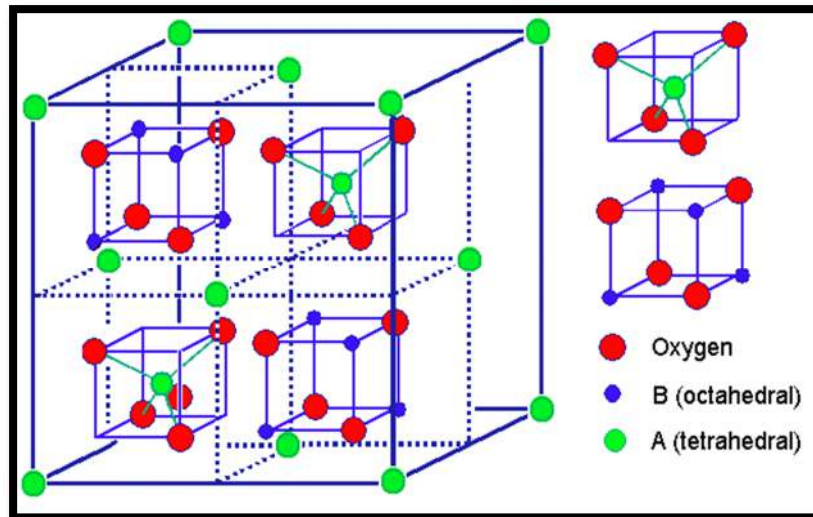


Figure II.7: Structure de spinelle AB_2O_4 [66].

Selon la distribution des atomes **A** et **B** dans ces sites nous différencions deux types de spinelles :

- Spinelle normal : les ions **A** occupent les sites tétraédriques et les atomes **B** se trouvent en site octaédrique ($A^T[B]O_4$).
- Spinelle inverse : la moitié des atomes **B** occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des sites est occupée par **A** ($B^T[A_{0.5}B_{0.5}]O_4$).

Les spinelles AB_2O_4 sont bien connus par leur action photocatalytique. Ce sont des solides non toxiques, très stables avec une forte résistance aux acides, alcalins et des points des fusions élevées. Les spinelles peuvent jouer le rôle de catalyseurs efficaces dans certains nombres de processus chimique tels que :

- L'élimination des composés organiques volatils [67] et la décomposition des gaz polluants.
- Les spinelles $CuCo_2O_4$ et $CoCr_2O_4$ sont révélés très actifs pour l'oxydation de CO et de hydrocarbures [68].
- La production d'hydrogène par photocatalyse est la méthode la plus prometteuse et de plus non polluante, pour la production d'hydrogène est basée sur la décomposition photo électrochimique de l'eau en utilisant l'énergie solaire [69].

3.3. Pyrochlore :

Le pyrochlore est un minéral naturel répondant à la formule $(Ca; Na)_2(Nb; Ta)_2O_6(O;OH; F)$ possédant des propriétés physiques remarquables (électriques, diélectriques, magnétiques, magnéto résistives, optiques, catalytiques) et présentent donc un intérêt considérable que souligne la grande diversité des applications (dus à des substitutions par plusieurs cations dans les deux sites A et B de la structure pyrochlores) [70].

La formulation généralement employée pour les systèmes d'oxydes de type pyrochlores est $A_2B_2O_7$ où **A** est un cation au degré d'oxydation +III et **B** au degré d'oxydation +IV avec une structure cristalline (Fd-3m) par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$ [71], $La_2Zr_2O_7$ [72]. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

Il est possible de décrire la structure pyrochlore à partir de celle de la fluorine CaF_2 . Dans une maille cubique à faces centrées de paramètre $a \approx 5 \text{ \AA}$, les cations sont situés aux sommets de la maille et aux centres des faces, les anions sont situés au quart des diagonales et forment un cube d'arête $a/2$ dont le centre est vide [73].

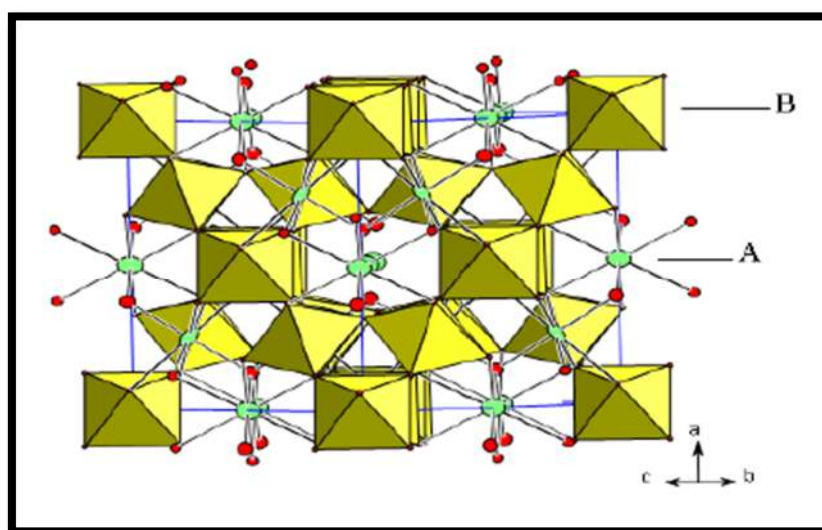


Figure II.8: La structure pyrochlore [74].

L'utilisation des oxydes de type pyrochlore dans différentes applications est due aux propriétés intéressantes électriques, magnétiques, diélectriques, optiques et catalytiques. Ces propriétés sont contrôlées par des paramètres comme la taille des ions et leurs polarités, la configuration électronique, la méthode de préparation des composés (la taille des particules par exemple est un facteur essentiel pour les applications catalytiques) et la nature réfractaire des oxydes pyrochlore trouve plusieurs applications [75].

Les pyrochlores sont utilisés dans les domaines technologiques comme [73] :

- La catalyse : Une bonne connaissance des propriétés catalytiques des ions actifs (exemple métaux de transition) et leur concentration, des défauts cristallins, de la composition de surface, de la surface spécifique, de la structure cristalline, de la basicité ou l'acidité des surfaces des solutions solides à base d'oxyde, facilite le choix du domaine de leurs utilisations en tant que catalyseurs.
- Les matériaux pour l'électronique : Le comportement électronique des oxydes de type pyrochlore varie de l'isolant au semi-conducteur jusqu'aux comportements métalliques, avec quelques composés présentant la transition semi-conducteur-métal.

4. Caractérisation électrochimique des semi-conducteurs :

4.1. Le potentiel de la bande plate (Mott-Schottky) :

Le modèle de Mott-Schottky est traditionnellement utilisé pour mesurer le potentiel de bande plate d'un matériau semi-conducteur et pour déterminer les densités de porteurs de charges de semi-conducteurs en contact avec des électrolytes [76]. Ceci est intrinsèquement lié à la phase présente dans l'électrode et, par conséquent, sert de moyen pour évaluer la conductivité, mieux comprendre les processus de transfert d'électrons et d'ions à l'interface électrode-électrolyte [77]. En faisant varier le potentiel à l'interface électrode-électrolyte, la capacité de charge d'espace à l'intérieur du semi-conducteur est mesurée.

Le tracé de Mott – Schottky implique la mesure de la capacité de la région de charge d'espace (C) en fonction du potentiel d'électrode dans des conditions d'épuisement et est basé sur la relation Mott – Schottky d'un semi-conducteur représenté par [78] :

$$\text{Semi-conducteur type N : } \frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) . \quad (\text{Eq. II.1})$$

$$\text{Semi-conducteur type P : } \frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) . \quad (\text{Eq. II.2})$$

Où :

C : La capacité de l'espace de charge.

ε : La constante diélectrique du semi-conducteur.

ε_0 : La diélectrique permittivité du vide.

e : La charge électrique élémentaire.

N_D et N_A représentent la densité d'électrons donneur et accepteur.

E : Le potentiel appliqué.

E_{fb} : Le potentiel de bande plate.

K : La constante de Boltzmann.

T : La température absolue.

4.2. La voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique (VC) est une méthode d'analyse se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire, dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps [79]. Elle permet d'étudier le comportement électrochimique de couples redox conventionnels et même synthétiques à diverses électrodes conductrices, semi-conductrices ou composites. Il est aussi possible de déterminer, à travers cette méthode, certains paramètres électrochimiques comme le potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox à l'équilibre, les potentiels et les courants associés aux pics d'oxydation et de réduction, la différence de potentiel associé au couple redox et la surface électrochimiquement active de l'électrode de travail [80].

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (courant) à l'excitation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. On obtient ainsi un voltampérogramme cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié [81-82].

La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile.

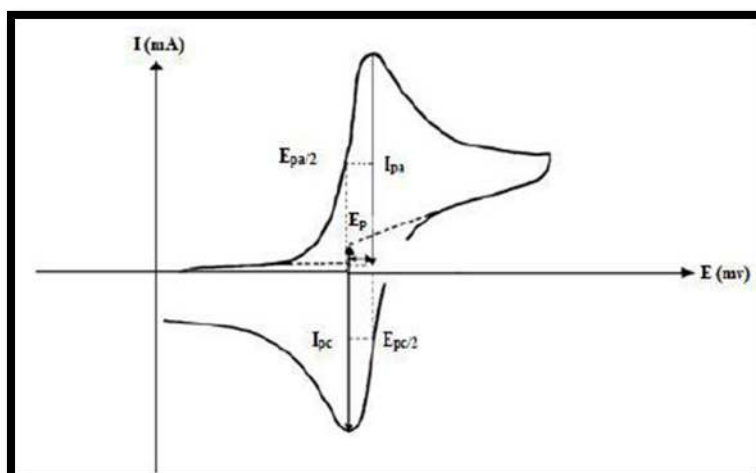


Figure II.9: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [79].

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa1/2}$, $E_{pc1/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

4.3. Spectroscopie d'impédance :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode très utilisée dans de nombreux domaines, tels que les batteries, la corrosion, les semi-conducteur, la synthèse électro-organique, etc. Cette méthode d'analyse permet d'étudier un système électrochimique et de faire son analogie avec un circuit électrique afin de déterminer les différentes composantes électriques (résistances et capacités) et de distinguer les diverses contributions aux surtensions par exemple : résistance ohmique résistance de transfert de charge, etc.

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique réponde à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par [83] :

$$E = E \cdot \sin(\omega t). \quad (\text{Eq. II.3})$$

Et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la Forme:

$$I = I \cdot \sin(\omega t + \varphi). \quad (\text{Eq. II.4})$$

Où:

φ : angle de phase. ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système.

$$Z = E / I. \quad (\text{Eq. II.5})$$

Chapitre III

L'activité photocatalytique
de quelques composés de
structure spinelle

1. Le spinelle :

1.1. Définition :

Le spinelle est un composé minéral naturel ou synthétique de formule AB_2X_4 où **A** et **B** sont des cations et **X** est l'anion. Les anions **X** forment un empilement compact cubique à faces centrées et les cations **A** et **B** se partagent une partie des sites octaédriques et tétraédriques ménagés par l'empilement des anions.

Les cations **A** sont typiquement divalents : Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, etc. Les cations **B** sont typiquement trivalents : Al, Fe, Cr, V, Ga, In, etc. Des métaux quadrivalents (Ti et Ge) peuvent entrer dans la composition des spinelles naturels. Les anions **X** sont typiquement des anions oxygène O^{2-} mais on trouve aussi d'autres anions chalcogène comme l'anion sulfure S^{2-} , l'anion sélénure Se^{2-} et l'anion tellure Te^{2-} . Il peut exister en plusieurs formes en changeant les cations (Mg, Fe, Al, Cr) ou les anions (O, S, Se, Te), il peut être aussi exister sous forme d'oxyde, sulfure, sélénure ou tellure [84]. Les trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation (B^{3+}). Il existe la série de spinelle alumineux (Al^{3+}), des ferrifères (Fe^{3+}) et des chromites (Cr^{3+}), ces catégories sont indiquées dans le **Tableau III.1**. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à une étude plus détaillée des ferrites spinelles en raison de leurs performances électrochimiques, photocatalytiques, stabilité chimique, d'une bande interdite étroite et de leurs disponibilités faciles [85].

Tableau III.1 : Les trois catégories des spinelles.

Spinelles alumineux	Spinelles ferrites	Spinelles chromites
Spinelle ($MgAl_2O_4$)	Magnetite ($FeFe_2O_4$)	Chromite ($FeCr_2O_4$)
Hercynite ($FeAl_2O_4$)	Magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)	Magnésiochromite ($MgCr_2O_4$)
Gahnite ($ZnAl_2O_4$)	Jacobsite ($MnFe_2O_4$)	Manganochromite ($MnCr_2O_4$)
Galaxite ($MnAl_2O_4$)	Franklinite ($ZnFe_2O_4$)	Zincochromite ($ZnCr_2O_4$)

1.2. Ferrite spinelle :

1.2.1. Définition :

Les ferrites spinelles sont des oxydes de formule générale MFe_2O_4 (M est un cation de métal divalent tel que Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Mg, etc) qui ont des propriétés tout à fait analogues à celles des ferromagnétiques : l'un d'eux d'ailleurs, la magnétite, a été le premier ferromagnétique connu et a donné son nom au phénomène du magnétisme [86].

Les ferrites sont utilisées seuls ou en combinaison avec d'autres matériaux pour améliorer l'activité photocatalytique et peuvent être facilement séparées du mélange réactionnel à cause de leurs propriétés magnétiques. Ils ont une bande interdite relativement étroite (2,0 eV) qui les rend efficaces sous irradiation à la lumière visible [87]. L'utilisation de ferrites comme photocatalyseur pour la décontamination de l'eau des composés organiques et inorganiques, les colorants spécifiques et les bactéries est largement utilisé ces dernières années.

Tableau III.2 : Énergies de bande interdite (eV) pour des certaines ferrites couramment utilisées [87].

Ferrites	Band interdite (eV)
CaFe ₂ O ₄	1,90
MgFe ₂ O ₄	2,18
ZnFe ₂ O ₄	1,92
NiFe ₂ O ₄	2,19
CuFe ₂ O ₄	1,32

1.2.2. Applications de ferrite spinelle :

1.2.2.1. Selon les propriétés magnétiques :

Les ferrites possèdent des propriétés magnétiques qui le rendent utile dans [88] :

- L'imagerie par résonance magnétique (IRM).
- Les appareils électroniques.
- Le stockage de l'information.
- L'administration de médicaments.

1.2.2.2. Selon les propriétés catalytiques :

Les ferrites possèdent d'importantes propriétés catalytiques pour de nombreux processus industriels [89] comme :

- La déshydrogénation oxydante des hydrocarbures [90].
- La décomposition des alcools et du peroxyde d'hydrogène [91].
- Le traitement des gaz d'échappement [92].
- L'oxydation de composés tels que le CO [93], H₂, CH₄ et chlorobenzène [94], l'hydroxylation du phénol [95].
- Les réactions d'alkylation [96].
- L'hydrodésulfuration du pétrole brut [97].

- La combustion catalytique du méthane [98].

1.2.2.3. Autres applications :

Les autres applications des ferrites incluent les adsorbants pour l'élimination des substances toxiques, notamment les gaz [99-100], le traitement des déchets contenant des métaux lourds [101], les capteurs chimiques [102-103] et les pigments [104].

2. Méthodes de synthèse les ferrites spinelles :

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes. Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique [105].

Différentes méthodes sont utilisées pour synthétiser les ferrites spinelles telles que sol-gel, co-précipitation, hydrothermal, solvothermal, auto-combustion et microémulsion. Ces méthodes affectent la taille, la forme et la structure globale, qui peuvent toutes altérer l'activité photocatalytique. Les différents techniques utilisées pour caractériser ces ferrites sont la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique en transmission (TEM) et l'analyse de la surface de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

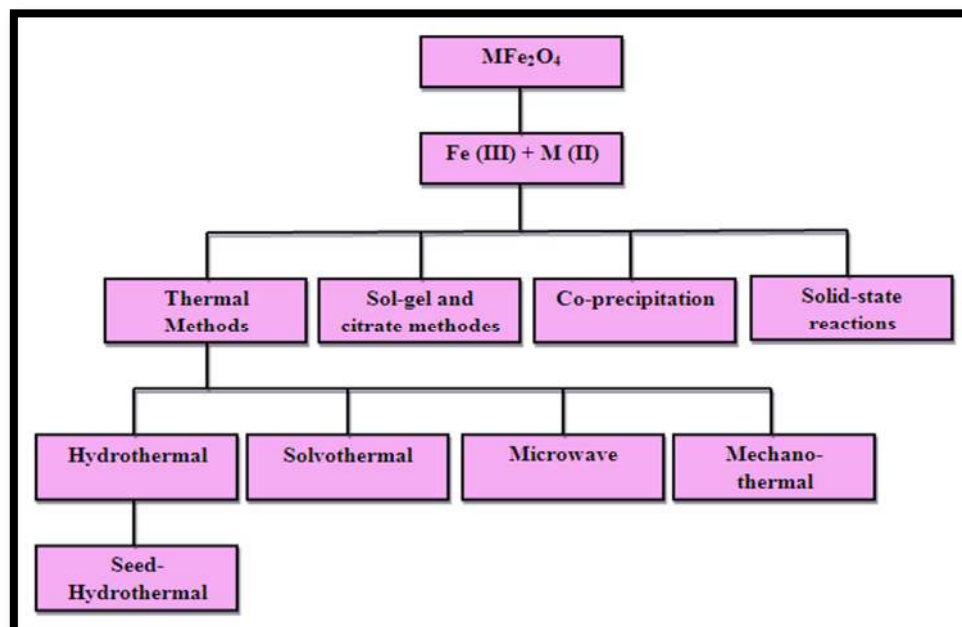


Figure III.1 : Méthodes de préparation les ferrites spinelles [87].

2.1. Synthèse par voie solide :

2.1.1. Introduction

La synthèse par voie solide est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue. Elles peuvent être présentées en deux méthodes [106] :

- **La voie solide par calcination** : Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates.
- **La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide)** : dans cette technique l'opération de calcination est négligée et il est récupéré par le broyage sec de mélange des oxydes.

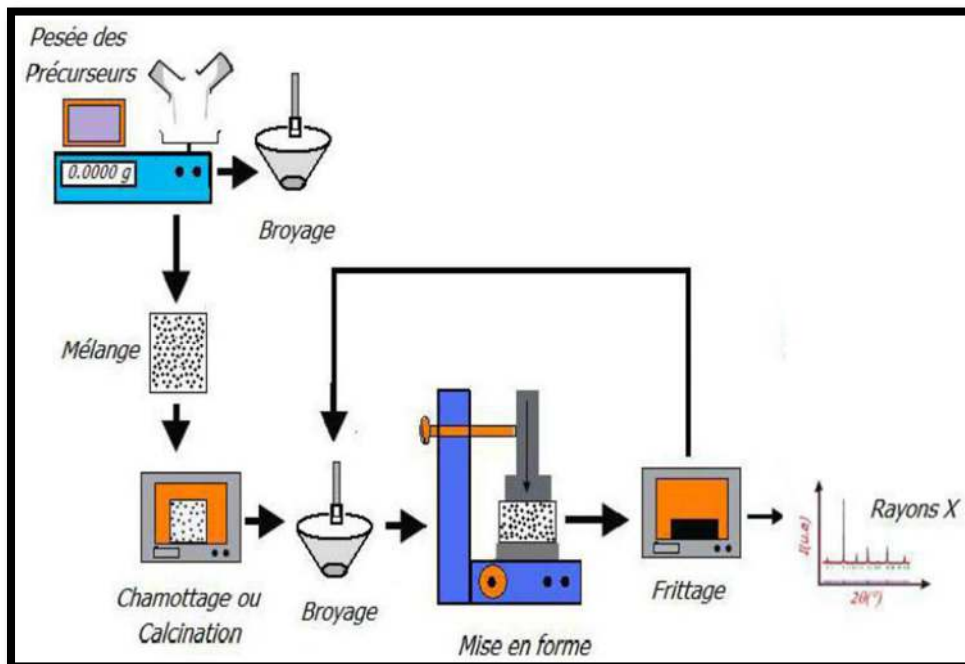


Figure III.2 : Principales étapes de la méthode solide [107].

