

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued

Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

- Ahmimid khadidja
- Arif Beya
- Touati Brahim chaima
- Dahmri Hadjer
- Djellabi Aicha

Synthèse et caractérisation d'un nouveau photocatalyseur

Soutenue le : 10/06 /2023

Devant le jury composé de :

D.Menaceur Souheila

Président

D.Ben Mya Omar

Examineur

D.Hachani Salah Eddine

Encadreur

Année académique : 2022/2023

إهداء

" آخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ "

إلى من كانت الداعم الأول لتحقيق طموحاتي، إلى من كانت دعواتها تحتضنني، ولصلواتها لمباركة أثر على إتمام هذا العمل، إلى أمي الحبيبة "شهلة" إلى من أكرمني بفضله إلى أبي الغالي وسندي "الساسى" إلى الأعمدة الثابتة التى أزلت من طريقي أشواك الفشل، إلى من ساندوني وسقوني بالحب إليكم اخوتي اصدقائي إلي كل من وقف معنا من قريب أو بعيد إلى اساتذتنا الذين غمرونا بالتقدير والمشورة نهدي هذا العمل إليكم جميعا ونسأل الله تعالى أن ينفعنا بها ويمنحنا النجاح

عريف بية

إهداء

الحمد لله والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى اما بعد..

الحمد لله الذي وقفنا لنتمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية ...

اهدي تخرجي هذا الي من علمني العطاء والي من اجمل اسمه بكل افتخار ارجو من الله أن

في عمرك لتري ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار

والدي العزيز "ابراهيم" الي ملاكي في الحياة والي معنى الحب والحنان

الي من كان دعاءها سر نجاحي اغلى الحبايب "امي الغالية سورية " الي من له الفضل الكبير في

تشجيعي وتحفيزي لأصل الي هنا " زوجي الغالي يعقوب "

الي من بوجودهم اكتسب قوة ومحبة الي من عرفت معهم معنى الحياة "اخواتي واخواتي صابر

ووليد وساجدة " الي ابي الثاني وامي الثانية اللذان كان لهما من الفضل مايبليغ عنان السماء

"امي نصيرة وابي مصطفى " الي من كانوا معني في دروب هذا المشوار الي من كانوا معي في

طريق النجاح والخير صديقاتي "هاجر وشيماء وبية وخديجة "

عائشة جلابي

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

والصلاة والسلام على أشرف المرسلين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم أما بعد: الحمد لله الذي وفقنا على إتمام هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضلته تعالى أهدي ثمرة جهدي هذا إلى: أمي ثم أمي

ثم أمي.....

إلى روعي أبي رحمه الله

إلى إخوتي (حسين وبشير)

وإلى كل أخواتي إلى كل من علمني حرف أساتذتي

إلى كل أصدقائي إلى من نسيهم القلم ولم ينساهم القلب

خديجة أحميميد

إهداء

الحمد لله و الصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد: الحمد لله

الذي وفقني لتثمين هذه الخطوة في مسيرتي الدراسية بمذكرتي هذه ثمرة الجهد

و النجاح بفضلته تعالى إلى من وهبوني الحياة والأمل والنشأة على شغف الاطلاع والمعرفة ومن علموني أن

أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر، برا، وإحسانا ووفاء لهما والداي العزيزين. إلى من وهبني الله نعمة وجودهم

في حياتي إلي العقد المتين أخواتي وإخواني، إلى من كانوا لي عوناً في رحلة بحثي جدتي وجدي وبنات

أخوالي واصدقائي وصديقاتي، إلى من أخذ بيد نحو ما أريد وأعاد إلى

تقني بقدرتي على التقدم زوجي العزيز، إلى من أضاء بعلمه عقل غيره أو هدى بالجواب الصحيح حيرة سائله

فأظهر بسماحته تواضع العلماء و رحابته سماحة العارفين

إلى كل من كان لهم أثر على حياتي وإلى كل من أحبهم قلبي ونسيهم قلبي، إلى كل قسم هندسة كيميائية،

وإدارة التكنولوجيا وجميع دفعة 2023

تواتي إبراهيم شيماء

إهداء

أحمد الله عز وجل على منه و عونه لإتمام هذا البحث إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى
أحقق له آماله إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى إلى الإنسان الذي إمتلك
الإنسانية بكل قوة إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات جسام إلى مدرستي الأولى في الحياة
أبي الغالي على قلبي أطل الله في عمره إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء و الحنان إلى
التي صبرت على كل شيء التي رعتني حق الرعاية و كانت سندي في الشدائد و كانت دعواها
لي بالتوفيق تتبعني خطوة بخطوة في عملي إلى من إرتحت كلما تذكرت إبتسامتها في وجهي
نبح الحنان أُمي أعز ملاك على القلب و جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين؛ إلي أخي
الذي تقاسم معي عبء الحياة وإلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذواتنا و في
أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى. قال الله تعالى " إن الله لا يغير ما بقوم حتى يغيروا
ما بأنفسهم " الآية 11 من سورة الرعد. إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل

دحمري هاجر



شكر و عرفان

أشكر الله العلي القدير الذي انعم علينا بنعمة العقل و الدين القائل في محكم التنزيل " وفوق كل

ذي علم عليم " سورة يوسف آية 76صدق الله العظيم

وقال رسول الله (صلى الله عليه و سلم) : " من صنع إليكم معروفا فكافئوه ، فإن لم تجدوا

ما تكافئونه به فادعوا له حتى تروا أنكم كافأتموه " رواه أبو داوود

وننتي ثناء حسنا وأيضا وفاء و تقديرا واعترافا منا بالجميل و نتقدم بجزيل الشكر لأولئك

المخلصين الذين لم يألوا جهدا في مساعدتنا في مجال البحث العلمي و نخص بالذكر

الأستاذ و الدكتور صلاح الدين حشاني و بوطبة محمد على هذه الدراسة و صاحبها الفضل في

توجيهنا و مساعدتنا في تجميع المادة البحثية فجزاهما الله كل الخير. و اخيرا نتقدم بجزيل الشكر

إلى كل من مدو لنا يد العون و المساعدة في إخراج هذه الدراسة على أكمل وجه



Sommaire	page
Remerciement	a
dédicace	b
sommaire	c
liste de figures	d
liste de tableaux	e
liste d'abréviation	f
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les eaux usées et leurs méthodes de traitement.	
I.1. Introduction	4
I.2. Les eaux usées	4
I.3. Les polluants	4
I.3.1. Le phénol et composés phénoliques	4
I.3.2. Les colorants	5
I.3.3. Les métaux lourds	5
I.3.4. Les produits pharmaceutiques	5
I.3.5. Les microorganismes	5
I.4. Méthodes de traitement des eaux usées	6
I.4.1. La floculation	7
I.4.2. La coagulation-flottation	7
I.4.3. Le procédé d'adsorption	7
I.4.4. La photocatalyse	8
I.4.5. Le traitement biologique	8
I.5. Définition de la photocatalyse	9
I.6. Les photocatalyseurs à base des matériaux semiconducteurs	9
I.7. Le mécanisme de la photocatalyse	11

I.7.1. Absorption de la lumière	11
I.7.2. Production de paires électron-trou	11
I.7.3. Réaction de transfert de charges	11
I.7.4. Réaction de catalyse	11
I.7.5. Régénération du catalyseur	11
I.8. Les paramètres expérimentaux influençant l'efficacité de la photocatalyse	11
I.8.1. Dose de catalyseur	12
I.8.2. Température	12
I.8.3. Oxygène dissous	12
I.8.4. Concentration initiale des réactifs	12
I.8.5. Influence de la longueur d'onde	13
I.8.6. L'effet de PH	13
I.9. La cinétique de la photocatalyse	13
I.9.1. Modèle de Langmuir-Hinshelwood	14
Chapitre II : Méthodes de synthèse et caractérisation des matériaux semiconducteurs.	
II.1. Introduction	17
II.2. Méthodes de synthèse des matériaux semiconducteurs:	17
II.2.1. La méthode sol-gel	17
II.2.2. La synthèse hydrothermale	17
II.2.3. La méthode céramique conventionnelle	18
II.2.4. La synthèse sel fondu	18
II.2.5. La synthèse par autocombustion	19
II.3. Techniques de caractérisations des matériaux semiconducteurs	19
II.3.1. Microscopie électronique à balayage MEB	19
II.3.2. Diffraction des rayons X	20
II.3.3. Analyse BET	21
II.3.4. Analyse thermogravimétrique ATG	22

II.3.5. Analyse enthalpique différentielle	23
II.3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR	24
II.3.7. La spectrophotométrie UV-Visible	25
II.4. Synthèse de spinelle ferrite de cadmium CdFe ₂ O ₄ par voie sol-gel	28
II.4.1. Produits de départs	28
II.4.2. Protocole expérimental	28
II.4.3. Caractérisations du matériau obtenu	35
II.4.3.1. La diffraction des rayons X	35
II.4.3.2. L'analyse UV solide	35
II.4.3.3. Analyse de l'activité photocatalytique	35
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Introduction	37
III.2. Résultats de diffraction de rayons X	37
III.3. Résultats d'absorption optique	38
III.4. Résultats d'analyse BET	39
III.5. Résultats d'activité photocatalytique	40
III.5.1. Mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu méthylène en présence de CdFe ₂ O ₄	41
Conclusion générale	42
Résumé	43

Liste de tableaux

N° de tableau	titre	page
Tableau III.1	Les propriétés de phases obtenues dans l'échantillon préparé par voie sol-gel et calciné à 600 °C	38

Liste d'Abréviations :

Abréviations	Signification littérale
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
XRD	X-ray diffraction.
UV	Ultraviolet radiation
°C	Le degré Celsius
PH	Le potentiel hydrogène
PZC	Point isoél charge
MEB	La microscopie électronique à balayage
BET	Brunauer-Emmett-Teller
ATG	analyse thermogravimétrique
DSC	La calorimétrie différentielle à balayage
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LED	Une diode électroluminescente
BM	bleu méthylène
BC	bande de conduction
BV	bande de valence

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants sont devenus une partie intégrante de notre vie quotidienne moderne, ils sont largement utilisés dans de nombreux secteurs tels que le textile, la peinture, l'encre, l'alimentation, la biologie et la pharmacie [1]. La consommation et la fabrication massives de ces colorants pour répondre aux besoins d'une population croissante conduisant à générer une source majeure de pollution et leur rejet sont devenus un problème colossal qui provoque des effets épouvantables sur l'eau et les corps humains qui affectent négativement l'eau potable et la vie marine comme ainsi que la santé publique, y compris les irritations cutanées, les maladies respiratoires, les infections intestinales et le risque de cancer dans certains cas [2].

De nombreuses voies technologiques ont été proposées pour traiter les eaux usées telles que la floculation, la coagulation et le traitement biologique [3]. La photocatalyse est une méthode efficace pour éliminer les colorants organiques des eaux usées grâce à ses avantages potentiels, notamment un faible coût, un traitement facile, l'absence de pollution secondaire et une technologie verte et propre [4].

Les matériaux semiconducteurs sont largement utilisés en photocatalyse pour éliminer de l'eau et des eaux usées. Les matériaux semiconducteurs purs et dopés ou bien sous forme de composites binaires et ternaires sont souvent employés pour dégrader les polluants spécialement les déchets pharmaceutiques et les colorants [4].

D'après la littérature, la synthèse chimique par voie sol-gel est un procédé d'élaboration privilégié utilisé pour synthétiser des matériaux semiconducteurs ayant des propriétés de surface importantes, ce qui est une grande tâche en photocatalyse. Le procédé sol-gel offre une nouvelle approche de la préparation de nouveaux matériaux. Ce procédé permet un meilleur contrôle de l'ensemble des réactions mises en jeu lors de la synthèse des solides. Des systèmes homogènes à plusieurs composants peuvent être facilement obtenus. La méthode sol-gel est utile pour la fabrication de matériaux fonctionnels, tels que les photocatalyseurs, les matériaux optiques non linéaires, les ferroélectriques et les supraconducteurs [5].

À l'heure actuelle, aucune contribution scientifique n'est encore proposée sur l'élaboration du matériau spinelle de cadmium ferrite CdFe_2O_4 par voie sol-gel et la faisabilité de son utilisation en tant que photocatalyseur pour la dégradation des colorants organiques. Ce mémoire de fin d'étude vise à synthétiser un nouveau CdFe_2O_4 par voie sol-gel en utilisant l'acide citrique

Introduction générale

comme agent complexant et à évaluer ses propriétés photocatalytiques pour dégrader le bleu méthylène BM. Le matériau préparé a été examiné à l'aide d'analyses DRX, BET et UV-Visible.

