



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie d'environnement

Réf. :

Présenté et soutenu par :

BOUMAAZA SALMA

Le : 02/06/2025

Elaboration et Caractérisation Physico-chimique des oxydes type Spinelles

Jury :

Dr.	Menasra Hayet	Pr	Président de jury
Dr.	Hadjeb Rihana	MCA	Examineur
Dr.	Fodil Hanane	MCA	Encadrant

Année universitaire : 2024- 2025

Remerciements

Nous redons grâce à **Dieu** Tout-Puissant de nous avoir accordé la santé et la volonté nécessaires pour entamer et mener à bien cette thèse.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans le soutien et l'accompagnement bienveillant de plusieurs personnes.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à notre encadrante, le **Dr Fodil Hanane**, pour son encadrement exemplaire, sa patience, sa rigueur scientifique ainsi que pour sa disponibilité constante tout au long de la préparation de ce mémoire.

Nous tenons également à exprimer notre gratitude aux **Dr Menasra Hayet**, **Dr Hadjeb Rihana**, et tout particulièrement au **Dr Makhloufi Sofiane**, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à notre travail et leurs précieuses contributions.

Nos remerciements vont aussi à l'ensemble de nos enseignants pour leur générosité, leur collaboration, et leur patience malgré leurs nombreuses responsabilités académiques et professionnelles.

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à toutes les personnes qui nous ont apporté leur aide, de près ou de loin, notamment le personnel des services IR et DRX, pour leur disponibilité et leur soutien tout au long de ce parcours.

Dédicace

Je Eddie ce travail, qui marque une étape importante de ma vies :

À mon très cher père

Et

à ma très chère mère,

dont les sacrifices ont rendu cela possible. Que Dieu, le Tout-Puissant, vous protège, vous accorde une longue vie, une bonne santé et un bonheur sans fin.

À mes frères et sœurs,

avec toute mon affection.

SALMA

Abstract:

In this work, a series of spinel-type compounds, namely NiCo_2O_4 , $\text{Ni}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{Co}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$, were synthesized using the sol-gel method. Structural analysis by X-ray diffraction (XRD), combined with refinement of the crystal parameters using the CELREF software, confirmed the formation of a cubic spinel phase (space group Fd-3m) with NiO as a secondary phases. The gradual incorporation of lanthanum ions (La^{3+}) led to a slight increase in the lattice parameter, from 8.0944 Å for pure NiCo_2O_4 to 8.1169 Å for the 7% La doped sample, along with an increase in unit cell volume from 530.34 Å³ to 534.77 Å³, confirming the effective integration of lanthanum into the crystal structure. FTIR analysis revealed two distinct bands at 647 cm⁻¹ and 545 cm⁻¹, corresponding respectively to Co–O and Ni–O vibrations, characteristic of the spinel structure. Finally, the photocatalytic activity evaluation, performed by degrading methylene blue under sun light irradiation, showed a significant improvement in performance for the doped samples compared to the undoped NiCo_2O_4 .

Keywords: $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, sol-gel, XRD, FTIR, UV-Vis, photocatalytic, bleu de méthylène.

Résumé :

Dans ce travail, une série de composés de type spinelle, à savoir NiCo_2O_4 , $\text{Ni}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{Co}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$ a été synthétisée par la méthode sol-gel. L'analyse structurale par diffraction des rayons X (XRD), accompagnée d'un affinage des paramètres cristallins via le logiciel CELREF, a confirmé la formation d'une phase cubique caractéristique du spinelle (groupe d'espace Fd-3m), avec détection de NiO comme phases secondaires. L'incorporation progressive des ions lanthane (La^{3+}) a entraîné une légère augmentation du paramètre de maille, passant de 8,0944 Å pour le NiCo_2O_4 pur à 8,1169 Å pour l'échantillon dopé à 7 % par lanthane, ainsi qu'une augmentation du volume de la maille de 530,34 Å³ à 534,77 Å³, attestant l'intégration effective du lanthane dans la structure cristalline. L'analyse FTIR a révélé deux bandes distinctes à 647 cm⁻¹ et 545 cm⁻¹, attribuées respectivement aux vibrations Co–O et Ni–O, caractéristiques de la structure spinelle. Enfin, l'évaluation de l'activité photocatalytique, réalisée par la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire, a montré une amélioration significative des performances pour les échantillons dopés comparativement à l'oxyde binaire NiCo_2O_4 non dopé.