2.1.2. Exemple [106] : p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄

Les poudres de CaFe₂O₄ de type p ont été synthétisées par la réaction à l'état solide classique. Fe₂O₃ et CaCO₃ ont été utilisés comme précurseurs. Ces derniers ont été mélangés puis traités thermiquement à une vitesse de chauffage de 10 °C/min dans l'air pour obtenir les poudres de CaFe₂O₄ de type p. Les CaFe₂O₄ synthétisées ont été broyées dans le réservoir de broyage à billes d'agate. Pour étudier l'effet de la condition de traitement thermique sur l'activité photocatalytique des échantillons, les poudres ont été préparées à différentes températures et temps de traitement thermique [108].

Les poudres de vanadate d'argent Ag₃VO₄ ont été synthétisées à température ambiante par la méthode de précipitation [108]. La préparation du photocatalyseur p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ a été réalisée dans un broyeur à billes QM-1F. La poudre Ag₃VO₄ et les billes d'agate ont été mélangées dans le réservoir de broyage à billes d'agate dans un rapport de 1:10. Une certaine quantité de p-CaFe₂O₄ (0-20% en poids) et de H₂O a été ajoutée. Après broyage pendant un certain temps (0-24 h) à une vitesse de 700 tr/min, la poudre humide a été séchée à une température de 110 °C dans l'air.

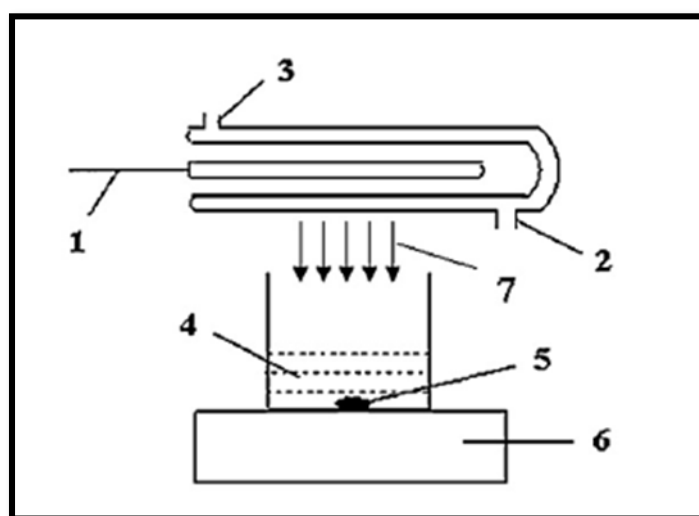


Figure III.3 : Diagramme schématique du réacteur photocatalytique: 1, lampe; 2, entrée de refroidissement eau; 3, sortie de refroidissement eau; 4, réaction solution; 5, tige d'agitation; 6, agitateur magnétique; 7, lumière [108].

L'activité photocatalytique des p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ a été testé sur le bleu de méthylène (MB) sous irradiation de la lumière visible. Les expériences ont été réalisées dans le réacteur photocatalytique présenté dans la **Figure III.3**. Une lampe de Xénon de 500 W avec une

émission maximale à environ 470 nm a été utilisée comme source de lumière visible. Les résultats de cette étude montrent que :

- La température de préparation optimale des composés est de 1100 °C pendant 2 h.
- Il n'y a pas de dégradation photocatalytique évidente du bleu de méthylène en l'absence de photocatalyseur (photolyse) ou d'irradiation de lumière visible (dans le noir).
- Les quantités d'adsorption du bleu de méthylène sur la surface de p-CaFe₂O₄, n-Ag₃VO₄ et p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ dans l'obscurité sont faibles ainsi que l'efficacité de dégradation.
- L'activité photocatalytique du p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ a augmenté remarquablement avec l'augmentation de la quantité de p-CaFe₂O₄ dopé jusqu'à 2,0%.
- La quantité optimale de p-CaFe₂O₄ dopé est de 2,0% en poids pour la dégradation photocatalytique du MB.
- Lorsque la quantité de p-CaFe₂O₄ dopé est supérieure à la quantité optimale, l'activité photocatalytique diminue progressivement.
- L'activité photocatalytique de l'hétérojonction p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ est supérieure à celle de Ag₃VO₄ seul.
- Le temps de broyage à billes influence fortement l'activité photocatalytique, le temps de broyage à billes optimal est de 12 h.
- L'efficacité de dégradation photocatalytique est de 60,7, 79,1, 85,4 et 76,3% lorsque le temps de broyage à billes est de 3, 6, 12 et 24 h, respectivement.
- La formation de la jonction p-n améliore la séparation des paires électron-trou photogénérées et l'activité photocatalytique est considérablement améliorée.
- Le photocatalyseur est stable pendant la réaction photocatalytique.

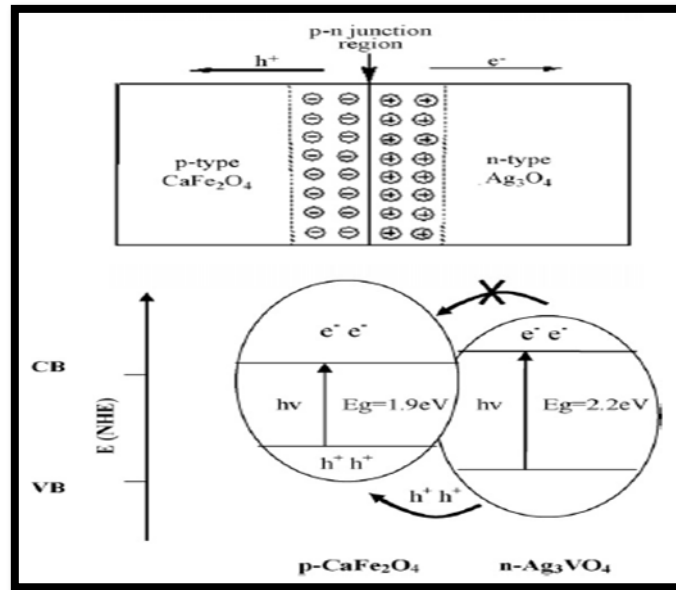


Figure III.4 : Modèle de formation de jonction p-n et diagramme schématisé du processus de séparation électron-trou [108].

2.2. Synthèse par voie Sol-gel :

2.2.1. Quelques définitions :

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Ebelmen, qui décrit dès 1845 «la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [109]. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». On peut évoluer ce «sol » par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». Le procédé par voie sol-gel, contrôle mieux l'homogénéité des grains de taille à échelle nanométrique [110]. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (le sol) polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (le gel) [105].

- **Sol :** est défini comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal [111].
- **Gel :** est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois

dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique [112].

- Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

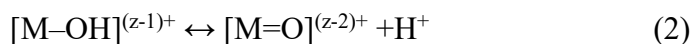
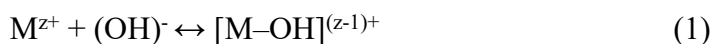
- **Aérogels** : résultent d'un séchage supercritique. La phase de séchage est exécutée dans une autoclave qui permet de dépasser le point critique (P_c , T_c) du solvant présent dans les pores (il n'y a alors plus de distinction entre les phases liquide et vapeur). L'aérogel occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse constituée de branches de silice connectées aléatoirement [113].
- **Xérogels** : sont au contraire des gels séchés à température proche de l'ambiante et sous une pression atmosphérique. Le volume du matériau sec est en général bien inférieur au volume du gel humide [111].

2.2.2. Principe :

Une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie « douce » [114]. La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes et cette grande diversité des matériaux préparés par cette technique a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie) et la photocatalyse. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs [114].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- **Voie inorganique** ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (Chlorures, Nitrates, Oxychlorures...) en solution aqueuse [115]. Dans cette solution, les cations M^{z+} sont captés par des molécules polaires H_2O . Une liaison $(M-OH)^{(z-1)+}$ se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée σ est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes [116] :



Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [115].

- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques (Formule générique $M(OR)_z$ où M désigne un métal de valence Z et R un radical d'une chaîne alkyle (C_nH_{2n+1})) dans des solutions organiques [115]. Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants. La réaction chimique comprend deux étapes : l'hydrolyse et la condensation [116]. La réaction d'hydrolyse est initiée par l'ajout d'eau aux précurseurs et les réactions de condensation se produisant simultanément [117]. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [115].

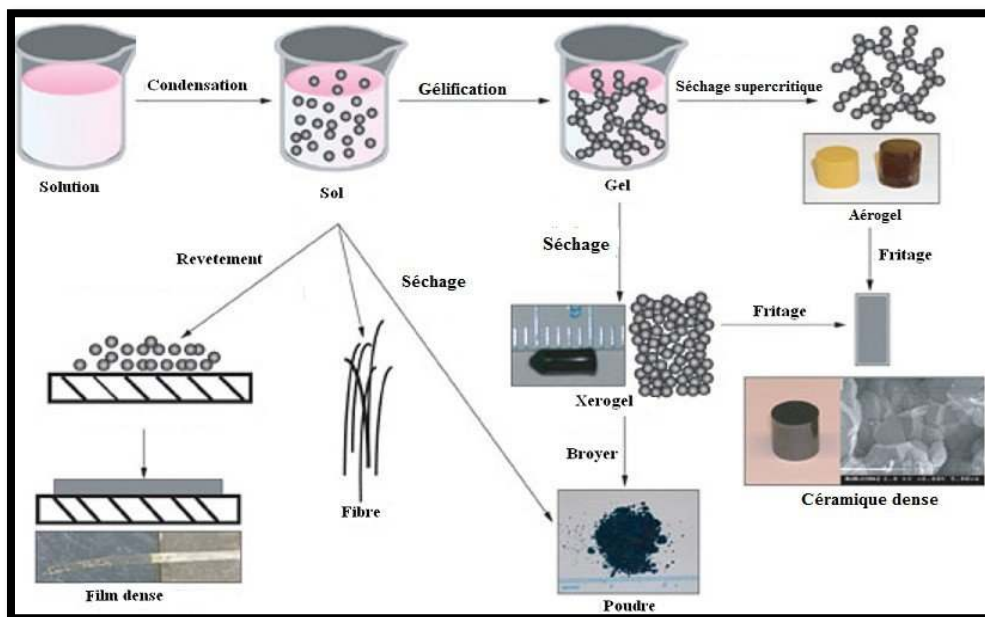


Figure III.5: Schéma général du procédé sol-gel [110].

2.2.3. Exemple 1 [118] : Synthèse Au-CoFe₂O₄/MoS₂

Les nanoparticules Au-CoFe₂O₄ ont été obtenues par la technique de sol-gel. Fe(NO₃)₃·9H₂O (7,294 g), Co(NO₃)₃·6H₂O (20,3 g) et HAuCl₄·6H₂O (0,1786 g) ont été dissous dans 100 ml d'eau désionisée sous agitation constante pendant 3 h pour former une solution. La suspension de solution a été incubée à 80 °C pour obtenir un gel sec. Ce dernier a été calciné sous air à 700 °C pendant 2 h avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min [118].

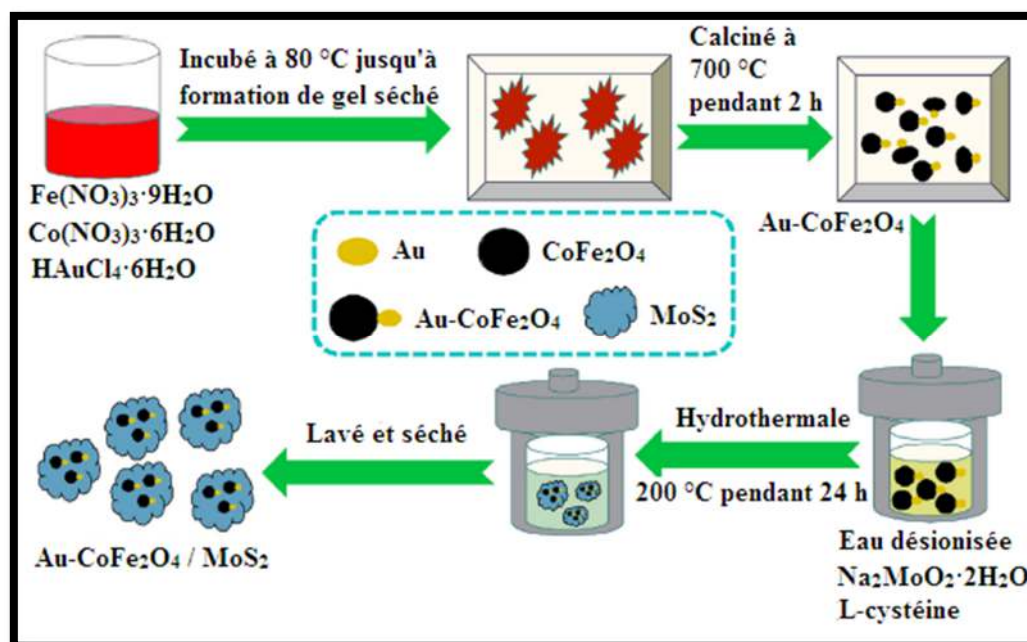


Figure III.6 : Diagramme schématisé de la synthèse de Au-CoFe₂O₄/MoS₂ [118].

Les nanocomposites Au-CoFe₂O₄/MoS₂ ont été synthétisés par la méthode hydrothermale. L'Au-CoFe₂O₄ tel que préparé (0,72 g) a été soumis à une sonication complète dans 50 ml d'eau désionisée pendant 15 min. Le Na₂MoO₄·2H₂O (1,215 g) et L-cystéine (2,418 g) ont été ajoutés et agités pendant 2 h pour obtenir un mélange. Ce dernier a été placé dans un récipient en téflon de 100 ml scellé dans un autoclave inoxydable et chauffé à 200 °C pendant 24 h. Le produit résultant a été lavé plusieurs fois à l'éthanol et séché à l'air à 80 °C pendant 12 h [118].

L'ajout de nanoparticules Au à CoFe₂O₄ est légèrement amélioré l'absorption de la lumière pour une longueur d'onde inférieure à 700 nm. La valeur de la bande interdite est 1,67, 1,57, 1,36 et 1,22 eV pour CoFe₂O₄, Au-CoFe₂O₄, Au-CoFe₂O₄/MoS₂ et MoS₂, respectivement. L'Au-CoFe₂O₄/MoS₂ présente une intensité d'émission nettement réduite par rapport à Au-CoFe₂O₄, indiquant une efficacité de transfert plus élevée des électrons excités sur l'interface de Au-CoFe₂O₄ et MoS₂ et un taux de recombinaison plus faible des paires électron-trou.

L'activité photocatalytique des nanocomposites Au-CoFe₂O₄/MoS₂ a été étudiée en vue de la dégradation de Méthylorange (MO) sous irradiation à la lumière visible. Une lampe au tungstène d'iode de 300 W située à 25 cm des matériaux photocatalytiques a été utilisée comme source lumineuse pour les tests photocatalytiques. Les résultats de cette étude montrent que [118] :

- L'auto-dégradation de MO sous irradiation de lumière visible est négligeable.

- La meilleure efficacité des photocatalyseurs observée avec Au-CoFe₂O₄ (ou Au-MoS₂) peut être directement attribuée aux nanoparticules Au, ce qui devrait induire un transfert de charge plus rapide à partir de CoFe₂O₄ (ou MoS₂) en raison de sa conductivité élevée.
- MoS₂ et Au-MoS₂ ont montré une efficacité de dégradation plus élevée par rapport à CoFe₂O₄ et Au-CoFe₂O₄.
- Le nanocomposite Au-CoFe₂O₄/MoS₂ a montré la meilleure efficacité de dégradation en 120 min, 60% plus élevée que CoFe₂O₄/MoS₂.
- Les processus de dégradation de MO sur CoFe₂O₄, Au-CoFe₂O₄, MoS₂, CoFe₂O₄/MoS₂ et Au-CoFe₂O₄/MoS₂ suivent une cinétique du premier ordre.
- Le couplage de Au et MoS₂ à CoFe₂O₄ peut améliorer de manière significative les performances photocatalytiques.
- L'efficacité photocatalytique a été améliorée en raison de la formation d'O₂^{•-} et d'une diminution de la recombinaison des électron-trou.
- Le nanocomposite photocatalyseur peut être recyclé facilement.
- Aucune diminution de l'efficacité photocatalytique n'est observée après 4 cycles de recyclage.
- Les nanocomposites peuvent être facilement récupérés à l'aide d'un aimant.

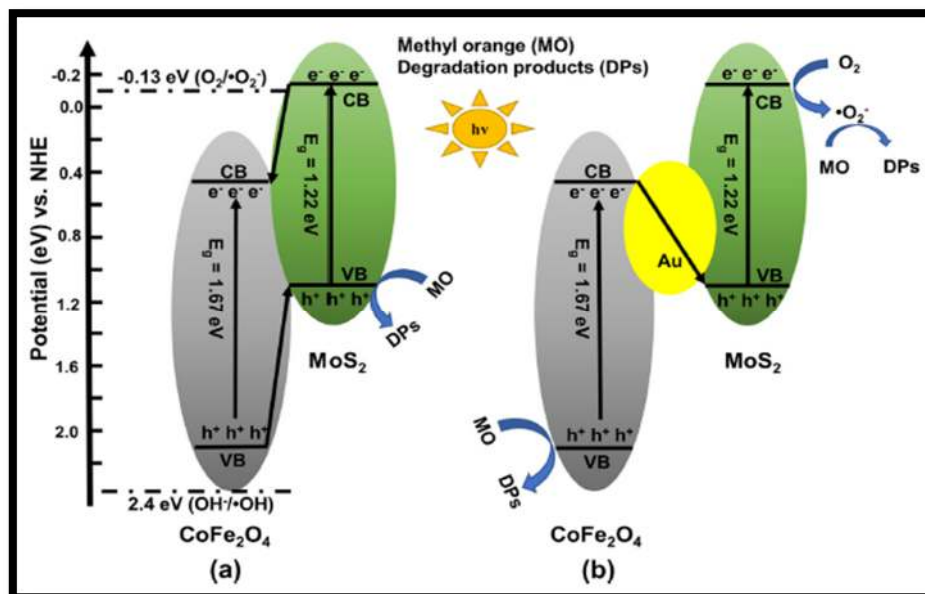


Figure III.7 : Schéma illustration de (a) transfert de charge donneur-accepteur conventionnel, (b) transfert d'électrons selon le schéma Z dans Au-CoFe₂O₄/MoS₂ [118].

La conductivité élevée des nanoparticules Au, la grande surface spécifique de MoS₂ et l'aimantation de CoFe₂O₄ à température ambiante ont été combinées pour préparer le

photocatalyseur hautement ferrimagnétique récupérable et très efficace pour éliminer les résidus organiques tels que MO dans d'eaux usées sous la lumière visible.