Ce manuscrit est composé principalement de trois chapitres:

- Le premier chapitre présente un état d'art sur les eaux usées et leurs méthodes de traitement.
- Le deuxième chapitre traite en détail les méthodes de synthèse et caractérisation des matériaux semiconducteurs ainsi que la synthèse et caractérisations de spinelle ferrite cadmium CdFe_2O_4 .
- Le troisième chapitre expose et discute les différents résultats expérimentaux des diverses caractérisations de la phase CdFe_2O_4 .

Références bibliographiques:

Introduction générale

- [1] Bruno Lellis, Cíntia Zani Fávaro-Polonio, João Alencar Pamphile, Julio Cesar Polonio, *Biotechnology Research and Innovation*, 3, 2019, Pages 275-290,
- [2] Kunal Singha, Pintu Pandit, Subhankar Maity, Sweta Rajan Sharma, *In The Textile Institute Book Series, Green Chemistry for Sustainable Textiles*, Woodhead Publishing, 2021
- [3] Sylwia Smarzewska, Kamila Morawska, *Handbook of Advanced Approaches Towards Pollution Prevention and Control*, Elsevier, 2021, 3-32
- [4] H. K. Shon, S. Vigneswaran, Jong-Ho Kim, H.H. Ngo, *Application of a Photocatalysis System to Wastewater : A Detailed Organic Removal of Different Fractions*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 172, 2007, 559-560,
- [5] Ting Ke Tseng, Yi Shing Lin, Yi Ju Chen, Hsin ChuInt, *J Mol Sci.* 2010; 11(6): 2336–2361.

Chapitre I : Généralités sur les eaux usées et leurs méthodes de traitement

I.1. Introduction:

Ce premier chapitre est consacré à présentation des généralités sur les eaux usées, leurs polluants majeurs, les méthodes des traitements des eaux usées. Ensuite, la photocatalyse est bien détaillée dans ce chapitre, sa mécanisme de réaction, l'utilisation des matériaux semiconducteurs comme photocatalyseurs ainsi que les paramètres influençant sa performance. Ce chapitre sera terminé par une brève description de la cinétique de photocatalyse.

I.2. Les eaux usées:

Les eaux usées sont de l'eau générée après l'utilisation d'eau douce, d'eau brute, d'eau potable ou d'eau salée dans une variété d'applications ou de processus délibérés.

Une autre définition des eaux usées est "Eaux usées provenant de toute combinaison d'activités domestiques, industrielles, commerciales ou agricoles, ruissellement de surface eaux pluviales et tout afflux d'égout ou infiltration d'égout". Pour les eaux usées (également appelées égouts, eaux usées domestiques ou eaux usées municipales), qui sont les eaux usées produites par une communauté de personnes [1].

I.3. Les polluants:

I.3.1. Le phénol et composés phénoliques:

Le phénol possède des effets dangereux sur la santé qui peuvent être à la fois aigus et chroniques. Une exposition à long terme peut entraîner une respiration irrégulière, une faiblesse musculaire, des tremblements, un coma et un arrêt respiratoire à des doses mortelles chez l'homme. L'exposition humaine au phénol entraîne une irritation de la peau, des yeux et des muqueuses. Les effets chroniques dus à l'exposition au phénol peuvent être l'anorexie, la perte de poids, la diarrhée, les vertiges, la salivation et une coloration foncée de l'urine. L'exposition chronique aux phénols entraîne une irritation des systèmes gastro-intestinal et nerveux central ainsi que des tissus hépatiques, rénaux et cardiovasculaires chez les animaux [2].

Les composés phénoliques sont présents dans les effluents de divers industries telles que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, les produits pharmaceutiques, opérations de cokéfaction, fabrication de résine, plastiques, peinture, pâte à papier, papier et produits du bois [1–3]. Décharge de ces composés sans traitement peuvent conduire à des problèmes de santé graves risques pour les humains, les animaux et les systèmes aquatiques [3].

I.3.2. Les colorants:

Les colorants, composés organiques hautement colorés, trouvent de nombreuses applications dans des industries telles que le textile, la technologie alimentaire, le tannage du cuir, le papier, etc., pour les produits de coloration, les cellules solaires captant la lumière, les cellules photoélectrochimiques, etc. à leur rejet sous forme d'effluents qui finissent par contaminer les sources d'eau potable et entraver le système écologique. Les effluents d'eaux usées contaminés présentent des effets néfastes liés aux êtres humains et aux préoccupations environnementales [4].

I.3.3. Les métaux lourds:

L'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le mercure sont les métaux lourds les plus courants qui peuvent polluer l'environnement. Les métaux lourds peuvent s'infiltrer dans l'eau potable à partir de la plomberie domestique et des conduites de service, des opérations minières, des raffineries de pétrole, des fabricants d'électronique, de l'élimination des déchets municipaux, des cimenteries et des gisements minéraux naturels.

La contamination par les métaux lourds peut causer des maladies dangereuses y compris Les dysfonctionnements gastro-intestinaux et rénaux, les troubles du système nerveux, les lésions cutanées, les lésions vasculaires, les dysfonctionnements du système immunitaire, les malformations congénitales et le cancer sont des exemples de complications des effets toxiques des métaux lourds [5].

I.3.4. Les produits pharmaceutiques:

La concentration de produits pharmaceutiques dans les cours d'eau atteint désormais des niveaux dangereux, menaçant l'environnement et la santé humaine. Les rejets de produits pharmaceutiques dans l'environnement comprennent les émissions directes provenant de la fabrication de médicaments, de l'excrétion des patients et des animaux, de l'aquaculture et de l'élimination des médicaments inutilisés ou périmés [6].

I.3.5. Les microorganismes:

Les eaux usées contaminées constituent une menace sérieuse pour différents écosystèmes fragiles et les formes de vie associées. La présence de microorganismes, tels que des bactéries, des champignons, des levures et des virus dans l'eau est nocive pour l'homme. Une eau

contaminée contenant plusieurs bactéries pathogènes est la cause de plusieurs maladies y compris la typhoïde, la paratyphoïde, la dysenterie bacillaire, la gastro-entérite et le choléra [7].

I.4. Méthodes de traitement des eaux usées:

La ressource en eau est l'une des ressources les plus importantes pour l'être humain, car ainsi que des animaux et des plantes dans le monde. Avec le développement rapide de la science et technologie, de nombreuses industries telles que la chimie, la pétrochimie, la pharmacie, l'exploitation minière, les semiconducteurs et la microélectronique sont implantés dans le monde entier. Chacun de ces les industries nécessitent une grande quantité d'eau pour le traitement et l'eau rejetée par ces industries est contaminée par des polluants organiques toxiques. De plus, l'augmentation de la population mondiale augmente également les besoins en eau pure à boire et à usage domestique. La forte densité de population et le niveau de l'industrialisation ont provoqué la pollution de l'hydrosphère par des substances inorganiques et matière organique à un rythme croissant. De plus, pour répondre à la demande croissante de produits alimentaires approvisionnement pour la population croissante du monde, beaucoup de pesticides, d'herbicides sont utilisés à des fins agricoles, ce qui aggrave également la pénurie d'eau propre. Plus surtout, la réglementation environnementale devient également stricte de jour en jour pour maintenir respectueux de l'environnement pour l'être humain. Pour surmonter les problèmes de pollution de l'eau, et pour répondre aux réglementations environnementales strictes, des scientifiques et des chercheurs ont été se concentrant sur le développement de nouvelles ou l'amélioration de la purification de l'eau existante processus. D'autre part, la sensibilisation à la pollution de l'eau s'est également accrue dans le monde, et les gens ont également commencé à réaliser que l'eau n'est plus un source illimitée [8].

Un processus de traitement de l'eau idéal devrait avoir la capacité de minéraliser tous complètement les composants organiques toxiques sans laisser de sous-produits nocifs. Dans une classification plus large, biologique, mécanique, thermique, chimique ou des traitements physiques, ou leurs combinaisons, peuvent être appliqués pour purifier eau. Le choix du procédé de traitement de l'eau approprié dépend de la nature de la polluants présents dans l'eau, et sur le niveau de contamination admissible dans les eaux traitées eau. L'étude sur le traitement de l'eau a deux objectifs principaux - la réduction de niveau de contaminant dans le flux de décharge pour répondre à la réglementation environnementale, la purification de l'eau en eau ultra pure afin de pouvoir l'utiliser dans les semi-conducteurs, industries microélectroniques et pharmaceutiques. De plus, le rapport coût-efficacité du processus de traitement de l'eau joue également un rôle important dans le choix du processus [8].

I.4.1. La floculation:

La floculation est une méthode couramment utilisée pour traiter les effluents industriels et l'eau domestique contaminés par des métaux lourds. Généralement, les produits chimiques favorisant la floculation le font en générant des colloïdes de matière organique ou de métaux lourds, qui sédimentent naturellement ou sont éliminés par centrifugation. Historiquement, les particules de silice étaient utilisées à des fins de remédiation par floculation. Mais lorsqu'il s'agit de floculation via des matériaux relativement non toxiques, la cellulose est le choix préféré des industries. Récemment, la nanocellulose modifiée en surface s'est avérée efficace pour favoriser l'élimination par floculation des hydrocarbures et de nombreux métaux lourds avec des efficacités variables en fonction de leurs propriétés chimiques. De plus, les polymères de méthacrylate de 2-hydroxypropyle et de poly(oxyde d'éthylène), modifiés en nanoparticules diblocs cationiques et anioniques, ont montré des résultats prometteurs dans l'élimination des métaux lourds par floculation [9].

I.4.2. La coagulation-flottation:

La coagulation-flottation est une technique souvent utilisée dans le traitement des eaux usées laitières pour éliminer la matière organique colloïdale et les lipides, ce qui peut créer des problèmes pour les processus biologiques ultérieurs. Des coagulants inorganiques (Le pH est généralement autour de 6,5. Les unités de flottation à air dissous éliminent les colloïdes coagulés et les graisses avec le soutien de l'air et sont par conséquent le système le plus utilisé pour les moyennes et grandes industries. L'air est injecté à une pression d'environ 400 à 600 kPa, se dissolvant par conséquent en minuscules bulles d'air sous la pression atmosphérique normale dans le réservoir. Le processus de coagulation et de flottation élimine les solides et les lipides colloïdaux et en suspension, ainsi que partiellement la charge organique. Cependant, ce processus est coûteux en produits chimiques et la libération inhérente de boues épaisses contenant des lipides entraîne également une autre augmentation des coûts d'élimination des boues. Le taux d'élimination des solides en suspension peut aller jusqu'à 70 et les graisses jusqu'à 80 % et peut être suffisant pour obtenir un effluent apte à être rejeté dans le système public, réduisant les frais de livraison [9].

I.4.3. Le procédé d'adsorption:

Le procédé d'adsorption est considéré comme une meilleure alternative dans le traitement de l'eau et des eaux usées en raison de sa commodité, de sa facilité d'utilisation et de sa simplicité de conception [3, 4, 5]. Dans les stations d'épuration des eaux usées, les procédés d'adsorption

sont appliqués pour l'élimination des polluants dissous qui restent des phases biologiques ultérieures ou après des traitements d'oxydation chimique. Aujourd'hui, l'adsorbant le plus couramment adopté est le charbon actif. Il est couramment utilisé pour éliminer divers polluants de l'eau comme les colorants et les métaux lourds [10].

I.4.4. La photocatalyse:

La photocatalyse est une méthode efficace pour éliminer les colorants organiques des eaux usées grâce à ses avantages potentiels y compris un faible coût, un traitement facile, l'absence de pollution secondaire et une technologie propre [11].

La photocatalyse peut être utilisée pour décomposer une grande variété de matières organiques, acides organiques, œstrogènes, pesticides, colorants, pétrole brut, microbes (y compris les virus et les organismes résistants au chlore), molécules inorganiques telles que les oxydes d'azote.