Mots clés : $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, sol-gel, XRD, FTIR, UV-Vis, photocatalytic, bleu de méthylène.

الملخص:

في هذا العمل، تم تحضير سلسلة من مركبات السبينيل، تشمل NiCo_2O_4 و $\text{Ni}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{Co}_2\text{O}_4$ و $\text{Ni}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ و $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$ ، باستخدام طريقة السول-جيل. أكدت تحاليل حيود الأشعة السينية (XRD) مع تحسين البيانات بواسطة برنامج CELREF تكوّن بنية بلورية مكعبة مميزة للسبينيل (بزمرة فراغية-Fd $3m$) مع وجود NiO كطوار ثانوية. أدى إدخال أيونات اللانتان (La^{3+}) تدريجياً إلى زيادة طفيفة في ثابت الشبكة البلورية من 8.1039 إلى 8.0944 أنغستروم، وزيادة حجم الخلية من 530.44 إلى 534.77 أنغستروم مكعب، مما يؤكد اندماج اللانتان داخل الشبكة البلورية. أظهرت تحاليل FTIR نطاقين بارزين عند 647 و 545 سم^{-1} ، يمثلان اهتزازات Co-O و Ni-O، وهي مؤشرات على بنية السبينيل. كما أظهر التقييم الفوتوكاتاليتيكي عبر تحليل تفكك الميثيلين الأزرق (MB) تحت ضوء مرئي تحسناً واضحاً في أداء العينات المطعمة مقارنة بالمركب غير المطعم NiCo_2O_4 .

Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

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

I .1 Introduction.....	6
I.2 Les eaux usées	6
I.3 Les polluants	6
I.3.1 Le phénol et composés phénoliques	6
I.3.2 Les Colorants	8
I.3.3 Les métaux lourds.....	9
I.3.5 Les micro-organismes	10
I.4 Méthodes de traitement des eaux usées	10
I.4.1 La flocculation	10
I.4.2 La coagulation-flotation.....	10
I.4.3 Le procédé d'adsorption	11
I.4.4 La photocatalyse	12
I.4.5 Le traitement biologique	13
I.5 Définition de la photocatalyse	15
I.6 Photocatalyseurs à base de matériaux semi-conducteurs	15
• Les Spinelles.....	16
• Les Pérovskites.....	16
I.7 Les mécanismes de la photocatalyse.....	16
I.8 Les paramètres expérimentaux influençant l'efficacité de la Photocatalyse	17

I.8.1 Dose de catalyseur	18
I.8.2 Température	18
I.8.3 Oxygène dissous	18
I.8.4 Concentration initiale des réactifs.....	19
I.8.5 Influence de la longueur d'onde	19
I.8.6 L'effet de pH	19
I.9 La cinétique de la photocatalyse	20
I.9.1 Modèle de Langmuir-Hinshelwood	21

Chapitre II: Méthodes de Synthèse et Caractérisation des Matériaux Semi-conducteurs

II.1 Introduction :.....	28
II.2. Synthèse par voie liquide.....	28
II.2.1 La méthode sol-gel	28
II.2.2 La synthèse hydrothermale	29
II.2.3. Synthèse par co-précipitation	30
II.2.4. Synthèse par auto combustion	31
II.3. Synthèse par voie solide	32
II.4 Techniques de caractérisations des matériaux semiconducteur	33
II.4.1. Technique de diffraction des rayons X sur poudres	33
II.4.1.1. Principe de la méthode	34
II.4.1.2. La Taille des cristallites.....	37
II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR TF	38
II.4.3. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible	38
II.4.4.1 Domaine spectral	39
II.4.4.2 Principe.....	39