2.2.4. Exemple 2 : Synthèse de $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Les nanoparticules de TiO_2 ont été fabriquées par la méthode de sol-gel modifiée in situ [119]. Le composite $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a été préparé par la méthode sol-gel. 0,1 g de CuFe_2O_4 synthétisées par la méthode de co-précipitation [120] a été dispersé dans 10 ml de méthanol qui a été suivi d'un mélange en utilisant l'agitation mécanique pendant 15 min. La solution d'isopropoxyde de titane (IV) (TTIP) a été obtenue en ajoutant 0,25 g de TTIP à l'eau désionisée et en mélangeant pendant 10 min. Ensuite, 1 ml d'eau désionisée a été ajouté sous agitation pendant 10 min. Le HNO_3 a été ajouté lentement pour ajuster le pH à 2. Le gel a été obtenu après 90 minutes d'agitation. L'échantillon a été lavé plusieurs fois avec l'eau désionisée / acétone pour éliminer toutes les particules libres de TiO_2 qui n'étaient pas attachées au CuFe_2O_4 , puis séché pendant 45 min et calciné à 500 °C dans un flux d'azote dans un four à tubes à fente horizontale pendant 2 h [121].

La dégradation de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) a été étudiée par le système $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{UV}/\text{PMS}$ (peroxymonosulfate). Une lampe UV-C au mercure basse pression 6W ($\lambda=254$ nm) a été utilisée comme source lumineuse pour les expériences photocatalytiques. Un réacteur cylindrique à quartz de 500 ml équipé d'une chemise d'eau en circulation a été utilisé pour les expériences cinétiques par lots. Les résultats de cette étude montrent que [121]:

- La capacité photocatalytique des TiO_2 a été améliorée après l'incorporation avec CuFe_2O_4 .
- Le rendement d'élimination du 2,4-D par l'application du $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{UV}/\text{PMS}$ a été de 94,9% après 1h.
- La cinétique de dégradation du 2,4-D a été décrite par réaction du premier ordre.
- L'augmentation du dosage de catalyseur (0,025 à 0,1 g/L) conduit à l'augmentation de rendements de dégradation du 2,4-D (85,9 à 97,2% respectivement pendant 1h).
- L'efficacité du système $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{UV}/\text{PMS}$ dépendait considérablement du dosage de PMS et son augmentation était favorable pour améliorer la dégradation du 2,4-D.
- Les oxydants à base de sulfate (PMS et persulfate (PS)) ont montré une meilleure performance de dégradation du 2,4-D par rapport à H_2O_2 , ce qui démontre que les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sont plus efficaces que radicaux OH^{\bullet} dans la dégradation des molécules de 2,4-D.

- Les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\text{O}_2^{\cdot-}$ ont joué un rôle plus important dans la dégradation efficace du 2,4-D pendant l'oxydation du $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{UV}/\text{PMS}$.

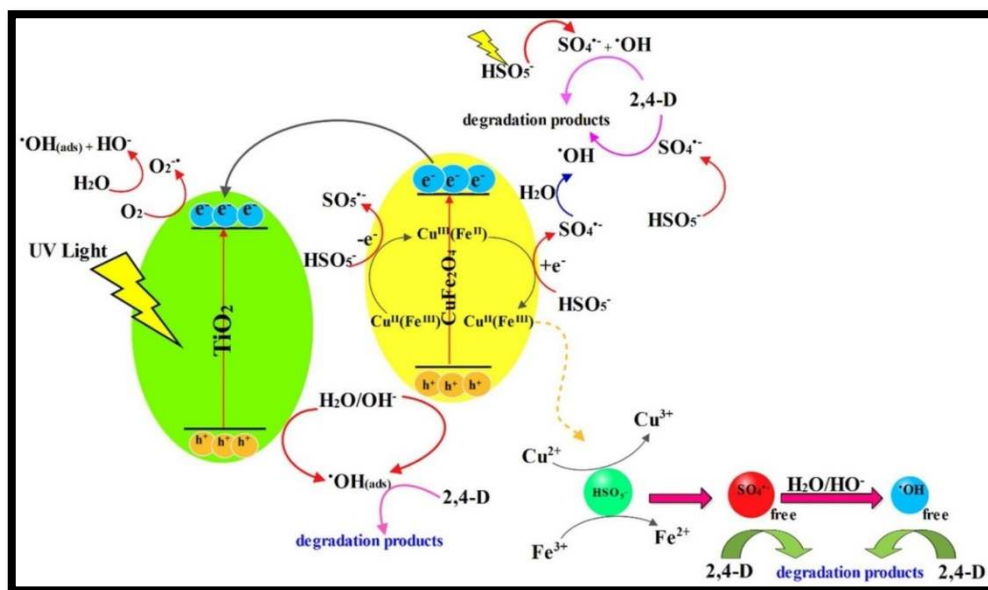


Figure III.8 : Schéma illustration des mécanismes de dégradation de polluant par le système $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{UV}/\text{PMS}$ [121].

Le système $\text{TiO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{UV}/\text{PMS}$ a une grande performance catalytique dans la dégradation oxydative des composés organiques. Il peut être désigné comme une méthode efficace, prometteuse pour le traitement des eaux usées à cause de la récupération simple et facile du catalyseur et d'une bonne activité catalytique.

2.3. Synthèse par voie Co-précipitation :

2.3.1. Définition et principe :

La Co-précipitation est la méthode la plus ancienne utilisée pour la préparation des oxydes mixtes [122]. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisations par effets d'ions communs. Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles, la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [123].

La synthèse de Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M'. M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition. Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées

progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis le produit obtenu est séché pour évaporé le solvant, ensuite broyé pour diminué la taille des grains de poudre. Finalement le précipité doit subir une calcination [124].

Il y'a deux types de Co-précipitation [125] :

- **Co-précipitation interne** : Les éléments précipitant se trouvent non seulement à la surface mais aussi dans les failles et le micro capillaire (adsorption interne) dont le mécanisme est le suivant : Les ions absorbés à la surface se trouvent séparées de la solution par suite de dépôt de nouvelles couches de précipité.
- **Co-précipitation isomorphe** : Dans ce type, les éléments Co-précipitants forment avec le précipité des cristaux mixtes ; c'est-à-dire des cristaux formés de deux ou plusieurs substances cristallisants sous la forme cristalline. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés isomorphes.

2.3.2. Exemple 1 [126] : Synthèse de nanocomposites à oxyde de graphène réduit en CoFe_2O_4 (CF-RGO)

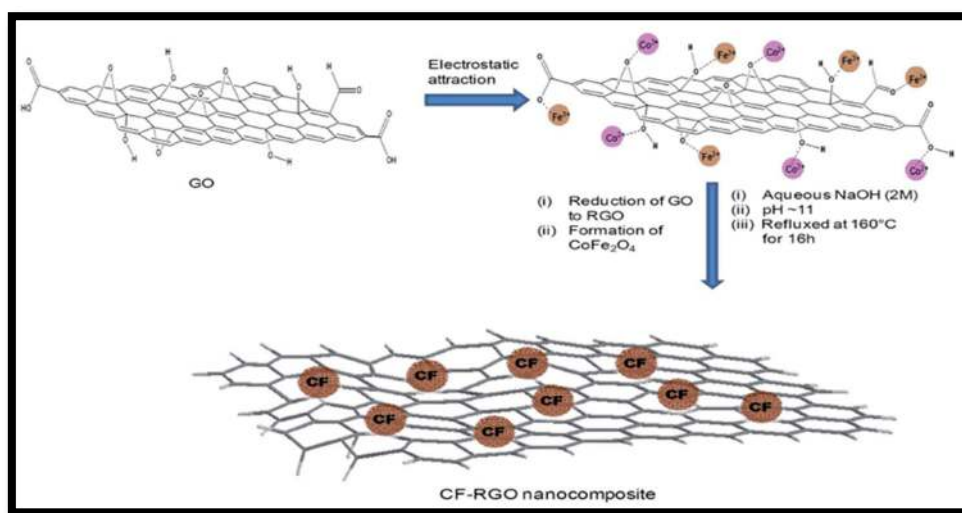


Figure III.9 : Formation de nanocomposites CF-RGO par la méthode de réduction de co-précipitation «in situ» [126].

Une quantité stœchiométrique de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été mélangée avec un mélange de PEG et H_2O dans une fiole à fond rond. Dans un bécher séparé, une quantité calculée d'oxyde de graphène a été bien dispersée dans l'eau désionisée à l'aide d'un

ultrasonicateur puis a été ajouté au premier mélange. Une solution aqueuse de NaOH (2 M) a été ajoutée goutte à goutte au mélange jusqu'à ce que le pH soit atteint ~ 11 . La température du mélange réactionnel a été élevée à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ et chauffée au reflux pendant 16 h. Après reflux, le mélange réactionnel a été laissé refroidir à température ambiante. Le solide de couleur noire ainsi formé a été séparé du mélange en appliquant un aimant en barre à l'extérieur. Ce solide a été lavé à l'eau déionisée plusieurs fois, jusqu'à ce que le pH du lavage devienne ~ 7 puis a été séché à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 10 h. Les nanoparticules de CoFe_2O_4 (CF) pures ont également été synthétisées par cette méthode.

L'activité photocatalytique des nanocomposites CF-RGO a été étudiée en vue de la dégradation de méthylorange (MO), bleu de méthylène (MB), la rhodamine B (RhB) et du mélange de colorants en présence de H_2O_2 sous irradiation à la lumière visible, générée par une lampe de 100 W. Les résultats de cette étude montrent que [126] :

- Aucune réaction de photocatalyse ne s'est produite en l'absence du catalyseur.
- Le nanocomposite CoFe_2O_4 -RGO avec H_2O_2 a montré une amélioration de l'action photocatalytique sous rayonnement de la lumière visible
- L'activité photocatalytique du CF-RGO a augmenté avec l'augmentation de la teneur en RGO dans les composites jusqu'à 25% en poids de RGO.
- Les temps nécessaires pour dégrader complètement MO pour le catalyseur ayant 5, 10, 15 et 25% en poids de RGO étaient respectivement de 270, 150, 120 et 60 minutes.
- L'augmentation de la teneur en RGO a provoqué une augmentation du temps d'achèvement de la réaction de photocatalyse.
- Le 75CF-25RGO a montré une efficacité catalytique élevée pour la dégradation du mélange de colorants.
- Les temps nécessaires pour dégrader complètement MB, MO, RhB par le catalyseur 75CF-25RGO étaient respectivement de 75 min, 60 min, 45 min.
- Le CF pure absorbait la lumière de $\sim 200\text{ nm}$ à 800 nm par contre les nanocomposites de RGO et CF (75CF-25RGO) absorbait dans la région proche UV ($300\text{-}400\text{ nm}$) et dans la région lumière visible ($400\text{-}800\text{ nm}$).
- Le nanocomposite CoFe_2O_4 -RGO a montré une hétérojonction schottky dans laquelle les électrons photoexcités dans la CB de CoFe_2O_4 ont été transférés vers CB de RGO.
- Le photocatalyseur nanocomposite CoFe_2O_4 -RGO a réduit la recombinaison de la séparation électron-trou et aide à la formation de OH^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$ radicaux.

- Le catalyseur peut être facilement séparé du mélange réactionnel après l'achèvement de la réaction en utilisant un aimant externe.
- L'activité du catalyseur a été trouvée presque identique après 5 cycles consécutifs.

Les nanocomposites CoFe_2O_4 -RGO synthétisés possèdent d'excellentes propriétés d'absorption des micro-ondes ainsi qu'une activité photocatalytique élevée vers la dégradation de divers colorants sous irradiation à la lumière visible. La nouveauté de cette technique réside dans sa simplicité, sa rentabilité et la capacité de production à grande échelle de nanocomposites CoFe_2O_4 -RGO.

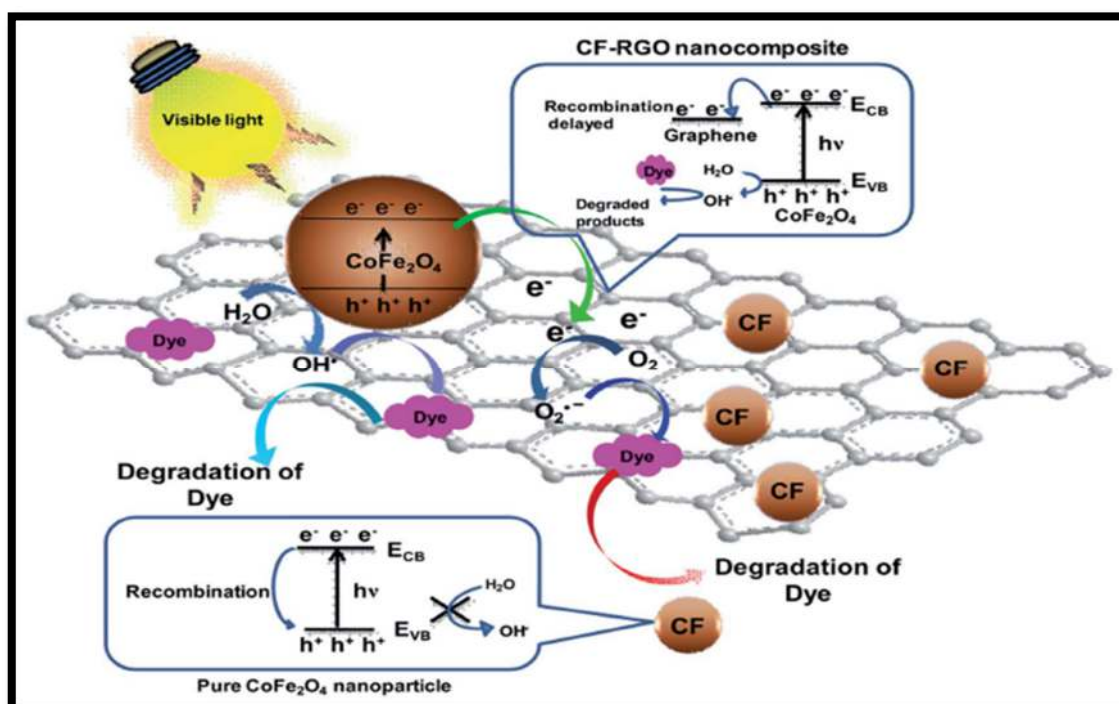


Figure III.10 : Schéma illustration du mécanisme de réaction photocatalyse des nanocomposites CF-RGO pour la dégradation du colorant synthétique [126].

2.3.3. Exemple 2 : photocatalyseur ternaire Ag/CNO/CFO

Les nanoparticules de CuFe_2O_4 (CFO) ont été synthétisées par la méthode co-précipitation [127]. 4 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 2 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été ajoutés dans 50 ml d'eau désionisée. La solution mélangée a ensuite été ajoutée dans 100 ml d'une solution d'acide citrique 0,3 M sous agitation magnétique vigoureuse pendant 2 h à température ambiante. Une certaine quantité de solution aqueuse de NaOH 2M a été ajoutée pour atteindre une valeur de pH de 9. Ensuite, la solution mélangée a été agitée à 80 °C pour évaporer le solvant jusqu'à ce qu'un gel visqueux se forme. Ce dernier a été lavé plusieurs fois avec d'eau désionisée, d'éthanol

et séché à 60 °C pendant 24 h. Le précurseur a été transféré dans un four à moufle et chauffé à 850 °C pendant 3 h. Après refroidissement, le solide foncé a été recueilli et broyé.

La poudre de CuNb_2O_6 (CNO) a été synthétisée par la méthode de réaction à l'état solide et le composite CNO/CFO avec une teneur optimale en CFO de 20% en poids par la méthode de calcination.

Le photocatalyseur ternaire Ag/CNO/CFO avec une teneur en Ag de 2% en poids a été préparé par un procédé de photodéposition facile. 0,4 g de puissance CNO/CFO a été dispersé dans 100 ml d'eau désionisée avec un traitement aux ultrasons pendant 30 min. 0,76 ml de solution d' AgNO_3 (0,1 M) a été ajouté à la solution résultante, suivi de 30 min de traitement aux ultrasons et d'agitation magnétique pendant 2 h dans l'obscurité. Ensuite, la suspension ci-dessus a été irradiée pendant 30 minutes avec une lampe Xénon de 500 W sous agitation. Les poudres ont été collectées et séchées à 60 °C pendant 12 h [128].

Le photocatalyseur binaire Ag/CNO avec une teneur en Ag de 2% en poids a été préparé par un processus similaire à celui d'Ag/CNO/CFO.

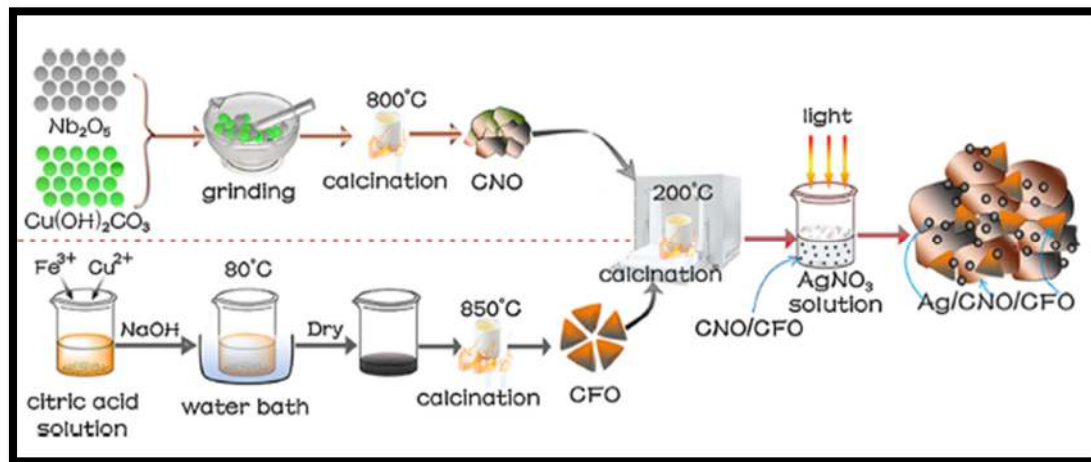


Figure III.11 : Schéma illustration du processus de synthèse Ag/CNO/CFO [128].

L'activité photocatalytique des photocatalyseurs synthétisés a été étudiée en vue de la dégradation du bleu de méthylène (MB) et d'imidaclopride sous irradiation à la lumière visible. Une lampe halogène de 1000 W (Philips) équipée d'un filtre de coupure 420 a été utilisée comme source lumineuse pour les expériences photocatalytiques. Les résultats de cette étude montrent que [128] :

- Le CNO pur présente la plus faible activité photocatalytique et la dégradation du MB n'a été réduite que d'environ 60% après 2 h.

- Le photocatalyseur ternaire Ag/CNO/CFO affiche la meilleure activité photocatalytique à cause d'effet de résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules Ag et l'effet synergétique de l'hétérojonction.
- La dégradation du MB par Ag/CNO/CFO atteint 96% après 2 h.
- Les performances de photodégradation de l'imidaclopride par les photocatalyseurs diminuent comme suit : Ag/CNO/CFO > CNO/CFO > Ag/CNO > CNO.
- Les processus de dégradation du MB et d'imidaclopride suivent une cinétique du premier ordre.
- Les performances de photodégradation du MB et de l'imidaclopride ne montrent aucune détérioration après quatre cycles.
- Les semi-conducteurs CNO et CFO sont de type p.
- Les principales espèces actives dans le processus photocatalytique sont $O_2^{\cdot-}$ et h^+ , tandis que le radical OH^{\cdot} y apporte une contribution mineure.

Le composite Ag/CNO/CFO possède une large zone d'absorption de la lumière visible et un faible taux de recombinaison des porteurs de charge photogénérés. Ce photocatalyseur est efficace et facilement séparé sous un champ magnétique externe.