I.4.5. Le traitement biologique:

Le traitement biologique des eaux usées est une technique moderne dans laquelle les eaux usées sont traitées avec des microorganismes au lieu de produits chimiques. De cette manière, nous essayons de prévenir les effets néfastes causés par le traitement chimique des eaux usées, tels que l'accumulation de produits chimiques dans les plans d'eau ou la prolifération d'algues. Dans le traitement biologique des eaux usées, de nombreux microorganismes aérobies et anaérobies peuvent être utilisés dans diverses méthodes pour réduire différents types de polluants présents dans l'eau et pour réduire la demande biochimique en oxygène de l'eau. Les boues activées sont également une partie très importante du traitement biologique des eaux usées car elles sont utilisées comme inoculum pour démarrer les réactions microbiennes dans les stations d'épuration. Diverses techniques de traitement biologique des eaux usées peuvent être utilisées pour éliminer une variété de polluants des eaux usées, telles que le procédé conventionnel à boues activées, les bioréacteurs à membrane ou le procédé de filtre bactérien. Le traitement biologique des eaux usées est un processus lent et nécessite une grande surface pour traiter et stocker l'eau, ce qui entraîne des coûts d'investissement et d'exploitation élevés. Le traitement biologique des eaux usées produit des microorganismes indésirables qui produisent des gaz et des mauvaises odeurs. Ces effluents traités contenant de l'eau ne peuvent pas être rejetés dans les masses d'eau car ils peuvent provoquer une modification des propriétés physicochimiques de l'eau, ce qui conduit à terme à une diminution de la population d'animaux aquatiques. Le traitement biologique des eaux usées élimine les polluants organiques mais pas tous les types de polluants tels que les détergents, les déchets cosmétiques, etc [12].

I.5. Définition de la photocatalyse:

Le mot grec photocatalyse est une combinaison de deux mots: photo (« phos » signifie lumière) et la catalyse (« katalyo » signifie briser, décomposer). La photocatalyse est un processus chimique qui utilise la lumière pour déclencher une réaction catalytique entre un catalyseur et une substance réactive. Plus précisément, la photocatalyse utilise la lumière pour exciter les électrons du catalyseur et ainsi lui donner suffisamment d'énergie pour réagir avec la substance réactive [13].

En d'autres termes, la photocatalyse est une technique de catalyse qui utilise des matériaux photosensibles pour convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique. Les catalyseurs utilisés en photocatalyse sont généralement des semiconducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2), le sulfure de cadmium (CdS) ou le disulfure de molybdène (MoS_2).

La photocatalyse est utilisée dans de nombreuses applications, notamment dans la purification de l'eau, la production d'hydrogène à partir d'eau, la dégradation de polluants organiques, la synthèse de produits chimiques, et la production d'énergie solaire.

L'un des avantages de la photocatalyse est qu'elle est une méthode respectueuse de l'environnement car elle utilise l'énergie solaire pour activer les réactions chimiques, plutôt que des sources d'énergie non renouvelables telles que les combustibles fossiles. De plus, elle permet souvent de réaliser des réactions plus efficacement et à des températures plus basses que les méthodes conventionnelles de catalyse.

Cependant, la photocatalyse présente également des défis, tels que la nécessité de choisir le catalyseur approprié pour une réaction spécifique, la gestion de la durabilité du matériau photosensible, et la limitation de l'efficacité en raison de la concurrence des réactions parallèles ou d'autres facteurs.

I.6. Les photocatalyseurs à base des matériaux semiconducteurs:

Les matériaux semiconducteurs sont particulièrement utiles pour le processus photocatalytique en raison d'une combinaison favorable de structure électronique, de propriétés d'adsorption de la lumière, caractéristiques de transport de charge et temps de montée de l'état excité. Comme le semiconducteur a une structure électronique spécifique constituée d'une bande de valence remplie et d'une bande de conduction vide, il peut être utilisé comme photocatalyseur. La bande de valence est la bande composée de la totalité orbitale moléculaire occupée, de faible énergie. Par contre, la bande de conduction est la bande de l'orbitale moléculaire qui sont riches en

énergie, suffisante pour faire les électrons libres de se déplacer d'un atome à l'autre sous l'influence de l'énergie appliquée. Le l'écart d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est appelé bande interdite énergie, par exemple. Il nécessite une énergie appliquée pour promouvoir l'électron de la bande de valence à bande de conduction, et puisque l'énergie de la bande interdite est différente pour différents semi-conducteurs, l'énergie requise est également différente pour différents semi-conducteurs. Lorsqu'un photon avec une énergie suffisante active le semi-conducteur, l'électron saute de la bande de valence d'énergie inférieure remplie à une conduction vide d'énergie supérieure. Comme la bande de conduction n'est que partiellement remplie, l'électron peut se déplacer librement à travers le réseau semiconducteur. D'autre part, la vacance qui en résulte électron dans la bande de valence nouvellement partiellement remplie est également libre de se déplacer. La vacance ou l'absence d'électron est généralement appelée trou et est désignée par h^+ . [22]

L'oxydation photocatalytique par un photocatalyseur semiconducteur tel que TiO_2/UV , a reçu une attention considérable ces dernières années comme alternative au traitement des eaux polluées par composés organiques toxiques. La photocatalyse utilise généralement la lumière UV-A à faible énergie et catalyseurs réutilisables, et il ne nécessite aucun ajout d'autres oxydants forts. De plus, la photocatalyse peut également utiliser la lumière du soleil puisqu'environ 3% du spectre solaire atteignant la terre se situe dans la gamme de longueurs d'onde UV-A. Les avantages de la photocatalyse par rapport aux autres méthodes conventionnelles peuvent être résumés comme suit [14]:

- Presque tous les polluants organiques, y compris résistants aux radicaux hydroxyles, tels que le carbone tétrachlorure, dans les eaux usées peut être minéralisé.
- Ce processus est connu sous le nom de technologie verte car les produits de dégradation (dioxyde de carbone, eau et acides minéraux) sont inoffensifs pour l'environnement.
- L'oxygène atmosphérique est utilisé comme oxydant et aucun autre oxydant n'est requis.
- Les photocatalyseurs sont bon marché, non toxiques, stables, biologiquement et chimiquement inertes, insoluble dans la plupart des conditions et réutilisable.
- La lumière UV à faible énergie est utilisée pour l'activation du photocatalyseur et même la lumière solaire peut être utilisée.

- Économiquement, il est comparable à la méthode d'adsorption sur charbon actif pour moyennes et grandes capacités.

I.7. Le mécanisme de la photocatalyse:

Le mécanisme de la photocatalyse implique plusieurs étapes [15]:

I.7.1. Absorption de la lumière: Le matériau photosensible (catalyseur) absorbe de la lumière (généralement des photons de haute énergie) et excite des électrons de sa bande de valence vers sa bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou.

I.7.2. Production de paires électron-trou: La lumière absorbée crée des paires électron-trou dans le matériau photosensible. Les électrons excités sont libérés de leur atome et se déplacent vers la bande de conduction, tandis que les trous restent dans la bande de valence.

I.7.3. Réaction de transfert de charges: Les paires électron-trou produites peuvent interagir avec les molécules réactives (ou substrats) présentes dans le milieu de réaction. Les électrons peuvent être transférés aux molécules réactives, tandis que les trous peuvent réagir avec d'autres molécules (par exemple, des molécules d'eau pour produire des radicaux hydroxyles).

I.7.4. Réaction de catalyse: Les électrons transférés aux molécules réactives interagissent avec elles pour produire des produits de réaction. Dans le cas de la dégradation de polluants, cela peut signifier la transformation des polluants en produits moins toxiques ou non toxiques.

I.7.5. Régénération du catalyseur: Une fois que les électrons ont été transférés aux molécules réactives, le matériau photosensible est maintenant chargé positivement (trous) et a perdu sa capacité catalytique. Le catalyseur doit donc être régénéré pour reconstituer les paires électron-trou et permettre la poursuite de la réaction.

Le mécanisme de la photocatalyse peut varier en fonction des matériaux photosensibles et des substrats impliqués dans la réaction. Les étapes décrites ci-dessus sont cependant les principales étapes impliquées dans la plupart des processus de photocatalyse.

I.8. Les paramètres expérimentaux influençant l'efficacité de la photocatalyse:

L'efficacité de l'oxydation photocatalytique dépend d'une série de paramètres opérationnels, dont l'impact sur le processus est discuté ci-dessous [16].

I.8.1. Dose de catalyseur:

L'augmentation de la dose de photocatalyseur entraîne une augmentation de la surface active disponible pour les processus d'adsorption et de dégradation. En revanche, la turbidité de la solution augmente, donc la pénétration du flux par les photons est limitée [17]. De plus, une diminution de la surface peut également être observée dans le cas de forte concentration en solides, les particules de photocatalyseurs forment des agglomérats [18]. Par conséquent, la vitesse initiale de photoréaction et son efficacité sont directement proportionnelles à la masse du catalyseur. Cependant, lorsque la dose critique est dépassée, la vitesse de réaction sera indépendante et reste constante et dans certains cas elle décroît avec l'augmentation de la dose de catalyseur.

I.8.2. Température:

De nombreuses études ont révélé la dépendance de l'efficacité et de la vitesse de la photocatalyse à la température [19]. Généralement, le processus doit être effectué dans la plage de température de 20 à 80 °C [20]. A très basse température (c'est-à-dire en dessous de 0°C), l'activité du photocatalyseur diminue et la désorption du produit final de la surface du photocatalyseur devient un obstacle de la vitesse de réaction. En revanche, à température supérieure à 80 °C, l'adsorption des contaminants devient inefficace et donc la photodégradation est limitée [21].

I.8.3. Oxygène dissous:

La concentration de l'oxygène dissous dans le système photocatalytique est très importante car elle assure le piégeage efficace des électrons dans la bande conductrice et empêche leur recombinaison [21]. La présence d'oxygène dissous influence également la formation de radicaux oxygénés autres que les hydroxyles et garantit la stabilité des radicaux formés, la minéralisation et la réaction photocatalytique elle-même. L'oxygène dissous permet également de retenir les particules de photocatalyseur dans la suspension. Cependant, l'utilisation d'un photoréacteur équipé de l'alimentation en oxygène pur coûte très cher mais il peut être remplacé par de l'air par conséquent des différences significatives dans les performances du procédé peuvent être observées.

I.8.4. Concentration initiale des réactifs:

D'après la littérature, la photodégradation est fortement influencée par la concentration initiale du polluant, le processus est favorable aux faibles concentrations. En ce qui concerne les colorants, des résultats similaires ont été rapportés pour les travaux sur l'oxydation photocatalytique du méthyle orange et la rhodamine B [21].

Par conséquent, quand la concentration en colorant augmente la quantité de colorant adsorbée sur la surface du photocatalyseur augmente. En effet, à des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du photocatalyseur, ce qui réduit ou empêche ainsi la production de paires photogénérées e^-/h^+ , ce qui a pour effet de diminuer son activité photocatalytique.

I.8.5. Influence de la longueur d'onde:

L'activité photocatalytique consiste généralement sur l'activation d'un matériau semi-conducteur par un faisceau rayonnement lumineux, par conséquent la variation de la vitesse de la réaction suit la même allure que le spectre solaire. Le contaminant à dégrader ne doit pas absorber dans les mêmes longueurs d'onde que le photocatalyseur pour atteindre une activation optimale du photocatalyseur. Pour cela, il faut irradier le semiconducteur avec des photons ayant une énergie $h\nu$ / supérieure ou égal sa bande interdite pour assurer la formation des paires photoinduits (électron-trou). Pour la phase Anatase de TiO_2 , la création des paires électron-trou nécessite d'irradier le photocatalyseur avec des photons dans la longueur d'onde $\lambda < 410$ nm vue que l'énergie de la bande interdite est de l'ordre de 3.2 eV [21].

I.8.6. L'effet de pH:

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Le pH a un grand effet sur l'efficacité de la photodégradation des colorants à la surface de semi-conducteur. La surface de ce dernier est constituée de zones amphotères qui peuvent devenir chargés positivement ou négativement selon le pH de la solution. En effet, la surface du photocatalyseur est chargé positivement à $pH < pH_{PZC}$, chargé négativement à $pH > pH_{PZC}$ et neutre quand le pH prend la valeur du point zéro charge (PZC) [21].

I.9. La cinétique de la photocatalyse:

Dans un système photocatalytique, la vitesse de réaction ne dépend pas seulement de la « résistance de réaction », mais aussi sur la concentration d'électrons-trous photogénérés paires qui dépend de l'intensité du rayonnement d'énergie appropriée s'exerçant sur le système et sur leur taux de recombinaison. A l'état d'équilibre ou au maximum concentration de paires électron-trou atteinte, la vitesse de réaction photocatalytique dépend sur plusieurs facteurs tels que les propriétés électroniques, chimiques et morphologiques du semi-conducteur, présence d'additifs dans le système réactif, donneur-accepteur et acide-base propriétés de la solution et du solide, température et pression de la réaction système, etc..

Les paires photogénérées d'un semiconducteur éclairé particule, c'est-à-dire TiO_2 , ont été incorporés à un circuit électrique très simple comme le montre Illustration 2.3. On remarque que la disponibilité des charges électriques dans la branche (b) devient d'autant plus élevée que la résistance globale de la branche (a) devient plus importante et/ou la résistance globale de la branche (b) devient moins importante. Cela indique une meilleure utilisation des paires photoinduites avec une augmentation du rendement quantique.