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1 Introduction	45
III.2 Synthèse de l'oxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x \text{Co}_2\text{O}_4$	45
III.2.1 Produits de départs	45
III.2.2 Synthèse par la méthode sol-gel.....	46
III.3 Caractérisations physicochimiques	49
III.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	49
III.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	51
III.3.3 L'analyse par UV solide.....	52
III.4 Activités photocatalytique des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$	53
III.4.1 La photodégradation de BM à l'aide des semiconducteurs élaborés	53

III.4.2 Étude cinétique de la dégradation du BM	58
Conclusion Générale	61

Liste des figure

Figure I.1 : Structures du phénol et de ses dérivés.	8
Figure I.2: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	12
Figure I.3: Principe de la photocatalyse	17
Figure I.4: Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$	20
Figure II.1 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel	29
Figure II.2 Mortier et pilon a) en porcelaine et b) en verre, utilisés pour le broyage manuel des poudres.	33
Figure II.3 Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	35
Figure II.4 principe du diffractomètre a poudre.	36
Figure II.5: Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF)	38
Figure.II. 6 Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau	39
Figure II.7 : Spectrophotométrie en réflectance diffuse (UV-vis DRS).	40
Figure III.1 : Peser des precurseurs	45
Figure III.2: Les solutions aqueuses des nitrates utilisés pour préparer le spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ désiré	47
Figure III.3 : Procéder sol-gel	47
Figure III.4 : Formation de gel	48
Figure III.5 : Séchage de gel a l'étuve	48
Figure III.6: Broyage de solide après séchage de gel à l'étuve.	49
Figure III.7 : Diffractogrammes DRX des échantillons calcinés à $380\text{ }^{\circ}\text{C}$	50
Figure III.8 : Spectres IRTF de NiCo_2O_4 et $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$.	52
Figure III. 9: tracé de Tauc pour NiCo_2O_4 et $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$	53
Figure III.10 : Le dispositif expérimental du photo-réacteur solaire d'irradiation du solaire	55
Figure III.11: Spectre d'absorption du bleu de méthylène avec les quatre catalyseurs.	56

Figure III.12 : Évolution du rapport de concentration C_t/C_0 de BM en fonction du temps d'irradiation en présence de NiCo_2O_4 , $\text{Ni}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{Co}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$.

57

Figure III.13: Histogramme montre le rendement de dégradation du BM après 150 min sous irradiation solaire. 58

Figure III.14: Evaluation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps de la dégradation de BM pour les différents Compositions.

59

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Chaleur de combustion pour chacun des agents réducteurs.	32
Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse	45
Tableau III.2 : La taille de cristallites D et paramètres de maille et V	51
Tableau III 3: Les constantes de vitesse (Kapp) estimées à partir du modèle de Langmuir et les coefficients de régression linéaire (R2) pour la dégradation de BM par les différents photocatalyseurs.	60

Liste des abréviations

PPs Polluants persistants ou particules polluantes

IUPAC union internationale de chimie pure et appliquée

DBO Demande biologique en oxygène

DCO Demande chimique en oxygène

PAO Organismes accumulateurs de phosphore

SBR Réacteur biologique séquentiel (Sequencing Batch Reactor)

ASM2d Modèle de boues activées n°2d

n°2d Variante du modèle ASM

MES Matières en suspension

DBO₅ Demande biologique en oxygène sur 5 jours

Ni_{1-x}La_xCo₂O₄, oxyde mixte de nickel et de cobalt dopé par lanthane

BV Bande de valence

BC Bande de conduction

h⁺ Trou positif

•OH Radical hydroxyle

UV La spectroscopie UV-visible

LH Modèle de Langmuir-Hinshelwood

FTIR Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

e^{-ad} Énergie d'adsorption

Sommaire

Fd-3m, JCPDS 01-073-1702 Groupe d'espace cristallin

CELREF Logiciel de raffinement des paramètres de maille cristalline.