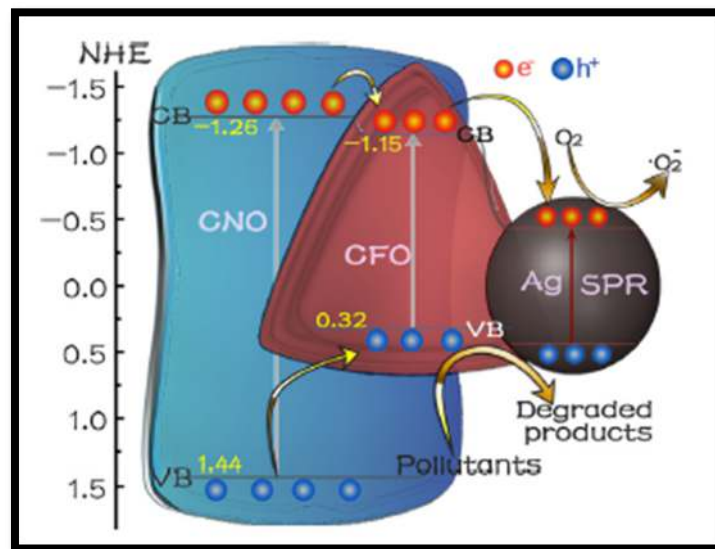


Figure III.12 : Schéma illustration du transfert de charge dans Ag/CNO/CFO sous irradiation à la lumière visible [128].

2.4.Synthèse par Combustion :

2.4.1. Définition :

La synthèse par combustion est une réaction qui se produit dans certains mélanges de poudres comprimés et portés à une température favorable au déclenchement d'une réaction chimique de synthèse entre les éléments en présence [129]. Cette méthode est efficace, simple et économique. Elle ne nécessite aucun acide ni base pour hydrolyser les sels correspondants et les étapes de lavage, filtration, séchage et calcination peuvent être supprimées, ce qui économise considérablement l'énergie et le temps. Cependant, les poudres synthétisées par cette méthode ont une morphologie en plaque ce qui défavorise le frittage de ces poudres [130].

Pour générer du feu, un oxydant, un carburant et la bonne température sont nécessaires. Ces trois éléments constituent un triangle de feu. Le feu peut être décrit comme une combustion incontrôlée, qui produit de la chaleur, de la lumière et des cendres [84].

Toutes les réactions de synthèse à haute température auto-propagées sont des réactions d'oxydoréduction. Le terme combustion recouvre les réactions enflammées (phase gazeuse), ou de lente combustion (gaz ou phase solide) ainsi que les réactions explosives. Il peut s'agir d'une combustion linéaire ou d'une combustion en volume [131].

- En combustion linéaire : la surface de combustion recule de haut en bas en couches.
- En combustion volumique : tout le mélange réactionnel s'enflamme pour déclencher la flamme.

Dans la littérature il existe plusieurs types de carburants comme l'urée, la glycine, carbohydrazide, l'acide oxalique et maleic hydrazide. Certains de ces carburants se sont avérés spécifiques à une classe particulière d'oxydes [132]. La spécificité du carburant semble être dictée par la formation du complexe métal-ligand, la thermodynamique de la réaction ainsi que la stabilité thermique de l'oxyde formé.

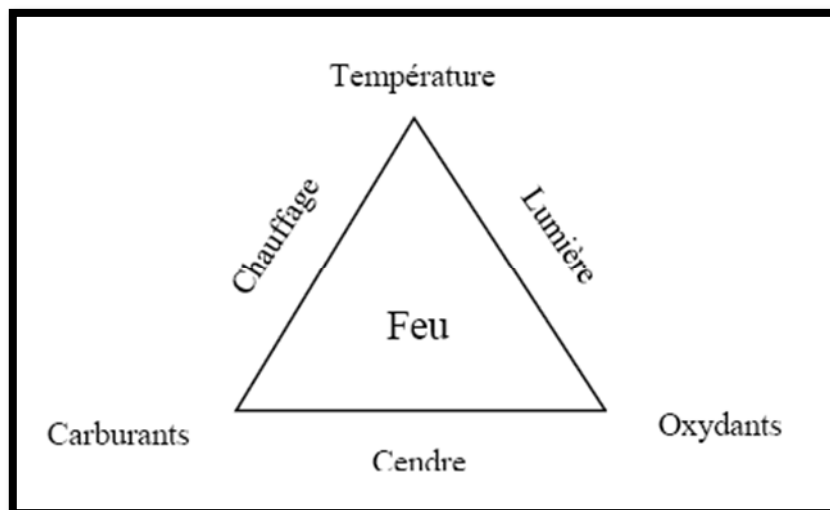


Figure III.13 : Triangle du feu de la méthode de combustion [130].

2.4.2. Exemple : Synthèse de ZnO/ZF/NG et ZnO/CF/NG :

Les nanoparticules CoFe_2O_4 (CF) ont été synthétisées par la méthode auto-combustion. 1,4 g de nitrate de cobalt et 4,04 g de nitrate de fer ont été dissous dans 100 ml d'eau désionisée avec des rapports stoechiométriques de 1:2 ($[\text{Co}]:[\text{Fe}]$). Ensuite, 0,032 g/ml de solution d'acide citrique ont été ajoutés au mélange aqueux ci-dessus sous agitation magnétique constante. Le rapport molaire du nitrate de cobalt à l'acide citrique a été fixé à 1:1 pour atteindre le processus de combustion complet. La solution aqueuse mélangée a été ajustée à $\text{pH} = 7$ en utilisant l'ammoniac. La solution ci-dessus a été chauffée pour être convertie en xérogel. Après le processus de chauffage du gel mort, une poudre s'est formée. Enfin, la poudre de précurseur brûlée a été placée dans un creuset en alumine et calcinée à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h [85].

Le nitrate de zinc (4,90 g) et le nitrate de fer (13,4 g) ont été dissous dans 50 ml d'eau distillée. La solution ci-dessus a été versée dans une solution aqueuse de 4,2 g de NaOH dans 70 ml d'eau distillée et 3 ml d'éthylène diamine. Par la suite, pour obtenir une chélation complète, cette solution mixte a été chauffée à $90\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h. Enfin, la poudre formée a été placée dans un creuset en alumine et calcinée à $600\text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant 1 h [85] pour former ZnFe_2O_4 (ZF).

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont été préparées par la méthode de précipitation directe et le graphène dopé à l'azote (GN) a été synthétisé en utilisant l'oxyde de graphite (GO) comme matière première et l'urée comme agent dopant réducteur dans le processus hydrothermal. Pour la synthèse des nanocomposites ZnO/ZF/NG et ZnO/CF/NG : 0,5 g de CF/ZF et 8,37 g de ZnCl_2 ont été dispersés dans 50 ml de PEG (polyéthylène glycol, MW-400

g/mol), suivi par 20 min d'ultrasons. Les nanoparticules bien dispersées de CF/ZF et ZnCl_2 dans une solution de PEG ont été obtenues en raison d'ultrasons. La solution obtenue a été versée dans un récipient recouvert de téflon qui avait été préchauffé à 150 °C et maintenu dans un four. Dans un autre bécher, 0,5 g de NG a été dispersé dans 20 ml d'éthanol absolu puis soniqué pendant 45 min. Ensuite, les deux solutions ci-dessus ont été mélangées, suivies d'une addition goutte à goutte de NH_4OH avec une agitation continue de 6 h. Le pH de la solution a été maintenu à 10 en utilisant une solution de NaOH (6 M) suivie par l'addition de 1 g d'urée. Après cela, la centrifugation du mélange réactionnel a été effectuée pendant 15 min à 14000 tr/min à température ambiante. Le liquide surnageant a été décanté des précipités résultants. Les précipités résultants ont été lavés à plusieurs reprises avec l'eau désionisée et enfin avec l'éthanol. La calcination des précipités résultants a été effectuée sur un creuset en alumine à 500 °C pendant 2 h dans un four à moufle tubulaire sur mesure pour faciliter le développement d'une nanostructure unidimensionnelle $\text{ZnO}/\text{CF}/\text{NG}$ ou $\text{ZnO}/\text{ZF}/\text{NG}$ [85].

L'activité photocatalytique des $\text{ZnO}/\text{ZF}/\text{NG}$ et $\text{ZnO}/\text{CF}/\text{NG}$ a été étudiée en vue de la dégradation du Méthylorange (MO) et du vert de malachite (MG) sous irradiation à la lumière visible. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur photocatalytique exploitant une lampe LED 10 W ($400 \text{ nm} < \text{longueur d'onde} < 700 \text{ nm}$) comme source de lumière visible. Toutes les expériences de dégradation ont été réalisées dans des conditions atmosphériques avec une vitesse d'agitation constante de 250 tr/min. Les résultats de cette étude montrent que [85] :

- Aucune dégradation en l'absence des photocatalyseurs.
- Les photocatalyseurs $\text{ZnO}/\text{ZF}/\text{NG}$ et $\text{ZnO}/\text{CF}/\text{NG}$ montrent une activité significative pour la photodégradation des colorants MO et MG.
- L'efficacité d'élimination de MO pour 140 min avait l'ordre suivant : $\text{ZnO}/\text{CF}/\text{NG}$ (99%) > $\text{ZnO}/\text{ZF}/\text{NG}$ (94%) > CF (52%) > ZnO (50%) > ZF (49%) > NG (30%).
- L'efficacité d'élimination de MG pour 140 min avait l'ordre suivant : $\text{ZnO}/\text{CF}/\text{NG}$ (98%) > $\text{ZnO}/\text{ZF}/\text{NG}$ (92%) > CF (50%) > ZnO (49%) > ZF (48%) > NG (30%).
- Les $\text{ZnO}/\text{ZF}/\text{NG}$, $\text{ZnO}/\text{CF}/\text{NG}$ et NG avaient une capacité d'adsorption significative pour l'élimination de MG et MO tandis que ZnO, CF et ZF avaient une efficacité d'élimination inférieure à 10%.
- L'intégration de NG avec ZnO/ZF et ZnO/CF entraîne une amélioration significative de la capacité d'adsorption des photocatalyseurs.

- L'adsorption de MG était maximale à pH = 7, tandis que pendant l'adsorption de MO, le taux d'élimination était plus élevé à pH = 4.
- Le nanocomposite ZnO/ZF/NG possédait une hétérojonction simple de type II, tandis que le nanocomposite ZnO/CF/NG suivait le schéma z.
- Le ZnO/ZF/NG a présenté un comportement superparamagnétique et a été isolé de la solution réactionnelle en 20 s à l'aide d'un champ magnétique externe.
- Le ZnO/CF/NG a été isolé magnétiquement de la phase de solution en 2 min sous champ magnétique externe.
- Les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et les trous (h^+) sont les principales espèces réactives responsables de la dégradation des colorants.
- Les expériences de recyclage des photocatalyseurs ZnO/ZF/NG et ZnO/CF/NG ont révélé une diminution négligeable de la capacité de photodégradation après 10 cycles successifs.

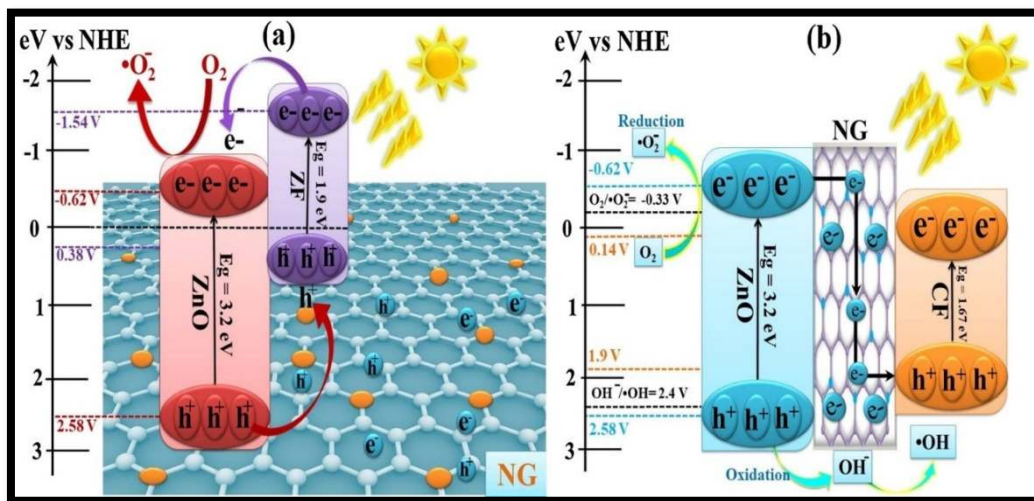


Figure III.14 : Schéma illustration de la dégradation photocatalytique des polluants à l'aide de (a) les nanocomposites ZnO/ZF/NG et (b) les nanocomposites ZnO/CF/NG [85].

2.5. Synthèse par voie hydrothermale :

2.5.1. Définition :

La voie de synthèse est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes [133]. La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise des réactions en phase unique ou hétérogène dans des milieux aqueux à température variable (entre 80 et 800 °C) et pression (100 kPa) pour cristalliser des céramiques directement à partir d'une solution. Cette méthode offre de

nombreux avantages par rapport aux autres voies de synthèse des poudres céramiques [134]. Les poudres synthétisées par cette méthode sont des poudres cristallisées. Ainsi, contrairement à la précipitation en solution normale, l'étape de calcination n'est pas nécessaire. Les poudres ont également une taille de particules très fine (10-100 nm), une distribution granulométrique étroite de particules monocristallines, une grande pureté et une bonne homogénéité chimique. Cependant, l'application de la précipitation hydrothermale pour la synthèse de poudres de céramique transparentes n'a toujours pas été très appréciée [135]. Les poudres préparées par le procédé hydrothermal ont tendance à présenter une face cristalline polyédrique régulière [136].

2.5.2. Exemple 1 : Synthèse de nanoparticules CoFe_2O_4 et nanocomposites chitosane/ CoFe_2O_4 (CS/CF) :

Les nanoparticules de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) ont été préparées par la méthode hydrothermale. Les solutions $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,381 g dans 15 ml de H_2O , 0,01 mole) et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,4058 g dans 15 ml de H_2O , 0,02 mole) ont été mélangées et agitées à l'aide d'un agitateur magnétique. Ensuite, 15 ml de NaOH (3,2 g dans 15 ml de H_2O , 0,08 mol) et 15 ml d'eau désionisée ont été ajoutés goutte à goutte à la solution de suspension mélangée et agités pendant une demi-heure à 80 °C. La solution (brun foncé) (volume total final = 60 ml) a été transférée dans un autoclave et maintenue à 180 °C pendant 10 h pour obtenir un précipité noir. Ce dernier a été lavé avec d'eau pour éliminer complètement l'excès de NaOH et d'autres électrolytes. Les CoFe_2O_4 ont été obtenus après le frittage à 200 °C pendant 4 h [137].

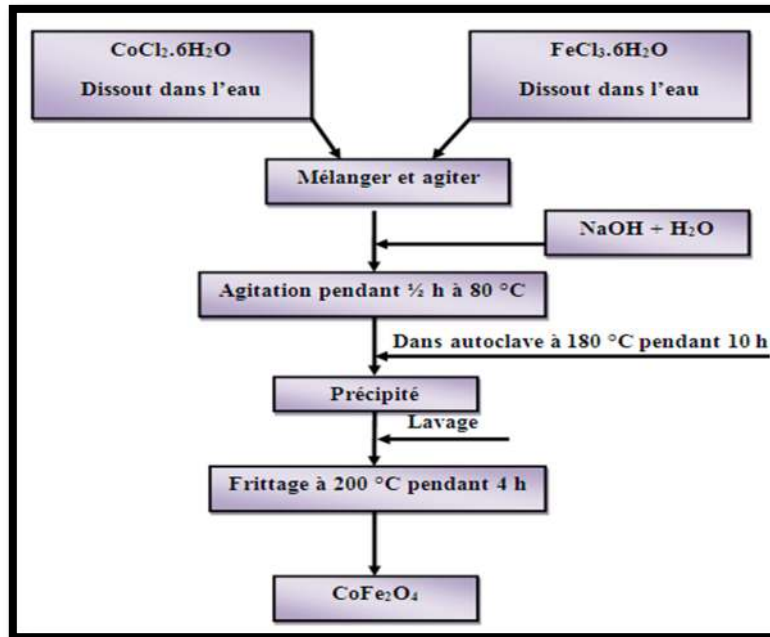


Figure III.15 : Organigramme de la synthèse hydrothermal de CoFe_2O_4 [137].

Les nanocomposites (CS/CF) ont été préparé par la technique de réticulation par rayonnement.

L'activité photocatalytique des nanocomposites chitosane/ CoFe_2O_4 (CS/CF) a été étudiée en vue de la dégradation du 2-chlorophénol (2-CP) sous la lumière solaire. Les résultats de cette étude montrent que [137] :

- La présence de CF améliore efficacement l'activité photocatalytique.
- L'efficacité de dégradation du 2-CP a diminuée lorsque la concentration initiale de 2-CP a augmenté.
- Le taux de dégradation du 2-CP correspond à une cinétique de pseudo-premier ordre pour des concentrations initiales de 2-CP entre 25 et 100 mg/l, à 30 °C.
- La cinétique de dégradation correspond bien à la loi de vitesse de Langmuir-Hinshelwood.
- Une efficacité photocatalytique élevée a été observée avec un pH moyen de 10.
- Après utilisation répétée du catalyseur (5 fois), le taux de dégradation était toujours supérieur à 80%.
- Le photocatalyseur a été très stable et ne perdait pas son activité catalytique.
- L'ajout de CF nanoparticules magnétiques permet au nanocomposite d'être séparé de l'eau par un champ magnétique externe.

- Les nanocomposites CS/CF pourraient servir de photocatalyseurs pratiques, efficaces et recyclables pour la dégradation du 2-CP des eaux usées.

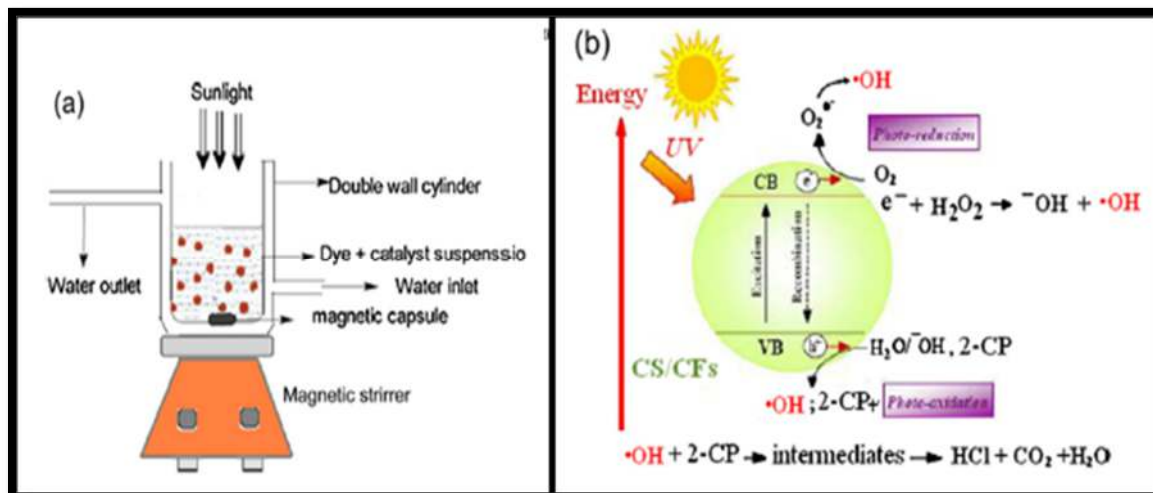


Figure III.16 : (a) Diagramme schématique de la configuration expérimentale pour l'adsorption et le processus photocatalytique. (b) Mécanisme de photodégradation du 2-CP par un photocatalyseur CS/CF sous la lumière du soleil [137].