Les valeurs de résistance en tant que r dans la branche (b) de la figure 2.3 ne sont généralement pas significatives dans à la fois les interfaces solide-liquide et gaz-solide, en particulier lorsque les semi-conducteurs sont en la forme polycristalline. D'autre part, les valeurs de ψ_{cat} et ψ_{an} avec les propriétés physico-chimiques de surface des particules influencent fortement le pouvoir catalytique comportement du semi-conducteur. L'adsorption des charges, le transfert de charge de et au réactif et la désorption des produits de la photoréaction sont indispensables les étapes cinétiques et leur rôle doivent être évalués à chaque fois comme en catalyse. Ces termes pourraient être conventionnellement indiqués par ψ_{ads} (surtension due à l'adsorption), ψ_{ct} (surtension due au transfert de charge), et ψ_{des} (surtension due à la désorption). Le la modification de certaines des étapes mentionnées ci-dessus peut fortement influencer la cinétique du processus photocatalytique et le processus de modification pourrait inclure la synthèse de phase cristalline appropriée du catalyseur, dopage du catalyseur par des ions de métaux de transition et ajout d'additifs appropriés dans la solution tels que Fe^{3+} , Fe^{2+} , H_2O_2 . De plus, le la cinétique de la réaction photocatalytique hétérogène est affectée de manière complexe par la concentration du champ de rayonnement [21].

I.9.1. Modèle de Langmuir-Hinshelwood:

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est le plus utilisé pour décrire l'oxydation photocatalytique de la majorité des polluants. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- 1) L'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir.
- 2) Les étapes d'adsorption et désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique.
- 3) La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle Langmuir-Hinshelwood est relié à la concentration initiale en polluant par l'équation: Où La vitesse (r) et les paramètres cinétiques k_r et K expérimentaux de la dégradation des composés organiques peu biodégradables par la photocatalyse peuvent être déterminés par trois méthodes:

- 1- Assimiler le photoréacteur à un réacteur idéal.
 - 2- Prendre en compte la résistance au transfert en se basant sur des corrélations.
-

3- Résoudre l'équation de transport du polluant.

La première méthode est la plus simple et la plus facile à réaliser [21].

Références bibliographiques:

Chapitre I

- [1] Nadia Khan, Zahra A. Tabasi, Jiabin Liu, Baiyu H. Zhang, Yuming Zhao, J. Mar. Sci. Eng. 2022, 10, 534.
- [2] Deyala M. Naguib, Nahla M. Badawy, Journal of Environmental Chemical Engineering 8, 2020, 103592.
- [3] A. Barrios-Martinez, E. Barbot, B. Marrot, P. Moulin, N. Roche, Journal of Membrane Science 281, 2006, 288-296.
- [4] P. Moradihamedani Polymer Bulletin volume 79, 2603-2631, 2022.
- [5] Tawfik A. Saleh, Mujahid Mustaqeem, Mazen Khaled, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 17, 2022, 100617.
- [6] Kundan Samal, Saswat Mahapatra, Md Hibzur Ali Energy Nexus, 6, 16 June 2022, 100076
- [7] Werner L. Desiante, Louis Carles, Simon Wullschleger, Adriano Joss, Christian Stamm, Kathrin Fenner, Water Research, 217, 2022, 118413.
- [9] E.A. López-Maldonado, M.T. Oropeza-Guzman, J.L. Jurado-Baizaval, A. Ochoa-Terán, Journal of Hazardous Materials, 279, 2014, 1-10.
- [10] Ali, I., Gupta, V. Natural Protocols, 1, 2661-2667, 2006.
- [11] Juan José Rueda-Marquez a, Irina Levchuk b, Pilar Fernández Ibañez c, Mika Sillanpää a Journal of Cleaner Production, 258, 2020, 120694.
- [12] C. M. Narayanan, Vikas Narayan Sustainable Environment Research, 29, 33, 2019.
- [13] M. Bodzek, M. Rajca, Ecol Chem Eng S., 19, 2012, 489-512.
- [14] S. Mozia, Sep Purif Techn, 73, 2010, 71-91.
- [15] O. K. Dalrymplea, E. Stefanakos, M. A. Trotz, D. Y. Goswami, Appl Catal B: Environ, 98, 2010, 27-38.
- [16] S. P. Kamble, S. B. Sawant, V. G. Pangarkar, Ind Eng Chem Res, 42, 2003, 6705-6713.
- [17] S. Kaneco, M. A. Rahman, M. N. Amin, T. Suzuki, K. J. Ohta? Photochem Photobiol. A: Chem., 163, 2004, 419-424.
- [18] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, Appl Catal. B., 49, 2004, 1-14.
- [19] Y. Paz Y, C.R. Chimie, 9, 2006, 774-787.
- [20] D. Bahnemann, Sol Energy, 77, 2004, 445-459.
- [21] Gaya UI, Abdullah AH. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev., 9, 2008, 1-12.
- [22] Li, X., Yu, J., Jaroniec, M, Chemical Reviews, 2019, 119, 3, 3962-4179

Chapitre II : Méthodes de synthèse et caractérisation des matériaux semiconducteurs

II.1. Introduction :

Ce deuxième chapitre est divisé en deux parties principales, la première représente un état d'art qui traite en détail les différentes méthodes de synthèse des matériaux semiconducteurs. Elle décrit leurs types, leurs avantages et leurs inconvénients. La seconde partie est consacrée à la présentation bibliographique des diverses techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés structurales, morphologiques, thermiques et photocatalytiques de ce type matériaux.

II.2. Méthodes de synthèse des matériaux semiconducteurs:

II.2.1. La méthode sol-gel:

La méthode sol-gel est largement appliquée dans la préparation de matériaux céramiques tels que les oxydes métalliques, les nitrures et les carbures. Cette technique offre plusieurs avantages par rapport aux technologies de synthèse conventionnelles: basse température de réaction, bon contrôle de la composition, niveau de pureté élevé et possibilité de développer des procédés pour des applications à grande surface.

Dans cette technique, la réaction se produit principalement par hydrolyse et condensation d'un précurseur (inorganique ou organométallique) entraînant la formation d'un sol qui, après une série de réactions chimiques et/ou de traitements thermiques doux, se transforme en un gel, qui est calciné pour obtenir le matériel à élaborer.

La méthode sol-gel est considérablement efficace pour modifier la surface des substrats. L'obtention d'une surface élevée et de surfaces stables est l'avantage le plus important de cette méthode. Les propriétés chimiques et physiques des matériaux obtenus par la méthode sol-gel sont liées aux conditions expérimentales appliquées [1].

II.2.2. La synthèse hydrothermale:

La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse de matériaux qui dépend de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression (pression autogène).

La formation de la phase désirée est réalisée dans un dispositif constitué d'un récipient sous pression en acier appelé autoclave contient l'eau comme solvant. Un gradient de température est maintenu entre les extrémités opposées de la chambre de croissance. À l'extrémité la plus chaude, le soluté nutritif se dissout, tandis qu'à l'extrémité la plus froide, il se dépose sur un germe cristallin, faisant croître le cristal souhaité [2].

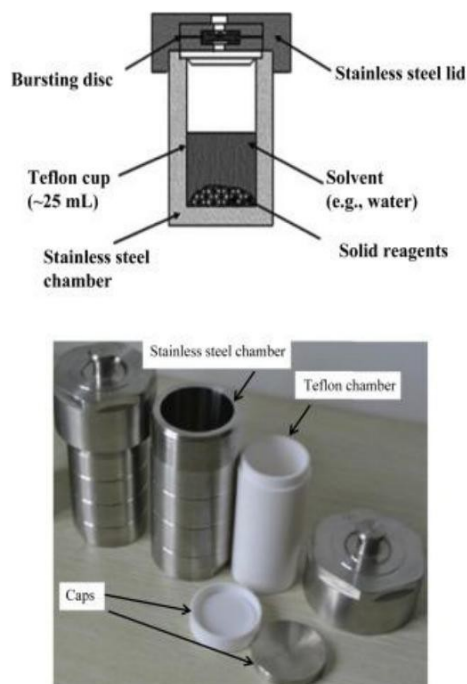


Figure II.1: Autoclave pour la synthèse hydrothermale.

II.2.3. La méthode céramique conventionnelle:

La méthode céramique conventionnelle est une technique traditionnelle largement utilisée pour synthétiser les matériaux semi-conducteurs. Dans cette technique, des quantités stœchiométriques des produits de départ y compris des oxydes, des sulfates, des nitrates et autres sont mélangées par agitation mécanique dans un bucher contenant un solvant plus souvent l'acétone pendant 2 heures. Le mélange obtenu est séché dans une étuve à 80 °C puis broyé à main dans un mortier d'agate ou porcelaine pendant 6 heures pour obtenir une poudre fine et homogène. Cette poudre subit une calcination dans un four pour obtenir le matériau céramique souhaité.

La méthode céramique conventionnelle est relativement peu coûteuse, simple et elle conduit à des résultats acceptables. Certains inconvénients qui peuvent être identifiés sont un mauvais comportement au frittage, une non-uniformité de la taille et de la forme des particules, un manque de reproductibilité, un caractère multiphasique traduit par l'apparition d'une ou plusieurs phases parasites et la perte de stœchiométrie [3].

II.2.4. La synthèse sel fondu :

La synthèse sel fondu implique l'utilisation d'un sel fondu comme milieu réactionnel pour préparer des matériaux semi-conducteurs à partir de leurs précurseurs constitutifs. Le sel fondu

agit comme solvant et facilite la réaction en augmentant la surface de contact entre les réactifs et leur mobilité. Le choix des sels fondus est d'une importance primordiale pour la réussite de cette méthode. Le sel doit répondre à certaines exigences de qualité importantes telles qu'un point de fusion bas, une compatibilité avec les espèces réactives et une solubilité aqueuse optimale.

L'emploi de sel fondu peut augmenter la cinétique de la réaction tout en diminuant la température de synthèse, augmenter le degré d'homogénéité des réactifs, contrôler la taille et la morphologie cristallines et réduire le niveau d'agglomération [4].

II.2.5. La synthèse par autocombustion:

La synthèse par autocombustion est un procédé de préparation de matériaux, typiquement des oxydes métalliques ou des céramiques, par combustion d'un mélange précurseur à une température relativement basse (inférieure à 1000 °C) en l'absence de toute source extérieure de chaleur.

Le processus implique la formation d'une réaction exothermique auto-entretenue entre un carburant (généralement un composé organique tel que l'acide citrique, la glycine ou l'urée) et un oxydant (généralement un nitrate ou un chlorure de métal). La réaction de combustion produit de la chaleur et des gaz, qui font avancer la réaction et entraînent la formation du matériau souhaité.

Les avantages de la méthode de synthèse par autocombustion comprennent sa simplicité, son faible coût et sa capacité à produire des matériaux avec un degré élevé d'homogénéité et de pureté. Le processus permet également un contrôle précis de la composition et des propriétés du matériau en ajustant les matériaux de départ et les conditions de combustion.

Cependant, il existe également des défis associés à la synthèse par autocombustion, tels que la nécessité de contrôler soigneusement les conditions de réaction pour éviter une combustion incomplète ou la formation de sous-produits indésirables. Le procédé est également limité à la synthèse de certains types de matériaux, et peut ne pas convenir à des compositions ou structures plus complexes [6].

II.3. Techniques de caractérisations des matériaux semiconducteurs:

II.3.1. Microscopie électronique à balayage MEB :

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique efficace utilisée pour examiner la morphologie du matériau analysé. Un microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope électronique qui produit des images d'un échantillon en balayant la surface

avec un faisceau focalisé d'électrons. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux contenant des informations sur la topographie de surface et la composition de l'échantillon. Le faisceau d'électrons est balayé selon un motif de balayage tramé, et la position du faisceau est combinée avec l'intensité du signal détecté pour produire une image.

Dans le MEB le plus courant, les électrons secondaires émis par les atomes excités par le faisceau d'électrons sont détectés à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires (détecteur Everhart-Thornley). Le nombre d'électrons secondaires pouvant être détectés, et donc l'intensité du signal, dépend, entre autres, de la topographie de l'échantillon. Certains MEB peuvent atteindre des résolutions supérieures à 1 nanomètre.

Les échantillons sont observés sous vide poussé dans un MEB conventionnel, ou dans des conditions de vide faible ou humides dans un MEB à pression variable ou environnemental, et à une large gamme de températures cryogéniques ou élevées avec des instruments spécialisés [7].