BM bleu de méthylène



Introduction Générale

Introduction Générale

L'industrialisation rapide et l'urbanisation croissante ont considérablement accru la pression sur les ressources naturelles, en particulier sur l'eau, ressource vitale à la fois pour les activités humaines et les écosystèmes. Les rejets non contrôlés issus des activités domestiques et industrielles sont aujourd'hui à l'origine d'une pollution croissante des milieux aquatiques. Les eaux usées contiennent souvent des substances non biodégradables ou faiblement biodégradables, dont l'impact sur la santé humaine et l'environnement est particulièrement préoccupant. Parmi ces polluants, les colorants synthétiques utilisés notamment dans l'industrie textile représentent une source majeure de pollution. Il est estimé qu'environ 20 % des colorants utilisés lors des processus de teinture se retrouvent dans les eaux résiduares. Solubles, persistants et souvent toxiques, ces composés sont difficiles à éliminer par des méthodes classiques, en raison de leur structure chimique complexe, généralement aromatique. Cette forme de pollution menace non seulement la biodiversité aquatique, mais également la sécurité sanitaire des populations humaines [1].

Face à cette problématique, la mise en œuvre de technologies de traitement avancé des eaux usées est devenue un enjeu scientifique et environnemental de premier ordre. Divers procédés ont été développés, notamment les procédés d'oxydation avancée (POA), les méthodes biologiques, et les techniques physico-chimiques. Toutefois, ces méthodes sont souvent coûteuses et ne garantissent pas toujours la dégradation complète des contaminants. Dans cette perspective, la photocatalyse hétérogène, basée sur l'utilisation de semi-conducteurs activés par la lumière, constitue une alternative prometteuse. Elle permet la minéralisation des polluants organiques en produits inoffensifs, tout en exploitant une source d'énergie renouvelable : la lumière solaire [2]. Le dioxyde de titane (TiO_2), en particulier sous forme anatase, est l'un des photocatalyseurs les plus utilisés en raison de ses excellentes propriétés. Cependant, sa récupération post-réaction pose problème, ce qui a conduit à explorer d'autres matériaux, tels que le dioxyde d'étain (SnO_2), et les oxydes mixtes (pérovskite, spinelle,.....ect), apprécié pour sa stabilité chimique, son faible coût et la facilité de modification de sa morphologie.

Le bleu de méthylène, colorant très utilisé dans diverses industries, est un polluant préoccupant du fait de sa toxicité, de son potentiel cancérigène et de sa résistance aux traitements conventionnels. [3]. Son élimination efficace est devenue une priorité dans le cadre du développement durable. Parmi les matériaux prometteurs figurent les oxydes mixtes de type

Introduction Générale

spinelle (AB_2O_4), qui présentent des propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques remarquables [4]. Leur faible toxicité, leur stabilité et leur efficacité photocatalytique en font des candidats intéressants pour le traitement des eaux contaminées.

Dans ce contexte, le présent travail s'inscrit dans une approche de dépollution innovante. Il vise à synthétiser et à caractériser des oxydes métalliques de type spinelle élaborer par la méthode sol-gel, et à évaluer leurs capacité à dégrader le bleu de méthylène en milieu aqueux.

Ce mémoire comporte trois chapitres.

Chapitre I : présente des généralités sur les eaux usées et leurs méthodes de traitement, ainsi que les oxydes mixtes.

Chapitre II : présente les différentes conditions et techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Chapitre III : présente les résultats avec discussion

Et enfin une conclusion générale.

Références

[1] Bekkouche, M. Synthèse, caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M-Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat. 2014, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie

[2] Hasseni, R. Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte, thèse de doctorat. université de biskra. (2014)

[3] FOUDI, S. (2024). Contribution à l'étude structurale et physico-chimique des oxydes mixtes type Pérovskite et Ruddlesden-Popper sur les applications photo-catalytiques (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1).