2.5.3. Exemple 2 [138] : Synthèse de nanocomposites CoFe₂O₄/graphène :

Les nanocomposites CoFe₂O₄/graphène ont été synthétisés par la méthode hydrothermale. Une certaine quantité d'oxyde de graphène (préparée à partir de poudre de graphite naturel par la méthode de Hummer modifiée) a été dispersée dans 50 ml d'eau distillée et traitée aux ultrasons pendant 2 h. En même temps, 4,0 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O (10 mmol) et 1,5 g de Co(NO₃)₂·6H₂O (5 mmol) ont été dissous dans 20 ml d'eau distillée.

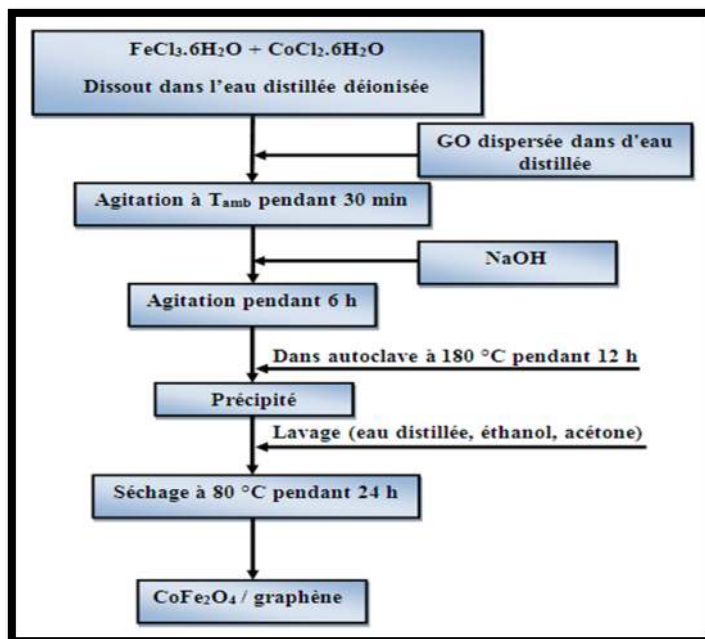


Figure III.17 : Organigramme de la synthèse hydrothermal de CoFe_2O_4 /graphène [138].

La solution résultante du mélange est agitée à température ambiante pendant 30 min. La solution de NaOH (1 M) est ajoutée goutte à goutte pour ajuster le pH de la solution à $\sim 10,0$ à $11,0$. Après avoir agité pendant 6 h supplémentaires, le mélange a été placé dans un autoclave recouvert de téflon et maintenu à 180 °C pendant 12 h pour obtenir le précipité. Ce dernier a été lavé avec de l'eau distillée, de l'éthanol et de l'acétone, respectivement puis séché à 80 °C pendant 24 h [138].

L'activité photocatalytique des nanocomposites CoFe_2O_4 /graphène a été étudiée en vue de la dégradation du bleu de méthylène (MB) sous la lumière visible. Une lampe halogène au tungstène d'une puissance de 500 W a été utilisée et un bécher en quartz thermostaté comme récipient de réaction. Les résultats de cette étude montrent que :

- La dégradation de MB par le CoFe_2O_4 était de 34% pendant 2 h.
- Les nanocomposites CoFe_2O_4 /graphène avaient une efficacité de dégradation beaucoup plus élevée par rapport au CoFe_2O_4 pur.
- Le graphène joue le rôle de porteur de charge ce qui a augmenté l'efficacité photocatalytique de CoFe_2O_4 .
- Une dégradation totale de MB est obtenue par CoFe_2O_4 /graphène à 10% en poids pendant 1 h.
- Le MB a été complètement dégradé par CoFe_2O_4 /graphène à 5% et 20% en poids pendant 2 h mais ce temps augmente à 3 h pour 40% en poids.

- La valeur de la bande interdite était 1,10 eV pour CoFe_2O_4 pur et 1,06 eV pour le nanocomposite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{graphène}$ à 10% en poids.
- Les trous dans VB de CoFe_2O_4 aident à la formation de radicaux OH^\cdot ce qui améliore l'efficacité photocatalytique.
- Les nanocomposites $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{graphène}$ peuvent être facilement séparés de la solution après la réaction par un aimant.

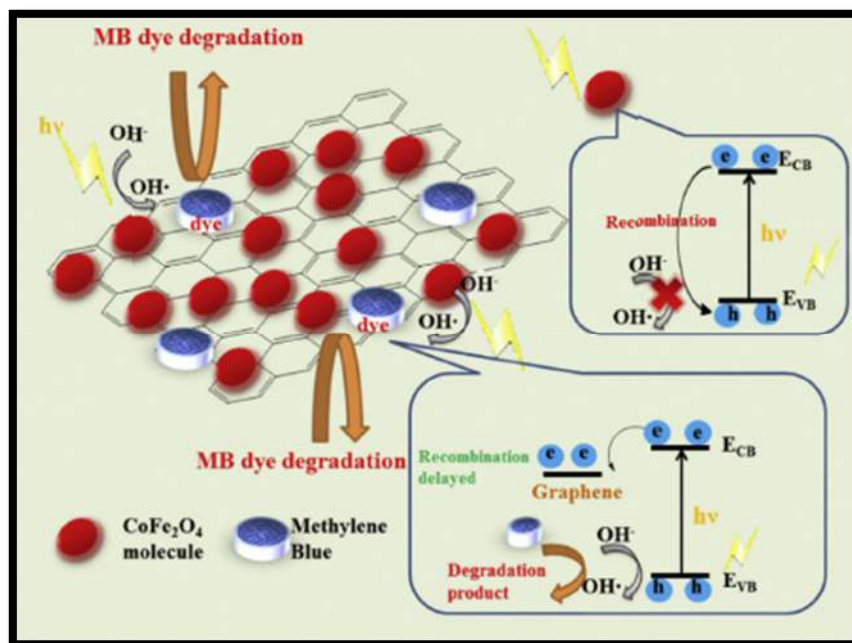


Figure III.18 : Illustration schématique du mécanisme de réaction pour la dégradation photocatalytique de MB [138].

Les nanocomposites $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{graphène}$ pouvaient être utilisés plusieurs fois sans perdre d'activité catalytique, ce qui indique que les nanocomposites avaient une stabilité photocatalytique élevée.

2.6. Synthèse par voie solvothermal :

2.6.1. Définition :

Le terme solvothermal est utilisé pour décrire une chimie hétérogène qui aura lieu dans des conditions de pression supérieure à une atmosphère et une température supérieure à la température ambiante, quel que soit le solvant utilisé [139]. Cette méthode de synthèse est similaire à celle hydrothermale hormis que la synthèse solvothermal utilise un solvant non aqueux et la synthèse hydrothermale utilise un solvant aqueux (eau). Les réactions solvothermales peuvent être définies comme des réactions où des transformations de

précurseurs se déroulent dans un système clos ou en flux continu, en présence d'un solvant au-delà de sa propre température d'ébullition [140].

Ce procédé peut être réparti en deux domaines différents en fonction des températures et des pressions mises en jeu [139] :

- ✓ Le procédé solvothermal classique ou sous-critique : correspond à des réactions réalisées à des températures supérieures au point d'ébullition du solvant mais inférieures à sa température critique et dans un domaine de pression inférieur à la pression critique du solvant.
- ✓ La voie solvothermal supercritique : correspond à des réactions réalisées à des pressions et températures supérieures aux valeurs de pression et de température critique du solvant.

2.6.2. Exemple 1 [141] : Synthèse de composites Ag/AgBr/CoFe₂O₄

Pour la synthèse des composites Ag/AgBr/CoFe₂O₄: 100 ml d'éthylène glycol (EG) et 100 ml d'eau désionisée ont été mélangés ensemble pour former une solution homogène. Les nanoparticules CoFe₂O₄ préparées par la méthode sol-gel ont été dispersées dans 30 ml de cette solution sous agitation mécanique. Une certaine quantité d'AgNO₃ a été ajoutée sous agitation pendant 30 min. Puis, une solution de NaBr a été ajoutée goutte à goutte avec une agitation supplémentaire à 15 °C pendant 1h. Les suspensions obtenues ont été transférées dans plusieurs autoclaves en acier inoxydable recouverts de téflon de 25 ml et maintenues à 140 °C pendant 20 h. Après refroidissement, les photocatalyseurs ont été collectés et lavés avec l'eau distillée et l'éthanol puis séchés à 60 °C pendant une nuit. Le contenu ajouté de CoFe₂O₄ dans Ag/AgBr/CoFe₂O₄ a été ajusté en contrôlant simplement le rapport de poids de CoFe₂O₄ à AgNO₃. Les produits finaux ont été nommés 10% AgBr/CoFe₂O₄, 15% Ag/AgBr/CoFe₂O₄ et 20% Ag/AgBr/CoFe₂O₄ composite [141].

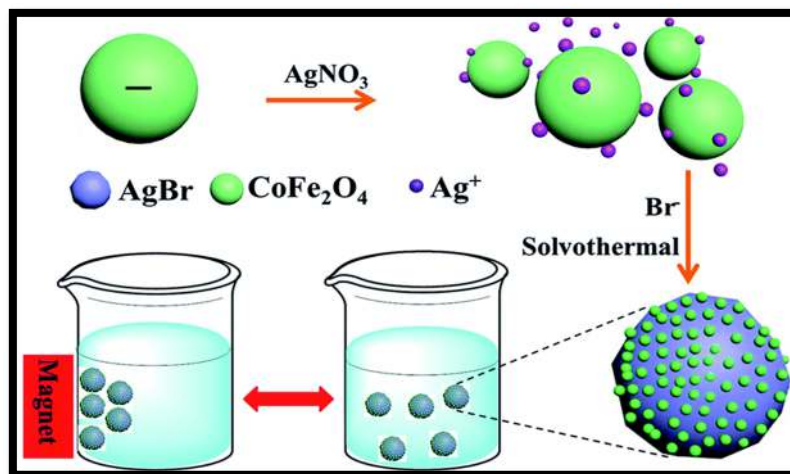


Figure III.19 : Schéma illustration du traitement synthétique des composites Ag/AgBr/CoFe₂O₄ [141].

L'activité photocatalytique des composites Ag/AgBr/CoFe₂O₄ a été étudiée en vue de la dégradation de composés phénoliques : bisphénol A (BPA) et 4-chlorophénol (4-CP) en solution aqueuse sous irradiation de la lumière visible. Une lampe au xénon de 300 W ($\lambda > 420$ nm) a été utilisée comme source lumineuse. Les résultats de cette étude montrent que [141] :

- Le taux de dégradation du BPA en présence de : composites Ag/AgBr, 10% Ag/AgBr/CoFe₂O₄, 15% Ag/AgBr/CoFe₂O₄ et 20% Ag/AgBr/CoFe₂O₄ est de 40,2%, 59,2%, 73,9% et 66,7% après 2 h, respectivement.
- L'activité photocatalytique d'Ag/AgBr a été largement améliorée en introduisant des nanoparticules de CoFe₂O₄.
- Le composite 15% Ag/AgBr/CoFe₂O₄ présente la meilleure performance photocatalytique.
- La photolyse de 4-CP est négligeable.
- La photodégradation du 4-CP en présence d'Ag/AgBr et de 15% Ag/AgBr/CoFe₂O₄ est de 30,5% et 83,6% après 140 min, respectivement.
- L'efficacité de photodégradation a été augmentée en raison de la formation de O₂^{•-}, OH[•] et la réduction du phénomène de recombinaison électron-trou.
- Ag a joué le rôle du médiateur de transfert d'électrons dans Ag/AgBr/CoFe₂O₄, ce qui à améliorer l'efficacité photocatalytique.
- Les propriétés magnétiques des composites Ag/AgBr/CoFe₂O₄ facilitent leur séparation de l'eau par un champ magnétique externe.

L'hétérostructure Ag/AgBr/CoFe₂O₄ présente un grand avantage pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques, la désinfection rapide de l'eau et la récupération magnétique facile.

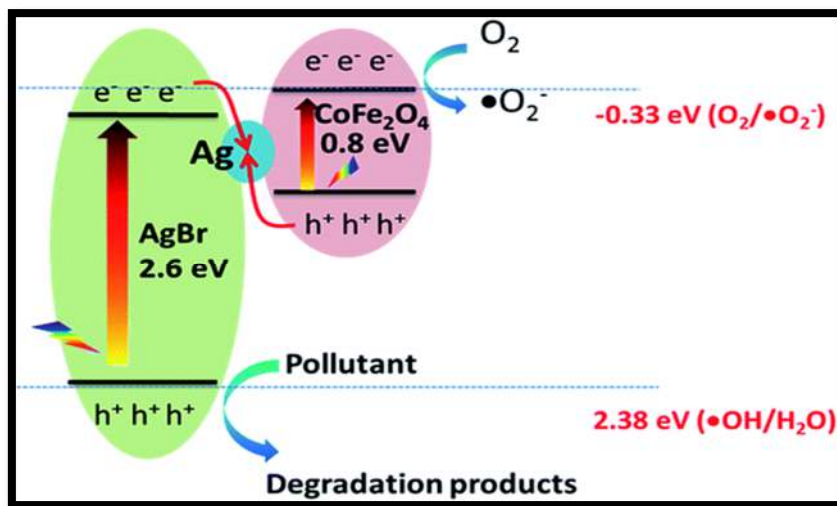


Figure III.20 : Schéma illustration du processus photocatalytique pour le composite Ag/AgBr/CoFe₂O₄ [141].

2.6.3. Exemple 2 : Synthèse de nanoparticules ZnFe₂O₄/TiO₂

0,5 mmol d'acide oléique (C₁₈H₃₄O₂) et 0,5 mmol d'oléylamine (C₁₈H₃₇N) ont été dissoutes dans le mélange contenant 10 ml de 1-pentanol (C₅H₁₂O) et 2 ml de solution de NaOH (5 M) [142]. Le nitrate de fer (Fe(NO₃)₃·9H₂O) et le nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂·6H₂O) dans un rapport molaire de 2:1 ont été dissous dans de l'eau bi-distillée (18,3 MΩ cm) puis versés dans la solution ci-dessus sous mélange vigoureux pendant 1 h. Ensuite, le mélange a été chauffé à 180 °C pendant 16 h et refroidi à température ambiante. Les nanoparticules de ZnFe₂O₄ ont été récoltées magnétiquement et lavées avec un mélange n-hexane/éthanol (3/1, v/v) puis séchées dans une étuve à vide à 60 °C pendant 6 h.

Le nanocomposite ZnFe₂O₄-TiO₂ a été synthétisé en mélangeant 80 mg de TiO₂ avec 1% en poids (0,808 mg) de ZnFe₂O₄ dans 20 ml d'octanol (C₈H₁₈O) puis dispersés dans un bain à ultrasons pendant 1 h. Ensuite, le mélange a été chauffé et reflux à 140 °C pendant 2 h dans des conditions d'agitation vigoureuses pour améliorer la fixation de ZnFe₂O₄ sur la surface des nanoparticules de TiO₂ pour former une hétérojonction ZnFe₂O₄-TiO₂. Après refroidissement à température ambiante, les produits ont été récoltés par centrifugation et lavés plusieurs fois avec le mélange n-hexane/éthanol. Les poudres purifiées ont été séchées dans une étuve à vide à 60 °C pendant 6 h et stockées dans un dessiccateur pour une utilisation ultérieure [143].

L'activité photocatalytique des nanocomposites $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ a été étudiée en vue de la dégradation du bisphénol A (BPA) sous irradiation de différentes sources lumineuses. Elle a été examinée dans un réacteur en quartz entouré de huit lampes à lumière visible de 8 W ($\lambda = 465 \pm 40$ nm) ou des lampes à lumière UV à 365 nm. Pour les expériences de lumière solaire, un simulateur solaire Oriol classe A (modèle n° 91160A) équipé d'un filtre AM 1.5G (modèle n° 81088A) et une lampe au xénon de 300 W (modèle n° 6258) ont été utilisées comme source lumineuse. Les résultats de cette étude montrent que [143] :

- La quantité optimale de ZnFe_2O_4 est de 1% en poids.
- Les expériences montrent que le ZnFe_2O_4 a une faible activité photocatalytique vis-à-vis la dégradation du BPA en présence de différentes sources de lumière.
- Les rendements de photodégradation du BPA par des nanoparticules de ST01 TiO_2 pures se situent entre 30 et 46% et suivent l'ordre : lumière UV > lumière solaire > lumière visible.
- L'efficacité d'élimination du BPA par P25 TiO_2 est de 93%, 62% et 30% lorsqu'il est irradié avec une lumière UV à 365 nm, un simulateur solaire et une lumière visible à 465 nm, respectivement.
- L'efficacité de dégradation photocatalytique et le taux de BPA par $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ sous l'irradiation de différentes sources lumineuses suivent l'ordre : lumière visible > simulateur solaire > lumière UV.
- Une photodégradation presque complète du BPA par $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ est observée lorsque le simulateur solaire est utilisé comme source de lumière.
- Une efficacité de dégradation presque complète du BPA par $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ est observée après 20 min d'irradiation à la lumière visible.
- L'efficacité de photodégradation et le taux de BPA diminuent avec l'augmentation de concentrations initiales de BPA de 5 à 40 mg L⁻¹.
- Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood peut être utilisé pour décrire la dégradation du BPA par $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$.
- Les nanocomposites $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ présentent un excellent recyclage et réutilisabilité et peuvent conserver leur activité photocatalytique stable pour la photodégradation du BPA pendant au moins 10 cycles de réaction.
- Les semi-conducteurs ZnFe_2O_4 et TiO_2 sont de type p et n, respectivement.

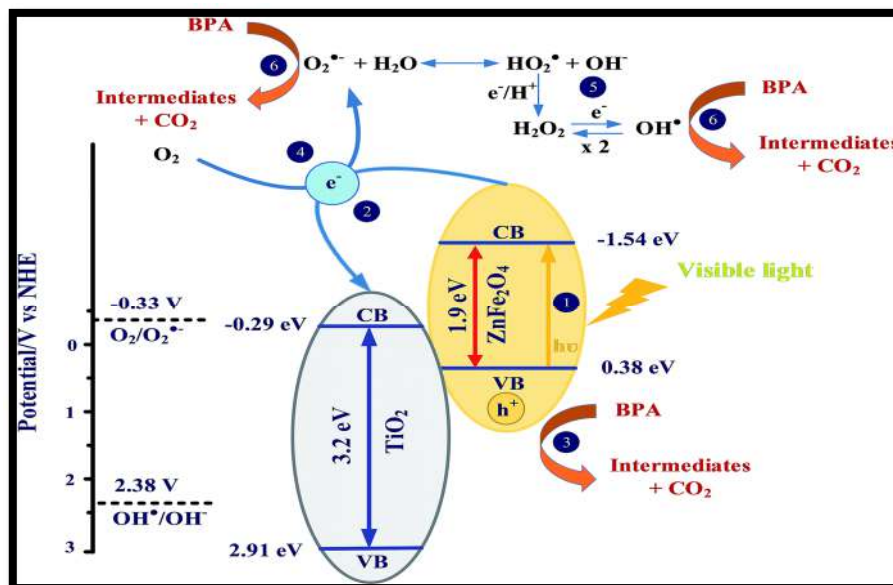


Figure III.21 : Schéma illustration de la photodégradation entraînée par la lumière visible du BPA par les photocatalyseurs ZnFe₂O₄-TiO₂ sous irradiation à la lumière visible [143].