Figure II.2: Microscope électronique à balayage de marque JEOL.

II.3.2. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X DRX est une technique d'analyse largement utilisée pour évaluer la cristallinité et identifier la structure des différents échantillons solides. Le phénomène de diffraction cristalline des rayons X résulte d'un processus de diffusion dans lequel les rayons X sont diffusés par les électrons des atomes présents dans l'échantillon sans changer la longueur d'onde. Étant donné que les rayons X ont des longueurs d'onde (entre 0,2 et 10 nm) comparables

à l'espacement interatomique d'un solide cristallin, le faisceau de rayons X incident diffracte dans des directions spécifiques prédites par la loi de Bragg.

Le diagramme de diffraction résultant est nommé diffractogramme, il donne les positions et les intensités des effets de diffraction qui sont une propriété physique fondamentale du matériau, fournissant non seulement l'identification mais aussi l'élucidation complète de sa structure [8].



Figure II.3: Diffractomètre de marque Advanced Bruker D8.

II.3.3. Analyse BET:

L'analyse de Brunauer-Emmett-Teller BET est une technique analytique utilisée pour déterminer la surface spécifique et la distribution de taille de pores de matériaux solides. Cette technique est basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte, tel que l'azote, sur la surface de l'échantillon solide à analyser. La surface spécifique mesurée est donnée en m^2/g .

L'analyse BET est principalement utilisée pour caractériser les matériaux photocatalyseurs, la finesse du ciment et du béton, la capacité d'adsorption d'un charbon actif, les performances d'adsorption des purificateurs de gaz et l'étude des nanomatériaux [9].



Figure II.4: Analyseur BET de marque Quantachrome NOVA 2200.

II.3.4. Analyse thermogravimétrique ATG :

L'analyse thermogravimétrique ATG est une technique puissante pour la mesure de la stabilité thermique ainsi que la formation de phase des matériaux semi-conducteurs. Dans cette méthode, les changements de la masse d'un échantillon sont mesurés pendant que sa température est augmentée. L'humidité et le contenu volatil d'un échantillon peuvent être mesurés par l'analyse ATG.

L'appareillage de l'analyse thermogravimétrique ATG se compose essentiellement d'une balance très sensible pour mesurer les changements de la masse et d'un four programmable pour contrôler le taux de chauffage de l'échantillon.

La balance est située au-dessus du four et est thermiquement isolée de la chaleur. Un fil suspendu de haute précision est suspendu de la balance vers le bas dans le four. Au bout du fil de suspension se trouve le porte-échantillon dont la position doit être reproductible. La balance doit être isolée des effets thermiques en utilisant généralement une chambre thermostat pour maximiser la sensibilité, l'exactitude et la précision de la pesée. L'ajout d'un spectromètre infrarouge au l'appareil ATG permet l'analyse et l'identification des gaz générés par la dégradation de l'échantillon.

Un dispositif ATG moderne est sensible à 0,1 μg d'échantillon et peut aboutir une température de 1500 $^{\circ}\text{C}$, il est généralement équipé d'un ordinateur capable de calculer le pourcentage de

perte de masse. L'analyse ATG se fait sous une atmosphère d'air ou d'un autre gaz avec une vitesse de chauffage peut varier de 0,1 à 200 °C/min [10].

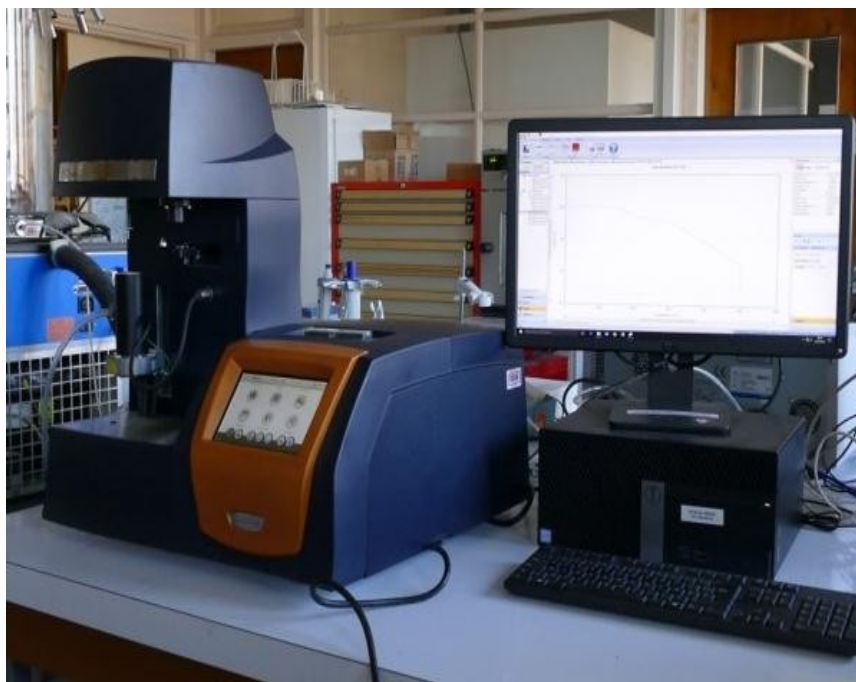


Figure II.5: Appareil ATG de marque Mettler Toledo.

II.3.5. Analyse enthalpique différentielle:

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique utilisée pour mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon lorsqu'il est chauffé ou refroidi dans des conditions contrôlées.

La DSC est utilisée pour étudier le comportement thermique des matériaux et est particulièrement utile pour caractériser les transitions thermiques des polymères, telles que la fusion, la cristallisation, la transition vitreuse et les réactions chimiques.

Dans une expérience DSC typique, un échantillon et un matériau de référence sont placés dans des cellules séparées, et les deux sont chauffés ou refroidis à une vitesse contrôlée. La différence de flux de chaleur entre l'échantillon et les cellules de référence est mesurée en fonction de la température. Lorsque l'échantillon subit des transitions thermiques, il absorbe ou libère de la chaleur, qui peut être détectée par l'instrument DSC.

La courbe DSC résultante montre les changements de flux de chaleur en fonction de la température. En analysant la courbe, il est possible de déterminer les propriétés thermiques de l'échantillon, telles que l'enthalpie de fusion ou de cristallisation, la température de transition

vitreuse et le début des réactions chimiques. La DSC est largement utilisée en science des matériaux, en chimie et en pharmacie pour étudier les propriétés thermiques des matériaux et comprendre leur comportement dans différentes conditions [11].



Figure II.6: Machine DSC de marque DSC Q800.

II.3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR:

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR est une technique d'analyse utilisée pour l'identification de groupements fonctionnelles ainsi que ses différents modes de vibrations des matériaux organiques, inorganiques et polymères en utilisant la lumière infrarouge pour balayer les échantillons. Des modifications du motif caractéristique des bandes d'absorption indiquent clairement un changement dans la composition du matériau. Le FTIR est utile pour identifier et caractériser des matériaux inconnus, détecter des contaminants dans un matériau, trouver des additifs et identifier la décomposition et l'oxydation.

En fonction de la plage de fréquence d'absorption infrarouge $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, les groupes moléculaires spécifiques prédominant dans l'échantillon seront déterminés à l'aide de données spectrales dans le logiciel automatisé de spectroscopie [12].



Figure II.7: Appareil IR de marque IRAffinity-1.

II.3.7. La spectrophotométrie UV-Visible:

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique utilisée pour mesurer l'absorbance ou la transmission de la lumière par un échantillon dans la région ultraviolette (UV) ou visible du spectre électromagnétique. Cette technique est largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques, notamment la chimie, la biochimie et la physique.

Le principe de base de la spectrophotométrie UV-Visible consiste à faire passer un faisceau de lumière à travers un échantillon et à mesurer l'intensité de la lumière transmise ou absorbée par l'échantillon. La quantité de lumière absorbée ou transmise par l'échantillon dépend de la concentration de l'échantillon et de son interaction avec les longueurs d'onde spécifiques de la lumière utilisée.

La spectrophotométrie UV-Visible est souvent utilisée en chimie analytique pour déterminer la concentration d'une substance particulière dans un échantillon. Cela se fait en mesurant l'absorbance d'une concentration connue de la substance et en la comparant à l'absorbance de l'échantillon inconnu. En utilisant la loi de Beer Lambert, qui relie l'absorbance d'un échantillon à sa concentration et à la longueur du trajet de la cellule d'échantillon, la concentration de l'échantillon inconnu peut être calculée.

En plus de l'analyse quantitative, la spectrophotométrie UV-Visible est également utilisée dans l'analyse qualitative pour identifier la présence de certains groupes fonctionnels ou chromophores dans un échantillon. Cela se fait en observant les spectres d'absorption de l'échantillon et en les comparant aux spectres connus de divers groupes fonctionnels.

Dans l'ensemble, la spectrophotométrie UV-Visible est une technique polyvalente et largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques, fournissant des informations précieuses sur la concentration et la composition des échantillons [13].

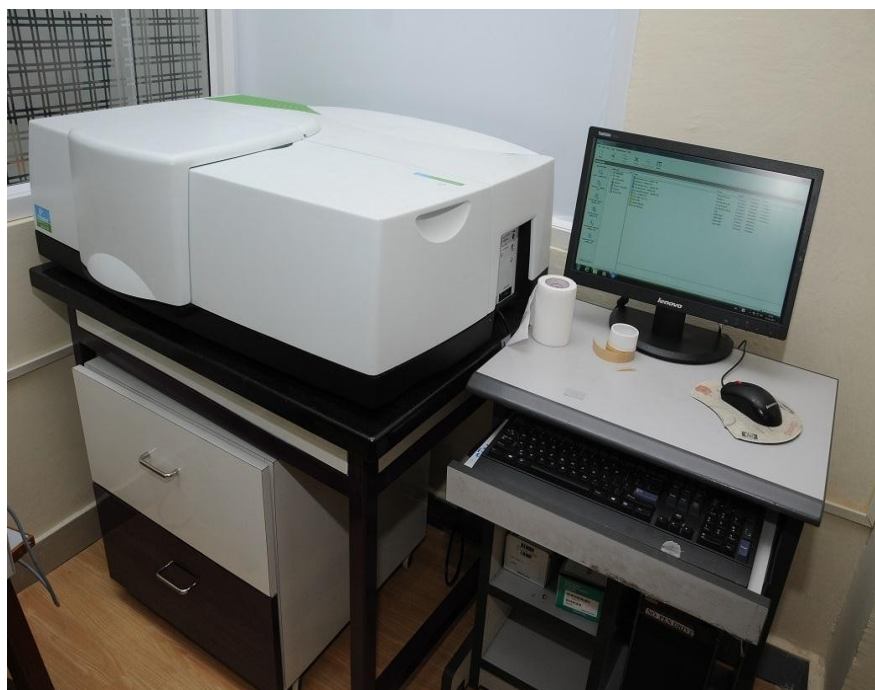


Figure II.8: Spectrophotomètre UV-Visible Perkin Elmer LAMBDA 950.

La spectrophotométrie UV-Visible peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite d'un matériau, qui est la quantité minimale d'énergie requise pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'énergie de la bande interdite est un paramètre important dans l'étude des semi-conducteurs, car elle détermine les propriétés électroniques du matériau.

Pour mesurer l'énergie de bande interdite d'un matériau à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible, l'échantillon est d'abord préparé sous forme de film mince ou de poudre. L'échantillon est ensuite placé dans un spectrophotomètre UV-Visible et exposé à une gamme de longueurs d'onde de lumière.

Lorsque la longueur d'onde de la lumière varie, la quantité de lumière absorbée par l'échantillon est mesurée. L'énergie de la lumière absorbée peut être calculée à l'aide de l'équation $E = hc/\lambda$, où E est l'énergie, h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et λ est la longueur d'onde de la lumière.

Le tracé de la quantité de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde de la lumière est appelé spectre d'absorption. L'énergie de la bande interdite peut être déterminée à partir du spectre d'absorption en identifiant le début de l'absorption, qui correspond à la quantité minimale d'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

L'énergie de bande interdite d'un matériau peut être utilisée pour déterminer ses applications potentielles dans divers domaines, tels que les cellules solaires et l'optoélectronique. En général, les matériaux avec une énergie de bande interdite plus petite conviennent mieux aux applications de cellules solaires, tandis que les matériaux avec une énergie de bande interdite plus grande conviennent mieux aux applications optoélectroniques.

L'énergie de la bande interdite d'un matériau peut être estimée en analysant sa courbe de réflectance à l'aide de la méthode du tracé Tauc. La méthode du tracé Tauc est basée sur la relation entre le coefficient d'absorption (α) et l'énergie des photons ($h\nu$) près du bord de la bande, qui peut être exprimée comme suit [13]: $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$

II.4. Synthèse de spinelle ferrite de cadmium CdFe_2O_4 par voie sol-gel:

II.4.1. Produits de départs :

Les produits de départs pour élaborer le spinelle ferrite de cadmium CdFe_2O_4 sont des nitrates hydratés de cadmium et de fer comme la montre la figure :



Figure II.9: Les produits de départs nécessaires pour élaborer le spinelle ferrite de cadmium CdFe_2O_4 désiré.

II.4.2. Protocole expérimental:

Des nanoparticules de spinelle ferrite de cadmium CdFe_2O_4 ont été synthétisées par la méthode sol-gel d'acide citrique en utilisant des nitrates de cadmium et de fer comme matières premières, l'acide citrique comme agent complexant.

Des solutions aqueuses de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été ajoutées à une solution d'acide citrique dans le rapport molaire (1:2:3), sous agitation magnétique à température de 70 °C pendant 4 heures, une solution rouge brique de caractère visqueuse s'est formée. Pour éliminer l'eau résiduelle, le gel obtenu a été séché à 100 °C pendant 24 h puis légèrement broyé. La poudre résultante a été calcinée à 600 °C pendant 6 h avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

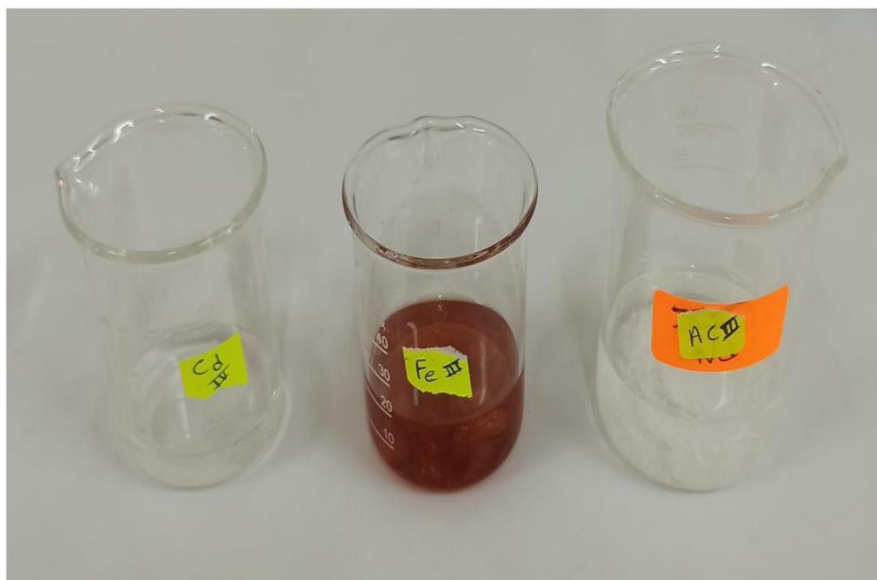


Figure II.10: Les solutions aqueuses des nitrates utilisés pour préparer le spinelle ferrite de cadmium CdFe_2O_4 désiré.

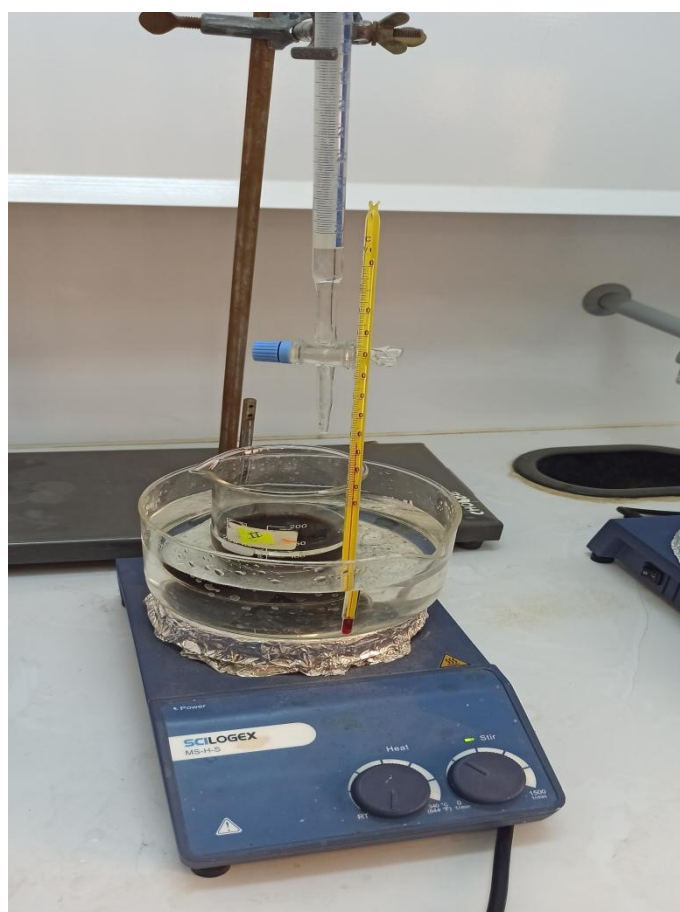


Figure II.11:

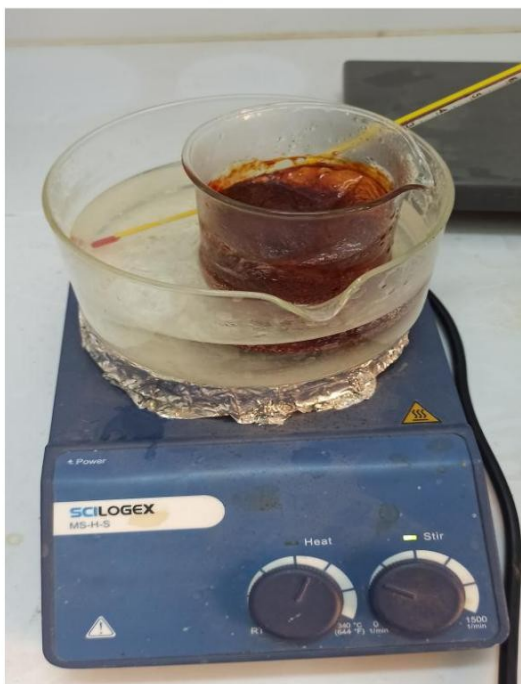


Figure II.12: Formation de gel.



Figure II.13: Séchage de gel à l'étuve.



Figure II.14: Broyage de solide après séchage de gel à l'étuve.



Figure II.16: La poudre obtenue prêt à la calcination.



Figure II.17: La mise de poudre obtenue en creuset de calcination.



Figure II.18: La mise de creuset rempli en four de calcination.



Figure II.19: La calcination de poudre obtenue à 600 °C.

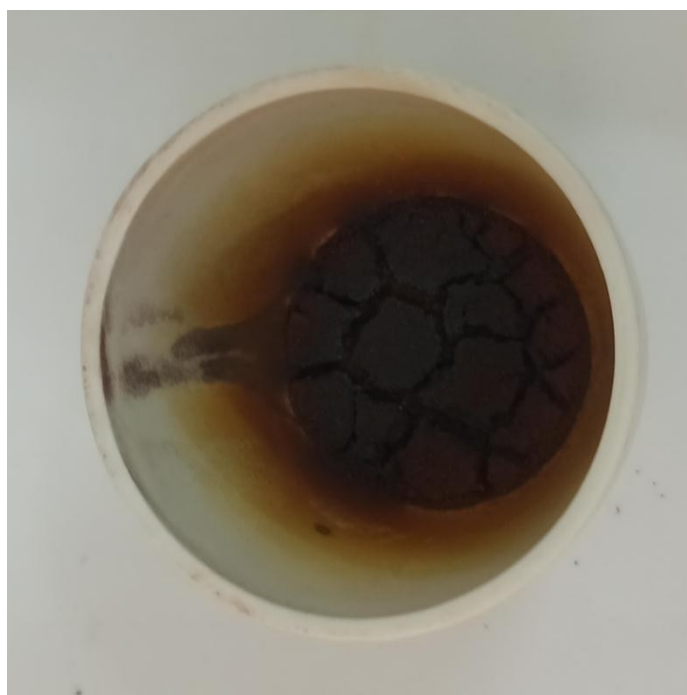


Figure II.20: Le produit calciné à 600 °C.



Figure II.21: Broyage de produit calciné à 600 °C.



Figure II.22: Echantillon du matériau préparé prêt à différentes analyses.

II.4.3.Caractérisations du matériau obtenu:

Différentes techniques ont été utilisées pour la caractérisation des poudres résultantes :

II.4.3.1.La diffraction des rayons X :

L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon préparé a été effectuée par un diffractomètre à rayons X (BRUKER-D8). L'identification de phase cristalline a été réalisée à partir des données des cartes du JCPDS (International Center for Diffraction Data). Le programme CELREF a été utilisé pour déterminer les paramètres de réseau de la structure par raffinement des positions des pics du diagramme DRX obtenu.

II.4.3.2.L'analyse UV solide:

L'échantillon obtenu a été testé par UV solide pour obtenir le tracé de Tauc pour déterminer le gap optique de ce matériau.

II.4.3.3.Analyse de l'activité photocatalytique:

Les propriétés photocatalytiques du matériau résultant ont été évaluées par la dégradation du colorant cationique bleu méthylène BM comme modèle de polluant sous irradiation visible. 20 mg de la poudre préparée ont été incorporée dans un photoréacteur à flacon de 100 ml contenant 10 mg/l de solution BM. Le mélange a été agité pendant 60 min dans l'obscurité pour assurer l'équilibre d'adsorption-désorption. Une lampe LED de 15 W a été utilisée comme source de lumière visible. Toutes les 30 min, les échantillons testés ont été prélevés du mélange, centrifugés, puis filtrés pour éliminer les particules résiduelles. La concentration du filtrat a été vérifiée en mesurant l'absorbance à $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Lambda 25 Perkin Elmer [10].

Les spectres UV-Vis décrivant les changements de concentration du colorant ciblé ont été périodiquement enregistrés. L'efficacité de dégradation (ED) du colorant organique ciblé a été obtenue en utilisant la formule suivante [11] :

Où : A_i : La valeur d'absorbance après agitation pendant 1 heure dans l'obscurité.

A_f : La valeur d'absorbance après des périodes d'éclairement variables.

Conclusion:

La synthèse et la caractérisation des matériaux semiconducteurs sont des aspects fondamentaux de la recherche dans le domaine de la science des matériaux. Dans ce chapitre, nous avons exploré deux méthodes importantes de synthèse, à savoir la méthode sol-gel et la méthode céramique conventionnelle, ainsi que les techniques de caractérisation associées.

La méthode sol-gel offre une approche polyvalente et adaptable pour la fabrication de matériaux semiconducteurs. Elle permet de contrôler avec précision la composition, la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus. En utilisant cette méthode, il est possible de synthétiser des matériaux semiconducteurs complexes tels que la spinelle ferrite de cadmium (CdFe_2O_4) avec des propriétés spécifiques.

D'autre part, la méthode céramique conventionnelle est une approche bien établie pour la synthèse de matériaux semiconducteurs. Elle implique des étapes de frittage et de post-traitement pour obtenir des céramiques densifiées avec des propriétés souhaitées. Cette méthode est couramment utilisée pour produire des matériaux semiconducteurs à grande échelle.

En ce qui concerne les techniques de caractérisation, elles jouent un rôle essentiel dans l'évaluation des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des matériaux semiconducteurs. Des méthodes telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie de photoélectrons, la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption sont largement utilisées pour obtenir des informations détaillées sur la structure et les propriétés des matériaux.

En conclusion, ce chapitre met en évidence l'importance des méthodes de synthèse et de caractérisation dans l'étude des matériaux semiconducteurs. La combinaison de différentes techniques de synthèse et de caractérisation permet de développer et d'optimiser des matériaux semiconducteurs pour une large gamme d'applications, allant des dispositifs électroniques aux applications énergétiques. La compréhension approfondie de ces méthodes et de leurs limitations est cruciale pour la conception et le développement de nouveaux matériaux semiconducteurs avec des performances améliorées.