2.7. Synthèse par voie microémulsion :

2.7.1. Définition :

La méthode de microémulsion est l'une des techniques récentes et idéales pour la préparation de nanoparticules inorganiques [144]. Cette technique permet de contrôler les propriétés des particules telles que les mécanismes de contrôle de la taille, la géométrie, la morphologie, l'homogénéité et la surface [145].

Les microémulsions sont des mélanges monophasiques contenant au moins d'eau, d'huile et un tensioactif [146]. Ils sont optiquement isotropes et thermodynamiquement stables. Ces microémulsions sont d'aspect laiteux ou trouble du fait que les tailles de gouttelettes varient de 0,1 à 1 micron. Si le tensioactif est hydrophile, l'huile sera émulsionnée en gouttelettes tout au long d'une phase aqueuse continue. Le contraire est vrai pour les tensioactifs plus lipophiles. L'eau sera émulsionnée en gouttelettes qui sont dispersées dans une phase huileuse continue dans ce cas.

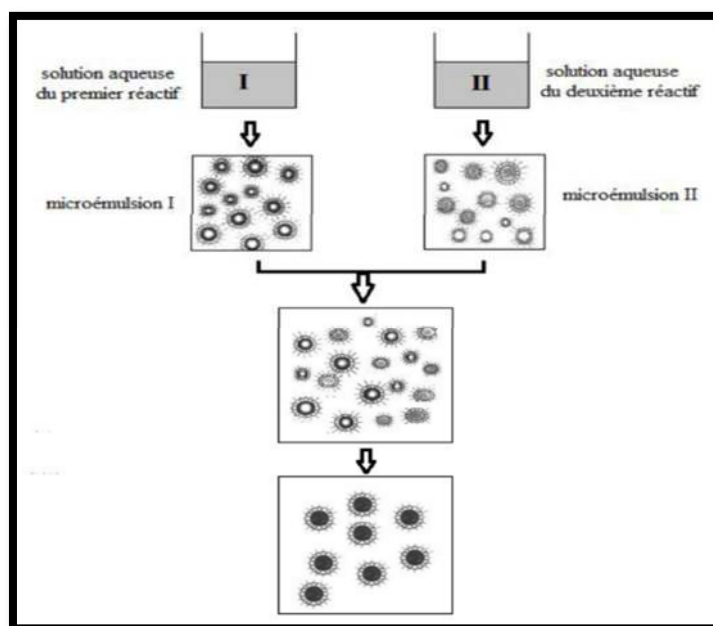


Figure III.22 : Principales étapes d'une synthèse par voie microémulsion [146].

2.7.2. Exemple [147-150] : Synthèse de nanoparticules de ferrite de cuivre dopées au cobalt-MWCNTs (Les nanotubes de carbone multi-parois)

Deux systèmes de microémulsion ont été préparés en utilisant de l'eau, dodécylsulfate de sodium (SDS), l'hexane et 1-butanol (89,82 : 3,03 : 1,637 : 5,568, p/p) dans un rapport pondéral approprié [147]. Ces deux systèmes de microémulsion ont été agités pendant 15 min jusqu'à l'obtention d'une solution transparente ce qui confirme la formation d'une émulsion stable. Le chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%), le chlorure de cuivre tétrahydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%) et le chlorure ferrique (FeCl_3 , 99,5%) en proportion stœchiométrique ont été dissous dans le système de microémulsion avec 20 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH (5 M), 98%) comme agent précipitant. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Un précipité de couleur brune est formé, ce qui indique la formation d'hydroxyde métallique. Ce précipité est filtré et lavé en utilisant l'eau distillée et l'éthanol. Les échantillons obtenus ont été séchés à l'air puis maintenus dans un four à moufle à 400 °C pendant 5 h pour le recuit afin de former des nanoparticules de ferrite stables.

Les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) ont été préparés en utilisant la méthode de décharge à l'arc [148]. Le carbone amorphe a été éliminé en maintenant l'échantillon séché dans le four à une température de 400 °C pendant 30 min avec une vitesse de rampe de 10 °C min⁻¹. Les nanotubes de carbone (NTC) ont été davantage purifiés et fonctionnalisés par reflux dans l'acide nitrique 8 M. En outre, 200 mg de NTC fonctionnalisés ont été dispersés dans le système

de microémulsion 1 avec la solution de sel métallique. Le NaOH 5 M (40 ml) a été dissous dans le système de microémulsion 2. Ces deux systèmes ont été mélangés et agités magnétiquement pendant 1 h à température ambiante. Les précipités d'hydroxyde métallique attachés à la surface des NTC ont été lavés avec d'eau distillée, d'éthanol et filtrés en utilisant une membrane filtrante de 0,22 micron. Ainsi, les échantillons obtenus ont été séchés à l'air pendant une nuit puis recuits à 400 °C pendant 5 h [149].

Les activités photocatalytiques de ferrite de cuivre dopée au cobalt et de leurs nanocomposites correspondants ont été étudiées en vue de la dégradation de la rhodamine B (RhB) en présence de H₂O₂ sous irradiation de la lumière visible. Les résultats de cette étude montrent que [150] :

- Les nanoparticules de ferrite absorbent la lumière visible dans la plage de 825 à 1050 nm et les nanocomposites ferrite-CNT absorbent la lumière visible dans la région de 680-995 nm.
- La bande interdite de nanoparticules CuFe₂O₄ est de 1,4 eV et après le dopage avec l'ion cobalt, la bande interdite est réduite (1,2 eV).
- Les valeurs de la bande interdite pour les nanoparticules de Co_xCu_{1-x}Fe₂O₄ étaient de 1,4, 1,44, 1,37, 1,29 et 1,2 eV pour x = 0,0, 0,2, 0,6, 0,8 et 1,0, respectivement.
- Les valeurs de la bande interdite pour ferrite de cuivre dopées au cobalt-CNT avec x = 0,2, 0,6, 0,8 et 1,0 étaient à environ 1,76, 1,70, 1,42 et 1,25 eV, respectivement.
- Ferrite de cuivre dégradait complètement le colorant RhB en 120 min.
- L'ajout d'ion cobalt au réseau de la ferrite de cuivre augmente lentement la vitesse de dégradation de x = 0,0 à 0,8.
- Le composé Co_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄ présente la vitesse de dégradation la plus élevée pour éliminer le colorant RhB en 100 min.
- Le Co_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄-MWCNT dégrade complètement le colorant RhB en 60 min.
- L'effet des NTC sur l'activité de photocatalytique a été observé dans tous les échantillons de nanocomposites et sa présence améliore considérablement les propriétés catalytiques.
- Les nanocomposites Co_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄-MWCNTs sont facilement séparables du mélange réactionnel à l'aide d'un aimant externe en raison de leurs excellentes propriétés magnétiques.
- Aucune perte significative de l'activité de nanocomposite Co_{0,8}Cu_{0,2}Fe₂O₄-MWCNTs même après cinq cycles consécutifs.

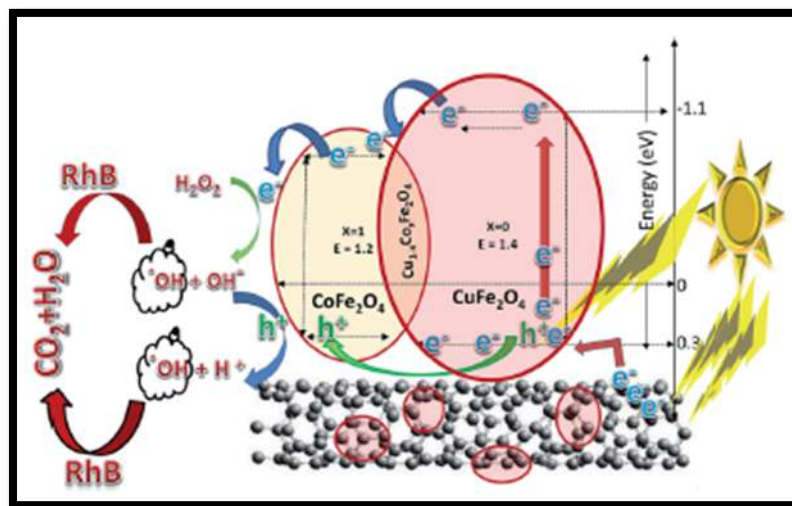


Figure III.23 : Diagramme de niveau d'énergie montrant l'aspect mécanique de la dégradation du colorant RhB [150].

3. Les principaux polluants qui ont fait l'objet d'étude photocatalytique :

3.1. Bleu de méthylène (MB) :

Le bleu de méthylène (MB) est un colorant cationique de la classe des phénothiazines, il existe sous de poudre vert foncé, à divers états d'hydratation : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [151]. Il est couramment utilisé pour la teinture du papier, le coton, la laine et la soie [152]. Le **Tableau III.3** résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Il est couramment utilisé en chimie comme indicateur redox ainsi qu'en biologie en tant que colorant. Le colorant MB a tendance à présenter un potentiel de dégradation relativement élevé avec les ferrites aussi bien seuls qu'en combinaison avec d'autres photocatalyseurs. L'efficacité de dégradation du colorant varie en fonction des rapports des photocatalyseurs et des traitements thermiques, à la fois avant utilisation, ainsi que dans le processus de préparation [87].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [153]. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [154].

Tableau III.3 : Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [152].

Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Synonymes	Chlorure de méthylthioninium, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium.
Famille	Colorant basique
Masse molaire	319,85 g/mol
Température de fusion	190 °C
pH	5,9
pka	3,8
λ_{max}	665 - 662 nm
Densité apparente	400 kg/m ³ à 600 kg/m ³
Solubilité	Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C).
Structure chimique	

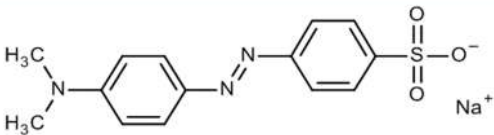
3.2. Méthyle orange (MO) :

Le méthyle orange (MO) est un indicateur coloré anionique, utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide ou d'un milieu basique. Le MO est classé parmi les colorants azoïques fréquemment utilisés par l'industrie textile, en raison de leur pouvoir tinctorial important sur plusieurs fibres d'une part et leur stabilité thermodynamique d'autre part. Cependant, leur propriété hydrophobe et leur grande solubilité dans les effluents, leur confèrent le rang de polluants majeurs des rejets liquides des teintureries textiles [155]. La structure de méthyle orange est constituée de deux cycles benzéniques reliés par un groupe azo, dans lequel l'un des cycles contient une diméthylamine et l'autre contient un groupe acide sulfonique. Les propriétés physico-chimiques de ce colorant sont données dans le **Tableau III.4**.

Le méthyle orange est toxique avec un effet nocif sur les organismes vivants et l'eau. Pour l'homme, il provoque une irritation des muqueuses, troubles gastro-intestinaux, crampes, diarrhées, maux de tête, nausées et vomissements.

Le colorant MO peut être dégradé par des ferrites en utilisant à la fois des sources d'irradiation à la lumière UV et visible. Les photocatalyseurs seuls ou en composites sont efficaces dans la dégradation du colorant MO, cependant il existe de nombreux facteurs qui doivent être pris en compte et optimisés dans la préparation afin de garantir une activité photocatalytique maximale, et donc l'efficacité de dégradation du colorant [85].

Tableau III.4 : Les propriétés physico-chimiques de méthyle orange [155].

Formule brute	Form acide : C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₃ S Sel de sodium : C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa
Synonymes	Hélianthine, acide Orange 52 (C.I.), Acide <i>p</i> -diméthylamino-azobenzène-sulfonique
Apparence	Cristaux orange
Couleur	Rouge orangé à pH < 3,2 et Jaune à pH > 4,4
Masse molaire	Form acide : 305,353949 g/mol Sel de sodium : 327,34 g/mol
pka	3,39
λ_{max}	465 nm
Point de fusion	> 300 °C
Densité apparente	1,28 g/cm ³
Solubilité	5,2 g/L dans l'eau à 20°C 1,0 g/L dans l'éthanol à 20°C
Structure chimique	

3.3. Rhodamine B (RhB) :

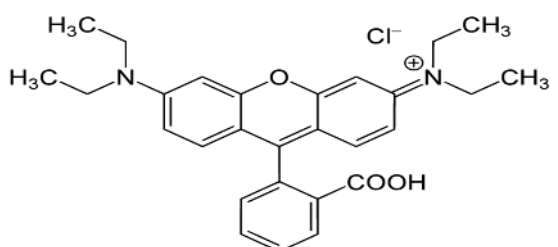
La rhodamine B est un colorant cationique appartenant à la classe des xanthènes. Elle est largement appliquée en tant que colorant pour tissus et pigment dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques [156]. Elle a été couramment utilisée dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique [157]. La rhodamine B est aussi utilisée comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de soie, la laine, le jute, le cuir et le coton [156]. La Rhb est sujette à adsorption sur tous les plastiques donc il faut utiliser

des verreries en verre [158]. Les propriétés physico-chimiques de rhodamine B sont regroupées dans le **Tableau III.5**.

L'élimination de la rhodamine B se fait normalement par l'utilisation de photocatalyseurs ou par l'adsorption, chacun avec des résultats variables. Les ferrites seuls ou combinaison avec d'autres photocatalyseurs sous UV ou lumière visible dégradent efficacement la RhB. Dans certains cas, en fonction du catalyseur et des conditions, la dégradation atteint 100% [87].

La Rhodamine B est toxique, nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, il provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires. En raison d'effets multiples sur la santé humaine, leur utilisation dans les aliments et les cosmétiques est interdite [159].

Tableau III.5 : Les propriétés physico-chimiques de rhodamine B [156].

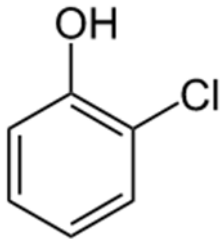
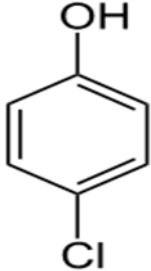
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Synonymes	Rhodamine 610, Pigment Violet 1 (C.I.), Basic Violet 10.
Appellation chimique	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Apparence	poudre rouge à violet
Masse molaire	479,01 g/mol
Température de fusion	210 - 211 °C décompositions
Pka	3,7
λ_{max}	551 - 555 nm
Densité	0,79 g/cm ³
Solubilité	50 g·L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Structure chimique	

3.4. Chlorophénol (CP) :

Un chlorophénol est un isomère d'un phénol avec un ou plusieurs atomes de chlore liés au cycle benzénique. Il existe 19 types de CP. Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante sauf le 2-chlorophénol qui est liquide [160]. Ces composés provoquent un goût et une

odeur inesthétiques dans l'eau potable [161]. Les CPs sont employés dans les peintures, le cuir, comme agents de préservation pour le bois aussi bien que des désinfectants. Ils peuvent être également produits comme intermédiaires pendant l'incinération de rebut, le blanchissement de la pulpe avec du chlore et dans la désinfection de l'eau potable. Les propriétés physico-chimiques de 2-Chlorophénol et 4-Chlorophénol sont regroupées dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6 : Les propriétés physico-chimiques de 2-Chlorophénol et 4-Chlorophénol [161].

Caractéristiques	2-Chlorophénol	4-Chlorophénol
Synonymes	2-Hydroxychlorobenzène, o-Chlorophenol, 2-CP	4-Hydroxychlorobenzène, p-Chlorophenol, 4-CP
Formule chimique	C ₆ H ₅ ClO	C ₆ H ₅ ClO
Poids moléculaire	128,56 g/mol	128,56 g/mol
Apparence	Liquide incolore	Solide blanc
Point de fusion	9,4 °C	42,8 °C
Point d'ébullition	174,9 °C	217 °C
λ _{max}	216 nm, 274,5 nm, 280 nm	224 nm, 279 nm, 287 nm
Densité	1,2634 g/cm ³ à 20 °C	1,31 g/cm ³ à 25 °C
Solubilité dans l'eau	20 g/L à 20 °C	27,1 g/L à 20 °C
Structure chimique		

Les polluants chlorophénoliques sont considérés comme une menace environnementale grave lorsqu'ils sont jetés sans traitement approprié [162]. De nombreuses technologies ont été étudiées pour éliminer les CP de l'eau contaminée. En plus de l'adsorption, la photocatalyse s'est avérée efficace pour l'élimination et la minéralisation des CP [163-164]. Le TiO₂ ou TiO₂ modifié a été les photocatalyseurs les plus utilisés pour la dégradation photocatalytique de divers CP [164-165]. Les nanocomposites à base de ferrites nanoparticules sont très efficaces dans la dégradation des chlorophénols [87].

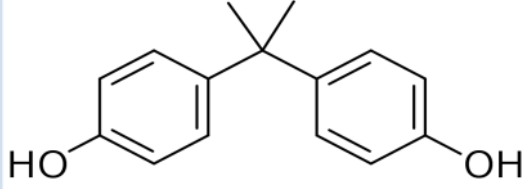
Le pH, le nombre et la position des atomes de chlore à une influence sur la toxicité des chlorophénols. Les atomes de chlore en position 2 par rapport au groupe OH du phénol sont relativement peu toxiques et très peu stables par rapport aux isomères substitués en position 3 [166]. Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau. L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés cause des tressaillements, des spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesse et d'ataxie, des convulsions et des évanouissements.

3.5. Bisphénol A (BPA) :

Le bisphénol A (BPA) est un composé organique qui contient deux groupes de phénol et appartient à la famille des diphenylalcalanes hydroxylés ou bisphénols. Il est produit par une réaction de condensation de l'acétone avec deux phénols, une réaction catalysée par l'acide chlorhydrique ou une résine de polystyrène [167]. Le BPA est largement utilisé dans la production de plastiques polycarbonates et de résine époxy [168]. Les propriétés physico-chimiques de BPA sont données dans le **Tableau III.7**. Le BPA est un composé stable et ne se dégrade pas facilement dans l'écosystème [169]. Diverses méthodes ont été développées pour éliminer le BPA de l'eau telle que la méthode biologique, l'oxydation chimique, l'oxydation électrochimique et la photocatalytique [170]. La photocatalyse des semi-conducteurs est une approche prometteuse pour la dégradation du BPA aqueux [171]. La plupart des photocatalyseurs à base d'oxyde de titane sont capables d'obtenir une élimination complète du BPA sans former d'intermédiaires toxiques. Dans le cas d'autres photocatalyseurs, la minéralisation complète est difficile à réaliser bien que l'élimination du BPA puisse être effectuée rapidement [172].

Les expériences animales ont montré que le BPA pouvait avoir des effets néfastes sur différents systèmes et organes, y compris le système reproducteur, immunitaire, nerveux, etc. Cependant, les effets du BPA sur la santé humaine manquent encore de clarté absolue [173].

Tableau III.7 : Les propriétés physico-chimiques de bisphénol A [173].