Références bibliographiques:

Chapitre II

- [1] R. Mahdavi, S. Siamak, A. Talesh, *Advanced Powder Technology*, 28, 2017, 1418-1425.
- [2] D. H. Cui, Y. F. Zheng, X. C. Song, *Journal of Experimental Nanoscience*, 11, 2016.
- [3] R. K. Mahadule, P. R. Arjunwadkar, M. P. Mahabole, *International Journal of Metals* 2013, 7.
- [4] B. Dai, M. Xuan, L. Yaohui, C. Jin, S. Ran Articles, *Mat. Res.*, 22, 2019.
- [5] Z. H. Jabbar, B. H. Graimed, A. A. Okab, M. A. Issa, S. H. Ammar, H. J. Khadim, Y. A. Shafiq, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 19, 2023, 100765.
- [6] B. C. B. Salgado, A. Valentini, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 2019, 1501- 1518.
- [7] K. S. Al-Namshah, M. Shkir, F. b A. Ibrahim, M. S. Hamdy, *Physica B: Condensed Matter*, 625, 2022, 413459.
- [8] K. M. Reza, A. S. W. Kurny, F. Gulshan, *Applied Water Science*, 7, 2017, 1569-1578.
- [9] V. Paramarta, A. Taufik, R. Saleh, *Journal of Physics: Conference Series*, 1442, 2020, 012005.
- [10] B. Charmas, V. Sydorchuk, S. Khalameida, M. Kuśmierz, M. Zięzio, K. Kucio, *Applied Surface Science*, 568, 2021, 150865.
- [11] Z. Zhu, Q. Zhao, X. Li, H. Li, M. Taded, S. Liu, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 788-796.
- [12] N. A. Yusoff, S. A. Ong, L. N. Ho, Y. S. Wong, W. F. Khalik *Desalination and Water Treatment*, 54, 2015, 1621-1628

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction:

Dans ce dernier chapitre, nous examinons en détail les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude, y compris les résultats de la diffraction des rayons X (DRX), de la surface spécifique (BET), de la spectroscopie UV-visible (UV solide) ainsi que les résultats de l'activité photocatalytique. L'objectif est de bien comprendre les propriétés structurales, surfaciques et semiconductrices du matériau étudié, ainsi que l'incidence de son utilisation en tant que photocatalyseur pour l'élimination du colorant bleu méthylène (BM).

III.2. Résultats de diffraction de rayons X:

Le diffractogramme DRX de la poudre préparée par voie sol-gel et calcinée à température 600°C est montré dans la Figure III.1. Une comparaison les pics DRX de l'échantillon à analyser avec ceux de la base des données JCPDS à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, comme la montre la Figure III.2 révèle la formation d'une phase spinelle de ferrite de cadmium CdFe_2O_4 de structure cubique et de groupe d'espace Fd-3m (fiche JCPDS 01-079-1155). Deux phases supplémentaires sont apparues y compris Fe_2O_3 de structure rhomboédrique et de groupe R-3c (fiche JCPDS 01-084-0306) ainsi que CdO de structure cubique et de groupe d'espace Fm-3m (fiche JCPDS 01-073-2245), ce qui implique de la poudre des précurseurs doit subir une recalcination à une température supérieure à 600 °C pour former la phase ferrite de cadmium CdFe_2O_4 désirée sans avoir aucune phase secondaire.

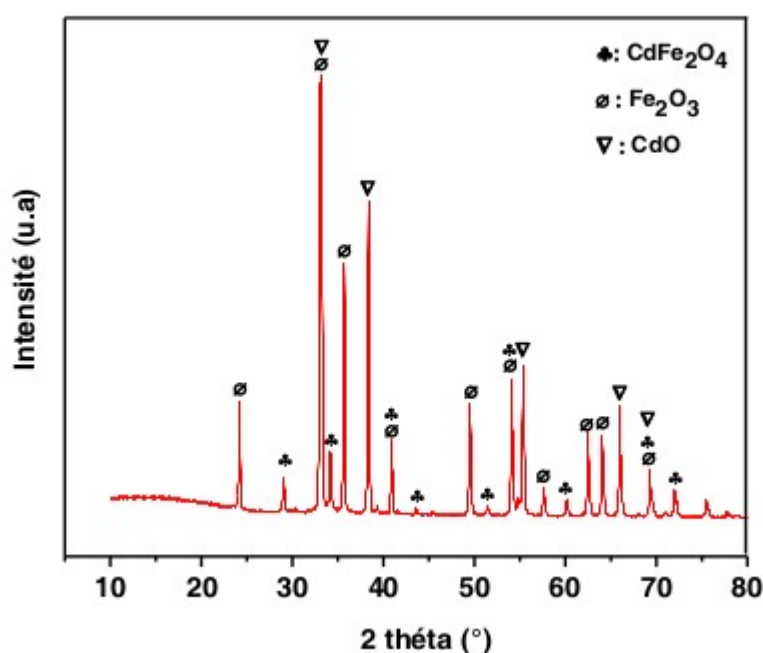


Figure III.1: Diffractogramme de l'échantillon préparé par voie sol-gel et calciné à 600 °C.

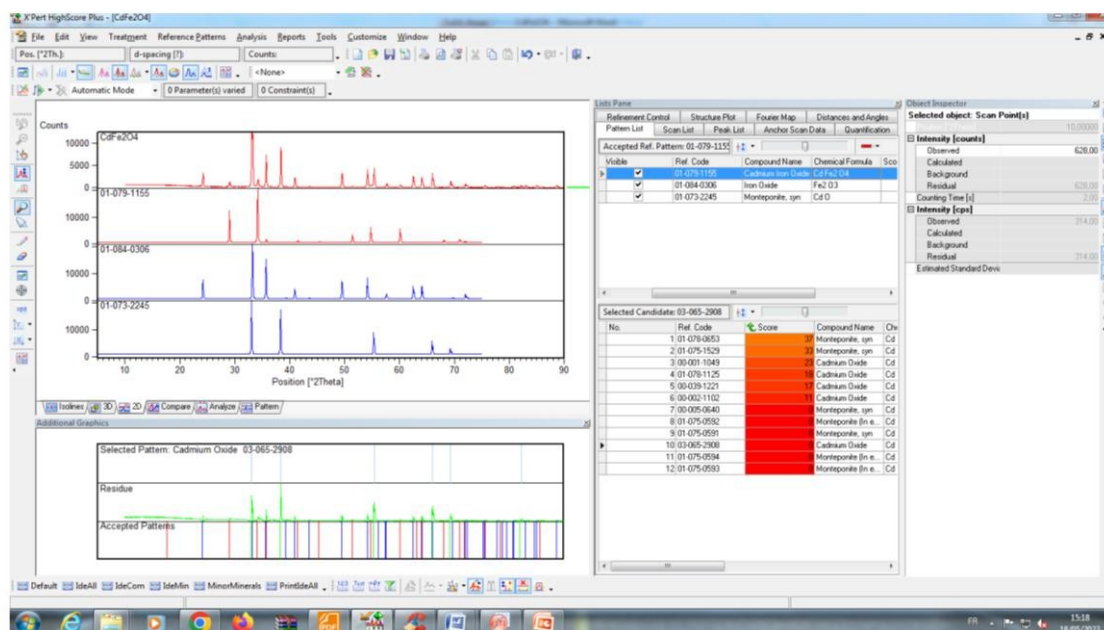


Figure III.2: Comparaison de spectre DRX obtenu avec la base des données JCPDS.

Tableau III.1: Les propriétés de phases obtenues dans l'échantillon préparé par voie sol-gel et calciné à 600 °C.

	CdFe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	CdO
a	8,7089	5,0347	4,6990
b	8,7089	5,0347	4,6990
c	8,7089	13,7473	4,6990
α	90,0000	90,0000	90,0000
β	90,0000	90,0000	90,0000
γ	90,0000	120,0000	90,0000
Densité	5,79	5,27	8,22
Volume	660,53	301,78	103,76

III.3. Résultats d'absorption optique:

Le spectre d'absorption optique a été obtenu en utilisant un spectrophotomètre UV–Vis–NIR de marque Varian, Cary 5000 et la courbe de Tauc est présentée dans la Figure III.3. L'absorption fondamentale qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la valeur de la bande interdite optique du matériau préparé. La relation entre l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et le coefficient d'absorption (α)

L'exposant n : dépend du type de transition; pour une transition permise directe $n = 1/2$, pour une transition permise indirecte $n = 2$, pour une transition interdite directe $n = 3/2$ et pour une transition interdite indirecte $n = 3$.

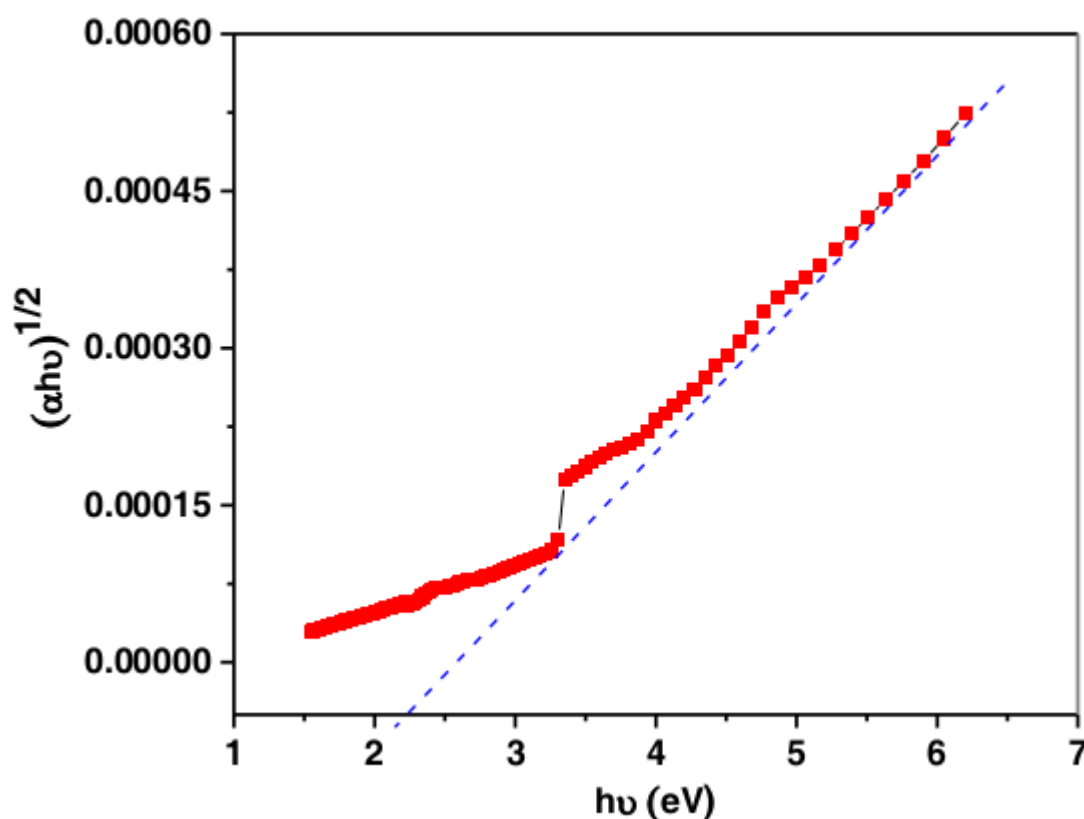


Figure III.3: Tracé de Tauc pour la poudre préparée.

La bande interdite directe des échantillons est calculée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ puis en extrapolant la partie droite de la courbe sur l'axe $h\nu$ à $\alpha = 0$, comme illustré à la Figure III.3.

La valeur de bande interdite optique E_g est de 2,28 eV. Cette valeur obtenue de la bande interdite optique confirme que le matériau élaboré dans cette étude est un semiconducteur.

III.4. Résultats d'analyse BET:

L'analyse BET est une technique d'analyse utilisée pour mesurer la surface spécifique ainsi que la taille de pores d'un échantillon solide comme y compris les poudres. Cette technique consiste sur l'adsorption physique d'un gaz inerte comme l'azote N_2 sur la surface solide de l'échantillon à tester. L'analyse BET est nécessaire dans plusieurs domaines tel quel la cimenterie et béton, l'adsorption, la photocatalyse.....etc. La Figure III.4 montre l'isotherme de l'adsorption-

désorption de la poudre synthétisée par voie sol-gel et calciné à 600 °C. La nature de graphique est l'isotherme obtenu est de type IV avec boucle d'hystérésis, ce qui a révélé la nature mésoporeuse de cette poudre à analyser. Cet échantillon possède une surface de 9.725 m²/g. Le pic de BJH montre le diamètre moyen des pores 191.92 (nm).

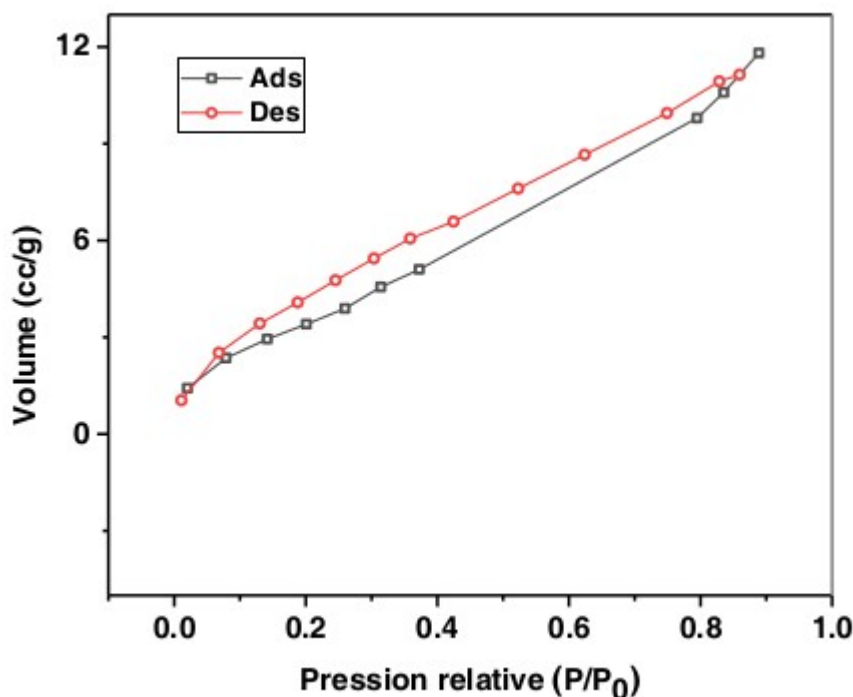


Figure III.4: L'isotherme de l'adsorption-désorption de la poudre élaborée par voie sol-gel et calcinée à 600 °C.

III.5. Résultats d'activité photocatalytique:

L'activité photocatalytique de la poudre examinée a été évaluée en utilisant un colorant bleu de méthylène BM comme modèle de contaminant. Les solutions BM contenant la poudre préparée ont été exposées à un faisceau de lumière visible pendant des intervalles de temps périodiques de 30 minutes. La figure III.5 montre la dépendance temporelle de l'absorbance correspondant aux solutions BM irradiées. Il est clair que l'intensité de pic d'absorbance principal du colorant ciblé s'est avéré diminuer de 0,879 à 0,523 après 210 min de temps d'exposition à l'irradiation de lumière visible suggérant que BM est photodégradé en présence de particules de spinelle ferrite cadmium CdFe₂O₄ comme photocatalyseur qui est confirmé par la disparition graduelle de couleur bleu typique du colorant sélectionné.

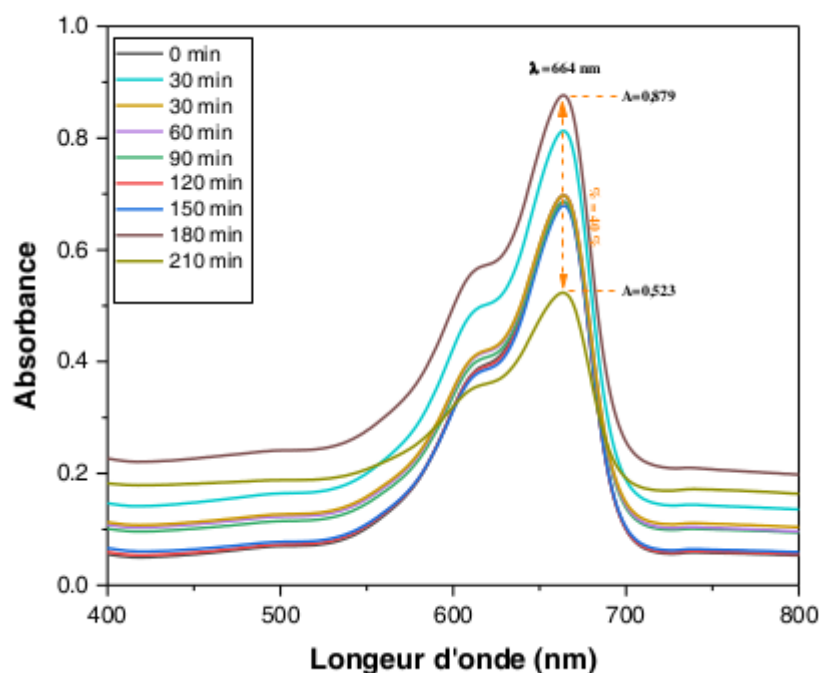
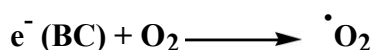
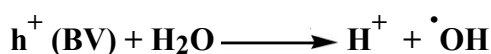
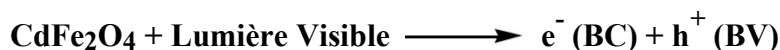


Figure III.5: Spectres UV-Visible du colorant BM photodégradé en présence de CdFe_2O_4 sous irradiation à la lumière visible..

On peut voir que l'efficacité de la dégradation du colorant étudiée augmente avec l'augmentation du temps jusqu'à 40 % après 210 min.

III.5.1. Mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu méthylène en présence de CdFe_2O_4 :

Lorsque CdFe_2O_4 subit une énergie des photons supérieure à sa bande interdite, les électrons se déplacent de la bande de valence vers la bande de conduction BC du semiconducteur, tandis que les trous générés restent dans la bande de valence BV, formant des paires électron-trou dites paires photogénérées. L'électron e^- de BC se combine avec une molécule d'oxygène dissous pour former des anions de radicaux peroxyde $\cdot\text{O}_2$ tandis que le trou h^+ de BV réagit avec de et ion hydroxyle OH^- pour donner $\cdot\text{OH}$. MB se décompose en présence des espèces $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2$ en CO_2 et H_2O . Le mécanisme proposé est répertorié dans les équations N°01 suivantes et la Figure III.6:



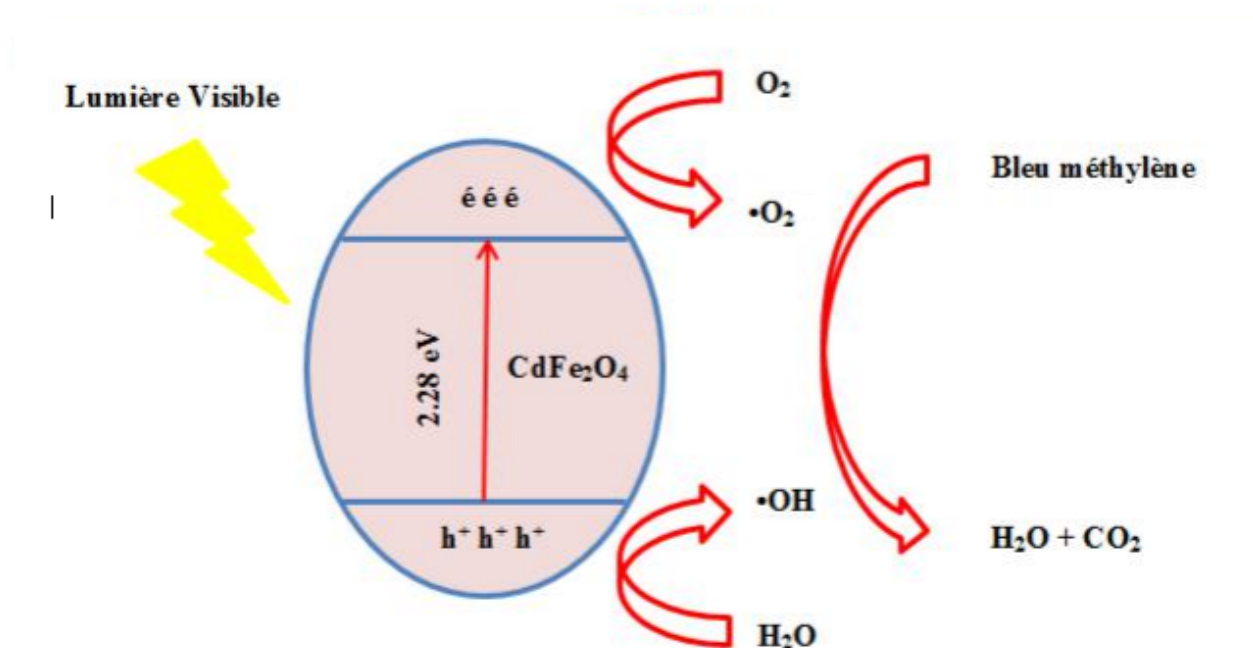


Figure III.6: Schéma de mécanisme de dégradation photocatalytique de BM en présence des particules de CdFe_2O_4 .

Ce mémoire de fin d'étude traite l'élaboration et la caractérisation de spinelle CdFe_2O_4 . L'utilité de la poudre préparée comme photocatalyseur pour éliminer le bleu méthylène BM de l'eau a été évaluée. A la lumière des discussions des résultats obtenus dans le chapitre III nous pouvons conclure que:

- Les résultats XRD ont démontré que le spinelle CdFe_2O_4 est formée à 600 °C mais avec des phases secondaires y compris Fe_2O_3 et CdO que la poudre préparé nécessite une deuxième calcination à température élevée.
- Les résultats de la spectroscopie UV-visible solide ont démontré que le matériau préparé possède un gap optique de l'ordre de 2.28 eV confirmant son comportement semiconducteur.
- Les résultats BET révèlent que le matériau obtenu a des propriétés de surface intéressantes.
- En présence de la poudre calcinée à 600 °C comme photocatalyseur, l'élimination du colorant BM atteint 40 % après 210 minutes d'exposition à la lumière visible.

ملخص:

في هذه الدراسة ، تم تحضير الإسبينيل الفريت الكاديوم CdFe₂O₄ بطريقة sol-gel تم فحص عينات الأكسيد المحضرة عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) ، BET ، تحليل الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) لدراسة الخصائص التركيبية والسطحية والمحفزة الضوئية أظهرت نتائج XRD أن التركيب البلوري لإسبينيل الحديد الكاديوم CdFe₂O₄ يتكون عند درجة حرارة 600 درجة مئوية ولكن مع وجود شوائب تشمل CIO Fe يكشف تحليل BET أن المادة المعدة لها خصائص سطح مثيرة للاهتمام توضح منحنى Tauc أن المسحوق المفصل عبارة عن شبه موصل ذا فجوة بصرية $E_g = 2.28 \text{ eV}$ أثبتت نتائج دراسة التحفيز الضوئي أنه يمكن استخدام الإسبينيل CdFe₂O₄ كمحفز ضوئي لإزالة BM الميثيلين الأزرق من الماء.

كلمات مفتاحية : CdFe₂O₄, sol-gel , حيود الأشعة السينية BET تحليل الأشعة فوق البنفسجية المرئية التحفيز الضوئي الميثيلين الأزرق

Abstract:

In this study, cadmium ferrite spinel CdFe₂O₄, was prepared by the sol-gel method. The prepared oxide samples were examined by X-ray diffraction (XRD), BET, UV-Vis analysis to study structural, surface and photocatalytic properties. The XRD results showed that the crystal structure of iron cadmium CdFe₂O₄, spinel was formed at a temperature of 600°C but with secondary phases including Fe₂O₃ and CdO. BET analysis reveals that the prepared material has interesting surface properties. The Tauc plot shows that the elaborated powder is semiconductor with an optical gap $E_g = 2.28 \text{ eV}$. The results of the photocatalytic study proved that spinel CdFe₂O₄, can be used as a photocatalyst to remove methylene blue BM from water.

Keywords: CdFe₂O₄, sol-gel, XRD, BET, UV-Vis, photocatalytic, MB.

Résumé:

Dans cette étude, le spinelle de ferrite cadmium CdFe₂O₄, a été préparé par la méthode sol-gel. Les échantillons d'oxyde préparés ont été examinés par des analyses de diffraction des rayons X (DRX), analyse BET, UV-Vis pour étudier les propriétés structurales, surfacique et photocatalytique. Les résultats XRD ont montré que la structure cristalline du spinelle de fer cadmium CdFe₂O₄, s'est formée à une température de 600 °C mais avec des phases secondaires y compris Fe₂O₃, et CdO. L'analyse BET révèle que le matériau préparé possède des propriétés de surface intéressantes. Le tracé de Tauc montre que la poudre élaborée est semiconducteur avec un gap optique $E_g = 2,28 \text{ eV}$. Les résultats de l'étude photocatalytique ont prouvé que le spinelle CdFe₂O₄, peut être utilisé comme un photocatalyseur pour éliminer la bleu méthylène BM de l'eau.

Mots clés: CdFe₂O₄, sol-gel, DRX, BET, UV-Vis photocatalytique, BM.