Formule brute	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Synonymes	2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane, BPA, p,p'-isopropylidènebisphénol.
Apparence	Cristaux blancs
Masse molaire	228,29 g/mol
Point de fusion	158 - 159 °C
Point d'ébullition	360 °C
PH	7,5 à 8,1
Pka	9,6
λ_{max}	227 nm, 275 nm
Densité	1,20 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	300 mg/l
Structure chimique	

3.6. Vert de malachite (MG) :

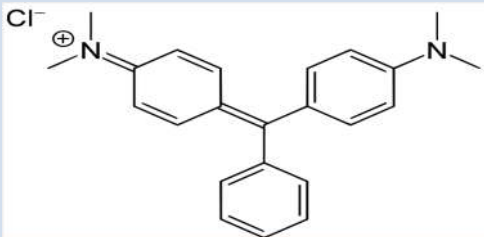
Le vert de malachite ou vert d'aniline, ou vert de diamant B (MG) est un colorant cationique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « Vert de malachite » provient du nom d'un carbonate minéral: la malachite. Le MG est le colorant le plus couramment utilisé pour la teinture du coton, la soie, le papier, le cuir, la laine, le jute et dans la fabrication de peintures, encres d'imprimerie et les distilleries [174]. Il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques chez certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes. Les propriétés physico-chimiques de ce colorant sont données dans le **Tableau III.8**.

Le rejet de vert de malachite dans l'hydrosphère peut provoquer une dégradation de l'environnement car il donne une couleur indésirable à l'eau et réduit la pénétration de la lumière du soleil [174]. Un grand nombre de procédés ont été appliqués pour le traitement de MG contenant des eaux usées tels que l'incinération, traitement biologique, ozonation, adsorption sur phases solides [175]. Ces procédures ont certaines limites. Pour cette raison, la

photocatalyse hétérogène devient une alternative élégante pour la dégradation du colorant. Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux technologies conventionnelles telles que la dégradation du colorant en produits finaux inoffensifs [176-177].

Le vert de malachite est nocif pour les humains, les animaux et les plantes aquatiques. Pour l'homme, le contact avec le MG provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur. En cas d'inhalation, il peut provoquer une irritation des voies respiratoires, et de tractus gastro-intestinal après ingestion.

Tableau III.8 : Les propriétés physico-chimiques de vert de malachite [174].

Formule brute	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Synonymes	Vert aniline, vert de base 4, vert diamant B, vert victoria B
Appellation chimique	N-[4-[[4-(diméthylamino)-phényl] phénylméthylène]-2,5-cyclohexadien-1-ylidène]-N-méthylmethanaminium chloride
Apparence	Cristaux vert foncé
Masse molaire	364,911 g/mol.
Point de fusion	158 - 160 °C
Point d'ébullition	520,91°C
pKa	pKa ₁ : 1,3 pKa ₂ : environ 12,5
λ_{max}	617 nm
Densité	1,0448 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Très soluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol, le méthanol, l'alcool amylique.
Structure chimique	

3.7. Chrome VI :

Le chrome hexavalent ou chrome (VI) est le 6^e état d'oxydation du chrome. Il est considéré comme une substance cancérigène, mutagène et hautement toxique [178-179]. Le Cr (VI) est très largement utilisé par diverses applications de production industrielle (y compris le traitement du minerai de chrome, la galvanoplastie et l'industrie du cuir) [180].

Le chrome (VI) est un polluant prioritaire qui cause une grave pollution de l'environnement [181]. L'élimination du Cr (VI) est un défi majeur dans le domaine de la recherche sur le traitement des eaux usées. Les méthodes conventionnelles de traitement du Cr (VI) contaminé comprennent la réduction chimique, l'échange d'ions, l'adsorption sur charbon ou charbon actif et la réduction bactérienne [182]. Cependant, la plupart de ces méthodes nécessitent une énergie élevée ou de grandes quantités de produits chimiques, et le procédé photocatalytique s'est révélé supérieur [182]. Plusieurs études ont abordé divers aspects de la réduction photocatalytique du Cr (VI) en solution aqueuse, y compris la modification du catalyseur et l'optimisation de la source lumineuse [183]. Les photocatalyseurs utilisés sont principalement le CdS, le ZnS, le WO₃, divers types de TiO₂ et ZnO. Récemment, le dioxyde de titane platiné et MoS₂ chacun en milieu acide, ainsi que le ZnTe en solution neutre, se sont tous avérés photocatalyser la réduction du Cr (VI) [182].

Le chrome hexavalent est toxique pour la plupart des organismes (pour des concentrations supérieures à 0,05 ppm). Pour l'homme, il provoque une irritation et une corrosion de la peau, le cancer du poumon, les lésions rénales, hépatiques et gastriques [184].

Conclusion générale

et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'utilisation de l'énergie solaire pour catalyser les processus photo-pilotés a attiré une énorme attention de la communauté scientifique en raison de son grand potentiel pour résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux. À cet égard, plusieurs tentatives ont été faites par les chercheurs pour concevoir et développer différents matériaux avec des efficacités photocatalytiques améliorées. En effet, l'utilisation de photocatalyseurs peut rendre possible la récupération et la conversion de l'énergie solaire grâce au processus de photocatalyse et offre une voie alternative pour résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux.

Dans ce travail, nous avons résumé et discuté des progrès récents dans la synthèse et l'utilisation des matériaux semi-conducteurs de la famille spinelle utilisant la lumière comme source pour le traitement et la dépollution des eaux, y compris la dégradation des polluants organiques et inorganiques. Une revue bibliographique est adressée qui vise à présenter des stratégies utiles et les travaux déjà réalisés pour synthétiser des spinelles dans le domaine de la photocatalyse avec la présentation des performances photocatalytiques de quelques matériaux. Bien que des progrès aient été réalisés au cours de ces dernières années, des recherches substantielles restent nécessaires pour une large application des semi-conducteurs de type spinelle dans la conversion d'énergie liée à la photocatalyse et la protection de l'environnement.

Les défis pour la recherche sur les oxydes de type spinelle comme photocatalyseurs pour le traitement des eaux par photocatalyse sont principalement la prédiction précise de la relation entre la structure et les performances photocatalytiques ainsi que les sites actifs limités. Une compréhension claire des processus de transfert de porteurs de charge qui se produisent dans les oxydes fait encore défaut et une compréhension fondamentale des influences des propriétés optiques distinctes sur l'activité photocatalytique est nécessaire. De nombreux efforts ont été déployés, l'étape suivante consiste à prédire et à concevoir des photocatalyseurs de type spinelle hautement actif et stable en combinant des calculs théoriques et des études expérimentales. Pour le deuxième défi, la construction de nanostructures et le contrôle de la morphologie pour augmenter le nombre de sites actifs seront la cible des chercheurs afin d'améliorer les performances photocatalytiques des spinelles. En outre, une nouvelle stratégie appelée exsolution a suscité un intérêt croissant pour la construction de composites oxyde de la famille spinelle/ nanoparticules avec de fortes interactions entre les nanoparticules et le substrat de spinelle. En effet, les nanoparticules sont très actives pour la division électrocatalytique de l'eau et la conception et la fabrication de spinelle décorées de nanoparticules métalliques exsolvées pour la photocatalyse devraient être une direction de recherche très intéressante à l'avenir.

Références

Références

- [1] Bouziani, M. (2000). L'eau de la pénurie aux maladies.
- [2] Genin, B., Chauvin, C., & Ménard, F. (2003). Cours d'eau et indices biologiques: pollution, méthodes, IBGN. Educagri éditions.
- [3] CHAOUKI, M. (2016). Cour Pollution (Air, Eau, Sol).
- [4] Mekhoukh, M., Dellache, O., & Merabet, S. (2015). Traitement et évaluation de la composition des polluants organiques par voie photocatalique en phase aqueuse (Doctoral dissertation, université Abderahmane Mira).
- [5] HAKIMI, S. (2019). Dégradation photocatalytique de l'acétaminophène présent dans les effluents aqueux.
- [6] PERRIN, R., PSCHARFF, J. (1999). Chimie industrielle, 2ème Edition Dunod, Paris (pp. 661-679).
- [7] Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., & Valette, C. (1993). Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques.
- [8] Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques (Doctoral dissertation, Université de Marne-la-Vallée).
- [9] Chikhi, K. (2013). Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia. Master Académique, Université KasdiMerbah.
- [10] Trifi, I. M. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation).
- [11] Desjardin, V. (2002). Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué (Doctoral dissertation, institut national des sciences appliquées de Lyon).
- [12] Bartlett, R. J., & Kimble, J. M. (1976). Behavior of Chromium in Soils: II. Hexavalent Forms 1. *Journal of Environmental Quality*, 5(4), 383-386.
- [13] James, B. R., & Bartlett, R. J. (1983). Behavior of chromium in soils. VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. *Journal of Environmental Quality*, 12(2), 173-176.
- [14] Hoet, P. (2015). Chrome et composés. *EMC - Pathologie professionnelle et de l'environnement*, 10(3):1-11.
- [15] Lauwerys, R., Haufried, V., Hoet, P., & Lison, D. (2007). Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles.
- [16] Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., & Biswas, M. N. (2005). Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*, 60(11), 3049-3059.
- [17] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [18] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
- [19] Mallevialle, J., Odendaal, P. E., & Wiesner, M. R. (Eds.). (1996). Water treatment membrane processes. American Water Works Association.

- [20] Calabro, V., Pantano, G., Kang, M., Molinari, R., & Drioli, E. (1990). Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination*, 78(2), 257-277.
- [21] Hached, L., & Demri, B. (2018). Modélisation de l'élimination du «Bleu de palanil» par le procédé physico-chimique coagulation-floculation (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [22] Ameta, S. C., AMETA, R., Vardia, J., AMETA, R., & Ali, Z. (1999). Photocatalysis: a frontier of photochemistry. *Journal of the Indian Chemical Society*, 76(6), 281-287.
- [23] Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation).
- [24] Fenton, H. J. H. (1894). LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910.
- [25] Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(861), 332-351.
- [26] OUARI, W. (2017). Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée (Doctoral dissertation, 11-01-2018).
- [27] Staehelin, J., & Hoigne, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16(10), 676-681.
- [28] Louit, G. (2005). Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle: caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO (Doctoral dissertation, Paris 11).
- [29] Scudato, R. J., & Chiarenzelli, J. R. (1996). Electrochemical peroxidation of PCBs and VOCs in superfund site water and sediments (No. CONF-9611157-). Argonne National Lab., IL (United States).
- [30] Hong, A., Zappi, M. E., Kuo, C. H., & Hill, D. (1996). Modeling kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Engineering*, 122(1), 58-62.
- [31] Van Craeynest, K., Van Langenhove, H., & STUETZ, R. (2004). AOPs for VOCs and odour treatment. In *Advanced Oxidation Processes* (pp. 275-301). IWA Publishing.
- [32] Naidja, L. (2010). Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.
- [33] Fujishima, F. (1999). TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications. *A Revolution in cleaning technology*, 14-21.
- [34] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(4), 535-564.
- [35] Salah, Z. (2012). Conception d'un photo réacteur à double enveloppe application à l'élimination d'un polluant par adsorption et photocatalyse (Doctoral dissertation).
- [36] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [37] Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in catalysis*, 34(1-4), 49-65.
- [38] Djellabi, R. (2015). Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Doctorat-LMD en Chimie, Université Badji Mokhtar–Annaba.

- [39] Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V. M., Justo, A., Gonzalez-Elipe, A. R., Herrmann, J. M., ... & Ait-Ichou, Y. (1995). Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(1-2), 49-63.
- [40] Simon, J. C., Dauby, B., & Nonet, S. (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue scientifique des ISILF*, 22, 18-20.
- [41] Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522-1529.
- [42] Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 9(1), 1-12.
- [43] Ollis, D. F., & Al-Ekabi, H. (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air: proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992. Elsevier Science Ltd.
- [44] Viessman, W., Hammer, M. J., Perez, E. M., & Chadik, P. A. (1998). Water supply and pollution control.
- [45] Guittonneau, S., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P., & Bonnel, C. (1988). Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène. *Environmental Technology*, 9(10), 1115-1128.
- [46] بالي, & أمينة. (2013). Etude comparative entre les cellules solaires de type p⁺-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs et une autre de type n⁺-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [47] Salame, B. (2015). Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode élasto-électrique (Doctoral dissertation).
- [48] Wahiba, B. (2019). Structure de bandes électroniques et propriétés dérivées des quasi-binaires (InSb) 1-x (CdTe) x (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).
- [49] MEZRAG, F. (2012). Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [50] Kittel, C. (1983). *Physique de l'état solide*. Ed, Dunod Université .
- [51] Atyaoui, A. (2013). Elaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique (Doctoral dissertation).
- [52] BOURAS, M. S. (2015). DOCTORAT ES-SCIENCES (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas Sétif).
- [53] DEPARTEMENT E.E.A. (2003). *Physique et technologie des composants de puissance*. UNIVERSITÉ DE BORDEAU 1.
- [54] Chovet, A., & Masson, P. (2004). *Physique des semi-conducteurs*. Ecole Polytechnique—université de Marseille.
- [55] Guillot, F. (2007). Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrides pour l'optoélectronique infrarouge (Doctoral dissertation).
- [56] Lavery, J. (2008). Quantum tunneling model of a pn junction in Silvaco. NAVAL POSTGRADUATE SCHOOL MONTEREY CA.

- [57] Schiavo, D. (2012). Modeling Radiation Effects on a Triple Junction Solar Cell using Silvaco ATLAS. NAVAL POSTGRADUATE SCHOOL MONTEREY CA.
- [58] Bechiri, A., & Bouarissa, N. (2006). Energy band gaps for the $GaxIn_{1-x}AsyP_{1-y}$ alloys lattice matched to different substrates. *Superlattices and Microstructures*, 39(6), 478-488.
- [59] SEGHIRI, S. E. (2018). Investigation théorique des propriétés fondamentales des composés semi-conducteurs binaires par la méthode FP-LAPW (Doctoral dissertation).
- [60] Bouarissa, N. (2001). Optoelectronic properties of $InAs_{1-x}Px$ semiconducting alloys. *Materials Science and Engineering: B*, 86(1), 53-59.
- [61] Mechai, F. (2016). Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition MX_2 ($M= W, Mo; X= S, Se$) (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [62] BENAICHA, A. (2018). SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES OXYDES $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [63] Zheng, F., & Pederson, L. R. (1999). Phase behavior of lanthanum strontium manganites. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(8), 2810-2816.
- [64] Huchon, R. (2006). Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médiats")-Application à la conception d'un photoréacteur pilote (Doctoral dissertation).
- [65] Cahn, R. W., Haasen, P., & Kramer, E. J. (1994). *Materials Science and Technology-Vol. 3B*, Ed.
- [66] Rekhila, G. (2015). Etude de nouveaux oxydes mixte semi-conducteurs pour application en photo-catalyse dans le domaine de l'énergie et de l'environnement (Doctoral dissertation).
- [67] Vu, V. H., Belkouch, J., Ould-Dris, A., & Taouk, B. (2008). Catalytic oxidation of volatile organic compounds on manganese and copper oxides supported on titania. *AIChE journal*, 54(6), 1585-1591.
- [68] Zhu, J., & Gao, Q. (2009). Mesoporous MCo_2O_4 ($M= Cu, Mn$ and Ni) spinels: Structural replication, characterization and catalytic application in CO oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 124(1-3), 144-152.
- [69] Herman F.M. (1973). L'énergie dans la nature, Time life, le monde des science.
- [70] Subramanian, M. A., Aravamudan, G., & Rao, G. S. (1983). Oxide pyrochlores—a review. *Progress in Solid State Chemistry*, 15(2), 55-143.
- [71] Simon-Deckers, A. (2008). Effets biologiques de nanoparticules manufacturées: influence de leurs caractéristiques (Doctoral dissertation, Paris, AgroParisTech).
- [72] Liu, B., Wang, J. Y., Zhou, Y. C., Liao, T., & Li, F. Z. (2007). Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of $La_2Zr_2O_7$ pyrochlore. *Acta materialia*, 55(9), 2949-2957.
- [73] IMENE, M. K. A. (2001). M' MOIRE DE MAGISTER.
- [74] GUERROUT, A., MAJIIA, H., & BERCHID, A. (2017). Etude de l'effet catalytique d'un oxyde mixte de type pyrochlore du formule sur la dégradation de phénol (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draia-ADRAR).
- [75] Zhang, Y., Xie, M., Zhou, F., Cui, X., Lei, X., Song, X., & An, S. (2014). Low thermal conductivity in $La_2Zr_2O_7$ pyrochlore with A-site partially substituted with equimolar Yb_2O_3 and Er_2O_3 . *Ceramics International*, 40(7), 9151-9157.
- [76] Natu, G., Hasin, P., Huang, Z., Ji, Z., He, M., & Wu, Y. (2012). Valence band-edge engineering of nickel oxide nanoparticles via cobalt doping for application in p-type dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 4(11), 5922-5929.

- [77] La Mantia, F., Habazaki, H., Santamaria, M., & Di Quarto, F. (2010). A critical assessment of the Mott-Schottky analysis for the characterisation of passive film-electrolyte junctions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 46(11), 1306-1322.
- [78] Liu, Q. P. (2014). Analysis on dye-sensitized solar cells based on Fe-doped TiO₂ by intensity-modulated photocurrent spectroscopy and Mott-Schottky. *Chinese Chemical Letters*, 25(6), 953-956.
- [79] BOUMALIA, R., & MERHOUN, S. (2019). ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION D'UN ACIER A316 MODIFIE PAR UN MATERIAU COMPOSITE: polypyrrole/ZnO (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).
- [80] Cherfouh, H. (2015). Fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite CuInS₂/graphène pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique (Doctoral dissertation, Université du Québec à Montréal).
- [81] Schouler, E., Giroud, G., & Kleitz, M. (1973). Application of complex admittance diagram of Bauerle in electrochemistry of solids. 2. Study of electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia. *JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE*, 70(9), 1309-1316.
- [82] Ravaine, D., & Souquet, J. L. (1974). USE OF COMPLEX IMPEDANCE DIAGRAMS IN STUDY OF ELECTRICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF ALKALI GLASSES. *JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE*, 71(5), 693-701.
- [83] Khaniche, B. (2018). Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un semiconducteur modifié par un film de polymère fonctionnalisé et contenant des particules métalliques (Doctoral dissertation).
- [84] Zegadi, A. (2019). Elaboration de spinelle MgAl₂O₄ à partir de nanopoudres synthétisées (Doctoral dissertation).
- [85] Chandel, N., Sharma, K., Sudhaik, A., Raizada, P., Hosseini-Bandegharai, A., Thakur, V. K., & Singh, P. (2020). Magnetically separable ZnO/ZnFe₂O₄ and ZnO/CoFe₂O₄ photocatalysts supported onto nitrogen doped graphene for photocatalytic degradation of toxic dyes. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(2), 4324-4340.
- [86] Belakroum, K. Magnétisme et structure dans le système spinelle Cu_yCr_yZr_{2-y}Se₄ (1.00 < y < 1.30).
- [87] Casbeer, E., Sharma, V. K., & Li, X. Z. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14.
- [88] Gota, S., Gautier-Soyer, M., Douillard, L., Duraud, J. P., & Le Fèvre, P. (1997). Growth kinetics of Cu clusters on a α -Al₂O₃ surface studied by SEXAFS. *Le Journal de Physique IV*, 7(C2), C2-675.
- [89] Guin, D., Baruwati, B., & Manorama, S. V. (2005). A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe₂O₄ (A= Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242(1-2), 26-31.
- [90] Gibson, M. A., & Hightower, J. W. (1976). Oxidative dehydrogenation of butenes over magnesium ferrite kinetic and mechanistic studies. *Journal of Catalysis*, 41(3), 420-430.
- [91] Manova, E., Tsoncheva, T., Paneva, D., Mitov, I., Tenchev, K., & Petrov, L. (2004). Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 277(1-2), 119-127.
- [92] Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., Rios, R. R. V. A., Mussel, W. N., & Lago, R. M. (2004). Fe₃-xMnxO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 259(2), 253-259.
- [93] PalDey, S., Gedevarishvili, S., Zhang, W., & Rasouli, F. (2005). Evaluation of a spinel based pigment system as a CO oxidation catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(3), 241-250.

- [94] Silva, J. B., Diniz, C. F., Lago, R. M., & Mohallem, N. D. (2004). Catalytic properties of nanocomposites based on cobalt ferrites dispersed in sol-gel silica. *Journal of non-crystalline solids*, 348, 201-204.
- [95] Xiong, C., Chen, Q., Lu, W., Gao, H., Lu, W., & Gao, Z. (2000). Novel Fe-based complex oxide catalysts for hydroxylation of phenol. *Catalysis letters*, 69(3-4), 231-236.
- [96] Sue, K., Aoki, M., Sato, T., Nishio-Hamane, D., Kawasaki, S. I., Hakuta, Y., ... & Hiaki, T. (2011). Continuous hydrothermal synthesis of nickel ferrite nanoparticles using a central collision-type micromixer: effects of temperature, residence time, metal salt molality, and NaOH addition on conversion, particle size, and crystal phase. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(16), 9625-9631.
- [97] Tihay, F., Roger, A. C., Pourroy, G., & Kiennemann, A. (2002). Role of the alloy and spinel in the catalytic behavior of Fe-Co/cobalt magnetite composites under CO and CO₂ hydrogenation. *Energy & fuels*, 16(5), 1271-1276.
- [98] Spretz, R., Marchetti, S. G., Ulla, M. A., & Lombardo, E. A. (2000). Fe/MgO formulations for the catalytic combustion of methane. *Journal of Catalysis*, 194(2), 167-174.
- [99] Kundu, S., & Gupta, A. K. (2006). Adsorptive removal of As (III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models. *Separation and Purification Technology*, 51(2), 165-172.
- [100] Tsukada, M., Abe, K., Yonemochi, Y., Ameyama, A., Kamiya, H., Kambara, S., ... & Uehara, T. (2008). Dry gas cleaning in coal gasification systems for fuel cells using composite sorbents. *Powder technology*, 180(1-2), 232-238.
- [101] Lou, J. C., & Chang, C. K. (2007). Completely treating heavy metal laboratory waste liquid by an improved ferrite process. *Separation and Purification Technology*, 57(3), 513-518.
- [102] Xiangfeng, C., Dongli, J., Yu, G., & Chenmou, Z. (2006). Ethanol gas sensor based on CoFe₂O₄ nano-crystallines prepared by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120(1), 177-181.
- [103] Kamble, R. B., & Mathe, V. L. (2008). Nanocrystalline nickel ferrite thick film as an efficient gas sensor at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(1), 205-209.
- [104] Candeia, R. A., Bernardi, M. I. B., Longo, E., Santos, I. M. G., & Souza, A. G. (2004). Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe₂O₄ obtained by the polymeric precursor method. *Materials Letters*, 58(5), 569-572.
- [105] Lebid, M. (2012). Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [106] Menasra, H. (2015). Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb_{0.95}(La_{1-z}, Biz) 0.05 [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4}) 0.95 (Mn_{1/3}, Sb_{2/3}) 0.05] O₃ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [107] M'Nassri, R. (2013). Élaboration et Caractérisations physiques des manganites à effet magnetocalorique (Doctoral dissertation).
- [108] Shifu, C., Wei, Z., Wei, L., Huaye, Z., Xiaoling, Y., & Yinghao, C. (2009). Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ under visible light irradiation. *Journal of hazardous materials*, 172(2-3), 1415-1423.
- [109] Desfours, C. (2009). Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel _ Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage (Doctoral dissertation).

- [110] Boumala, F., & Boufligha, S. E. (2019). Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé ***L7Sm0.05Ca0.05Ba0.2MnO3*** (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [111] Bensouyad, H. (2011). Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO₂) dopées et non dopées avec le ZrO₂ et le ZnO, obtenues par voie sol-gel.
- [112] Viazzi, C. (2007). Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [113] Brinker, C. J., Keefer, K. D., Schaefer, D. W., & Ashley, C. S. (1982). Sol-gel transition in simple silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1), 47-64.
- [114] Bazine, A., & Ferah, M. S. (2017). Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type: α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques (Doctoral dissertation, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة).
- [115] Ketir, W. (2014). Étude des propriétés photo-électrochimiques de nouveaux matériaux semi-conducteurs application à la dépollution de l'eau et à la photo-production de l'hydrogène (Doctoral dissertation).
- [116] Attallah, M. (2010). Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol gel.
- [117] Rahoui, S. (2013). Elaboration et caractérisation de revêtements par voie sol-gel en vue d'applications tribologiques en température (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [118] Jia, Y., Ma, H., & Liu, C. (2019). Au nanoparticles enhanced Z-scheme Au-CoFe₂O₄/MoS₂ visible light photocatalyst with magnetic retrievability. *Applied Surface Science*, 463, 854-862.
- [119] Jorfi, S., Kakavandi, B., Motlagh, H. R., Ahmadi, M., & Jaafarzadeh, N. (2017). A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO₂ loaded on Fe₃O₄@C as an efficient activator of peroxydisulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 216-230.
- [120] Tao, S., Gao, F., Liu, X., & Sørensen, O. T. (2000). Preparation and gas-sensing properties of CuFe₂O₄ at reduced temperature. *Materials Science and Engineering: B*, 77(2), 172-176.
- [121] Golshan, M., Kakavandi, B., Ahmadi, M., & Azizi, M. (2018). Photocatalytic activation of peroxydisulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2, 4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. *Journal of hazardous materials*, 359, 325-337.
- [122] Rousset, A. (2000). Chimie douce et science des matériaux. *L'Actualité chimique* (Paris. 1973), (4), 27-34.
- [123] Zhang, Y., Andersson, S., & Muhammed, M. (1995). Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 6(4), 325-337.
- [124] Madoui, N. (2017). Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [125] Nom, Q. (2014). Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule Bi_{1-x}Nb_{1-x}Cu_{1-x}Zn_xO₇: application catalytique (Doctoral dissertation, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN).
- [126] Moitra, D., Chandel, M., Ghosh, B. K., Jani, R. K., Patra, M. K., Vadera, S. R., & Ghosh, N. N. (2016). A simple 'in situ' co-precipitation method for the preparation of multifunctional CoFe₂O₄-reduced graphene oxide nanocomposites: excellent

- microwave absorber and highly efficient magnetically separable recyclable photocatalyst for dye degradation. *RSC advances*, 6(80), 76759-76772.
- [127] Hafeez, H. Y., Lakhera, S. K., Karthik, P., Anpo, M., & Neppolian, B. (2018). Facile construction of ternary CuFe₂O₄-TiO₂ nanocomposite supported reduced graphene oxide (rGO) photocatalysts for the efficient hydrogen production. *Applied Surface Science*, 449, 772-779.
- [128] Tang, Y., Zhang, D., Li, Y., Huang, B., Li, H., Pu, X., & Geng, Y. (2019). Fabrication of magnetically recoverable Ag/CuNb₂O₆/CuFe₂O₄ ternary heterojunction composite for highly efficient photocatalytic degradation of pollutants. *Separation and Purification Technology*, 220, 78-88.
- [129] Djeddi, N. (2015). Synthèse et caractérisation de composite à matrice céramique et métallique par synthèse combustion.
- [130] Patil, K. C. (2008). *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications*. World Scientific.
- [131] Patil, K. C., Aruna, S. T., & Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current opinion in solid state and materials science*, 6(6), 507-512.
- [132] Mimani, T. (2001). Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. *Journal of alloys and compounds*, 315(1-2), 123-128.
- [133] Khellaf, N. (2018). Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃/TiO₂ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène (Doctoral dissertation).
- [134] Ganguli, D., & Chatterjee, M. (1997). *Ceramic powder preparation: a handbook* (Vol. 59). Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [135] Bergmann, C. P., & CP, S. A. B. (2017). *Topics in mining, metallurgy and materials engineering*.
- [136] Liu, Y., & Laine, R. M. (1999). Spinel fibers from carboxylate precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(11), 1949-1959.
- [137] Abou Taleb, M. F. (2014). Adsorption and photocatalytic degradation of 2-CP in wastewater onto CS/CoFe₂O₄ nanocomposite synthesized using gamma radiation. *Carbohydrate polymers*, 114, 65-72.
- [138] Gan, L., Shang, S., Yuen, C. W. M., Jiang, S. X., & Hu, E. (2015). Hydrothermal synthesis of magnetic CoFe₂O₄/graphene nanocomposites with improved photocatalytic activity. *Applied surface science*, 351, 140-147.
- [139] Lafontaine, E., & Comet, M. (2016). *Les nanothermites: préparation, propriétés, applications et perspectives*. ISTE Group.
- [140] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [141] Huang, S., Xu, Y., Xie, M., Liu, Q., Xu, H., Zhao, Y., ... & Li, H. (2017). A Z-scheme magnetic recyclable Ag/AgBr@CoFe₂O₄ photocatalyst with enhanced photocatalytic performance for pollutant and bacterial elimination. *RSC advances*, 7(49), 30845-30854.
- [142] Nguyen, T. B., & Doong, R. A. (2016). Fabrication of highly visible-light-responsive ZnFe₂O₄/TiO₂ heterostructures for the enhanced photocatalytic degradation of organic dyes. *RSC advances*, 6(105), 103428-103437.
- [143] Nguyen, T. B., & Doong, R. A. (2017). Heterostructured ZnFe₂O₄/TiO₂ nanocomposites with a highly recyclable visible-light-response for bisphenol A degradation. *RSC Advances*, 7(79), 50006-50016.
- [144] Dong, Y., Ying, C., Li-hong, D., & Yu-jiang, Z. (2010). Controllable synthesis of CaCO₃ micro/nanocrystals with different morphologies in microemulsion. *Chemical Research in Chinese Universities*, 26(5), 678-682.

- [145] Bhau, B. S., Phukon, P., Ahmed, R., Gogoi, B., Borah, B., Baruah, J., ... & Wann, S. B. (2016). A novel tool of nanotechnology: nanoparticle mediated control of nematode infection in plants. In *Microbial Inoculants in Sustainable Agricultural Productivity* (pp. 253-269). Springer, New Delhi.
- [146] Moulik, S. P., & Paul, B. K. (1998). Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Advances in Colloid and Interface science*, 78(2), 99-195.
- [147] Hussain, S. T., Gilani, S. R., Ali, S. D., & Bhatti, H. S. (2012). Decoration of carbon nanotubes with magnetic Ni_{1-x}CoxFe₂O₄ nanoparticles by microemulsion method. *Journal of alloys and compounds*, 544, 99-104.
- [148] Singhal, S., Singh, C., Singla, P., & Dharamvir, K. (2013). Effect of magnetic field on the growth of aligned carbon nanotubes using a metal free arc discharge method and their purification. In *Solid State Phenomena* (Vol. 201, pp. 197-209). Trans Tech Publications Ltd.
- [149] Singh, C., Bansal, S., & Singhal, S. (2014). Synthesis of Zn_{1-x}CoxFe₂O₄/MWCNTs nanocomposites using reverse micelle method: Investigation of their structural, magnetic, electrical, optical and photocatalytic properties. *Physica B: Condensed Matter*, 444, 70-76.
- [150] Singh, C., Bansal, S., Kumar, V., Tikoo, K. B., & Singhal, S. (2015). Encrustation of cobalt doped copper ferrite nanoparticles on solid scaffold CNTs and their comparison with corresponding ferrite nanoparticles: a study of structural, optical, magnetic and photo catalytic properties. *RSC Advances*, 5(49), 39052-39061.
- [151] Beer, R., & Baumann, M. (2006). A. Kielbassa in *Pocket Atlas of Endodontic*.
- [152] Karim, A., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., & Yaacoubi, A. (2010). Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 23(4), 375-388.
- [153] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
- [154] Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied clay science*, 20(6), 295-300.
- [155] Alaounia, N. (2009). Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. mémoire de magister, université d'Annaba.
- [156] Shi, J., & Chen, L. (2014). Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. *Analytical Methods*, 6(21), 8627-8632.
- [157] Helttunen, K., Prus, P., Luostarinen, M., & Nissinen, M. (2009). Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B. *New Journal of Chemistry*, 33(5), 1148-1154.
- [158] Gustavsson, A. K., Schüler, E., Sattler, K., Isaksson, M., Karlsteen, M., & Rosén, A. (2010). Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO₂ Nanoparticle Composites (Doctoral dissertation, Master thesis. University of Gothenburg, Gothenburg, Sweden).
- [159] Guo, J. F., Ma, B., Yin, A., Fan, K., & Dai, W. L. (2011). Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of Ag-AgI/Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nanoparticle under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 580-586.
- [160] OE, C. (1987). Propriétés physico-chimiques, utilisations et sources de contamination.
- [161] Hameed, B. H., Chin, L. H., & Rengaraj, S. (2008). Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination*, 225(1-3), 185-198.

- [162] Van Aken, P., Lambert, N., Van den Broeck, R., Degreève, J., & Dewil, R. (2019). Advances in ozonation and biodegradation processes to enhance chlorophenol abatement in multisubstrate wastewaters: a review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5(3), 444-481.
- [163] Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070.
- [164] Dionysiou, D. D., Khodadoust, A. P., Kern, A. M., Suidan, M. T., Baudin, I., & Laine, J. M. (2000). Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24(3-4), 139-155.
- [165] Khuzwayo, Z., & Chirwa, E. M. N. (2015). Modelling and simulation of photocatalytic oxidation mechanism of chlorohalogenated substituted phenols in batch systems: Langmuir–Hinshelwood approach. *Journal of hazardous materials*, 300, 459-466.
- [166] Grimwood, M. J., & Mascarenhas, R. (1997). Proposed environmental quality standards for 2-, 3- and 4-chlorophenol and 2, 4-dichlorophenol in water. Environment Agency.
- [167] N'Tumba-Byn, T. (2013). Mécanismes d'action des perturbateurs endocriniens bisphénol A et phtalates sur le développement du testicule fœtal (Doctoral dissertation, Paris 11).
- [168] Morgan, A. M., El-Ballal, S. S., El-Bialy, B. E., & El-Borai, N. B. (2014). Studies on the potential protective effect of cinnamon against bisphenol A- and octylphenol-induced oxidative stress in male albino rats. *Toxicology reports*, 1, 92-101.
- [169] Intarasuwan, K., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Graidist, P., Maungchanburi, S., & Randorn, C. (2018). Effect of Ag loading on activated carbon doped ZnO for bisphenol A degradation under visible light. *Advanced Powder Technology*, 29(11), 2608-2615.
- [170] Guo, C., Ge, M., Liu, L., Gao, G., Feng, Y., & Wang, Y. (2010). Directed synthesis of mesoporous TiO₂ microspheres: catalysts and their photocatalysis for bisphenol A degradation. *Environmental science & technology*, 44(1), 419-425.
- [171] Hu, Z. T., Liu, J., Yan, X., Oh, W. D., & Lim, T. T. (2015). Low-temperature synthesis of graphene/Bi₂Fe₄O₉ composite for synergistic adsorption-photocatalytic degradation of hydrophobic pollutant under solar irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 262, 1022-1032.
- [172] Reddy, P. V. L., Kim, K. H., Kavitha, B., Kumar, V., Raza, N., & Kalagara, S. (2018). Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: A review. *Journal of environmental management*, 213, 189-205.
- [173] Ma, Y., Liu, H., Wu, J., Yuan, L., Wang, Y., Du, X., ... & Zhang, H. (2019). The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms. *Environmental research*, 176, 108575.
- [174] Ahmad, R., & Kumar, R. (2010). Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. *Journal of environmental management*, 91(4), 1032-1038.
- [175] Prado, A. G., & Costa, L. L. (2009). Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 297-301.
- [176] Prado, A. G., Faria, E. A., SouzaDe, J. R., & Torres, J. D. (2005). Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237(1-2), 115-119.
- [177] Torres, J. D., Faria, E. A., SouzaDe, J. R., & Prado, A. G. (2006). Preparation of photoactive chitosan–niobium (V) oxide composites for dye degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182(2), 202-206.

- [178] Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Ray, A. K., & Dutta, B. K. (2009). Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 86-93.
- [179] Brahim, R., Bessekhoud, Y., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). Visible light CrO_4^{2-} reduction using the new $\text{CuAlO}_2/\text{CdS}$ hetero-system. *Journal of Hazardous Materials*, 219, 19-25.
- [180] Shi, J., Zhao, W., Liu, C., Jiang, T., & Ding, H. (2017). Enhanced performance for treatment of Cr (VI)-containing wastewater by microbial fuel cells with natural pyrrhotite-coated cathode. *Water*, 9(12), 979.
- [181] Kuppusamy, S., Jayaraman, N., Jagannathan, M., Kadarkarai, M., & Aruliah, R. (2017). Electrochemical decolorization and biodegradation of tannery effluent for reduction of chemical oxygen demand and hexavalent chromium. *Journal of water process engineering*, 20, 22-28.
- [182] Khalil, L. B., Mourad, W. E., & Rophael, M. W. (1998). Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr (VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17(3), 267-273.
- [183] Moussavi, G., Jiani, F., & Shekoohiyan, S. (2015). Advanced reduction of Cr (VI) in real chrome-plating wastewater using a VUV photoreactor: Batch and continuous-flow experiments. *Separation and Purification Technology*, 151, 218-224.
- [184] Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., & Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous materials*, 140(1-2), 60-68.

Résumé

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont utilisés dans le traitement des eaux usées en raison de leur capacité à dégrader une large gamme de polluants organiques et inorganiques. Parmi les POA, la photocatalyse utilisant la lumière a attiré une attention considérable en raison du faible coût, de son efficacité énergétique et de sa nature respectueuse de l'environnement. Cette technique a été exploitée pour le traitement de l'eau ces dernières années. Cette technique nécessite l'utilisation d'un semi-conducteur actif et stable. Au cours des dernières décennies, divers photocatalyseurs semi-conducteurs comme TiO_2 , ZnO , ZnS , CaFe_2O_4 , BiFe_2O_4 ont été utilisés. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à une famille particulière de ces matériaux qui est la famille des semi-conducteurs de type Spinel. Une revue bibliographique détaillée de cette famille a été réalisée avec les performances photocatalytiques et une description des différentes méthodes de synthèse utilisées. Bien que des progrès aient été réalisés au cours de ces dernières années, des recherches substantielles restent nécessaires pour une large application des semi-conducteurs de type spinelle dans la conversion d'énergie liée à la photocatalyse et la protection de l'environnement.

Mots clés : Activité photocatalytique, DRX, MEB, irradiation visible, Spinel.

Abstract

Advanced Oxidation Processes (AOP) are used in wastewater treatment due to their ability to degrade a wide range of organic and inorganic pollutants. Among AOPs, photocatalysis using light has paid considerable attention due to its low cost, its energy efficiency, and its environmentally friendly nature. This technique has been used for water treatment in recent years. This technique requires the use of an active and stable semiconductor. In recent decades, various semiconductor photocatalysts as TiO_2 , ZnO , ZnS , CaFe_2O_4 , BiFe_2O_4 have been used. In this work we are interested in a particular family of these materials which is the family of Spinel-type semiconductors. A detailed bibliographic review of this family was carried out with the description of the photocatalytic performances and different synthesis methods. Although progress has been made in recent years, substantial research remains necessary for a wide application of spinel-type semiconductors in the energy conversion related to photocatalysis and environmental protection.

Keywords: Photocatalytic activity, DRX, SEM, Solar irradiation, Spinel.