[4] Chaabia, N. [Conception et caractérisation d'oxydes TiO_2 , SnO_2 et mixtes et investigation de leurs performances photocatalytiques vis-à-vis de polluants organiques. (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1).

Chapitre I

Généralités sur les eaux usées et leurs méthodes et Procédés de traitement

I.1 Introduction

L'eau est une ressource Vitale pour la vie sur Terre. Recouvrant environ 71 % de la surface du globe, elle existe sous trois états : liquide, solide (glace) et gazeux (vapeur d'eau). Indispensable aux écosystèmes, au climat et aux activités humaines telles que l'agriculture, l'industrie et l'usage domestique, elle demeure pourtant difficile d'accès dans de nombreuses régions. La pollution, le changement climatique et la surexploitation des ressources hydriques constituent des obstacles majeurs à l'approvisionnement en eau potable. [1]

I.2 Les eaux usées

Les eaux usées sont des eaux ayant été utilisées à des fins domestiques, industrielles ou agricoles, et qui, de ce fait, sont chargées de polluants solubles ou non. Elles constituent donc un effluent pollué dans un émissaire d'égout. » Elle précise également que ces eaux regroupent les eaux usées domestiques (eaux vannes et eaux ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels. Les eaux usées domestiques proviennent des activités ménagères telles que la cuisine, la salle de bain et les toilettes. Les eaux de ruissellement incluent les eaux pluviales et celles issues du nettoyage des voiries. Quant aux effluents industriels, ils proviennent des processus de production et peuvent contenir une variété de polluants spécifiques. [2]

I.3 Les polluants

Les matières organiques et minérales figurent parmi les principaux polluants affectant la qualité des ressources en eau. Les polluants organiques, issus principalement des activités domestiques et industrielles notamment agroalimentaires comprennent des résidus d'origine humaine et animale ainsi que des corps gras. Leur accumulation dans le milieu aquatique entraîne une forte consommation de l'oxygène dissous, perturbant ainsi l'équilibre écologique et menaçant la vie aquatique. Quant aux polluants minéraux, notamment les composés azotés et phosphorés issus des pratiques agricoles, ils sont à l'origine de l'eutrophisation, un phénomène qui se traduit par une prolifération excessive des algues et une dégradation de la qualité de l'eau. [3]

I.3.1 Le phénol et composés phénoliques

Les composés phénoliques représentent une famille importante de polluants organiques aromatiques, comprenant notamment le phénol, les chlorophénols, les nitrophénols, les crésols, le résorcinol et le bisphénol A. Leur présence dans l'environnement résulte à la fois de processus naturels (comme la dégradation de la matière organique) et d'activités anthropiques, en particulier industrielles, telles que la pétrochimie, la fabrication de plastiques, de colorants, de résines, ainsi que certains usages agricoles et pharmaceutiques.

Ces substances sont largement reconnues pour leur toxicité élevée vis-à-vis des organismes aquatiques et terrestres. Même à faibles concentrations, elles peuvent provoquer des effets délétères sur les écosystèmes, allant de la perturbation des fonctions enzymatiques chez les micro-organismes jusqu'à des effets mutagènes et cancérigènes potentiels chez l'être humain. Leur pouvoir toxique est accentué par leur caractère persistant et leur résistance aux processus de biodégradation, notamment dans le cas des composés halogénés comme les chlorophénols.

Face à ces risques, l'élimination des composés phénoliques des eaux résiduaires constitue une priorité environnementale. Cette élimination implique la mise en œuvre de traitements physico-chimiques ou biologiques spécifiques, parmi lesquels on retrouve l'adsorption sur charbon actif, l'oxydation avancée (ozone, procédés photo-Fenton) ou encore l'utilisation de souches microbiennes adaptées à la dégradation de ces polluants récalcitrants . [4]

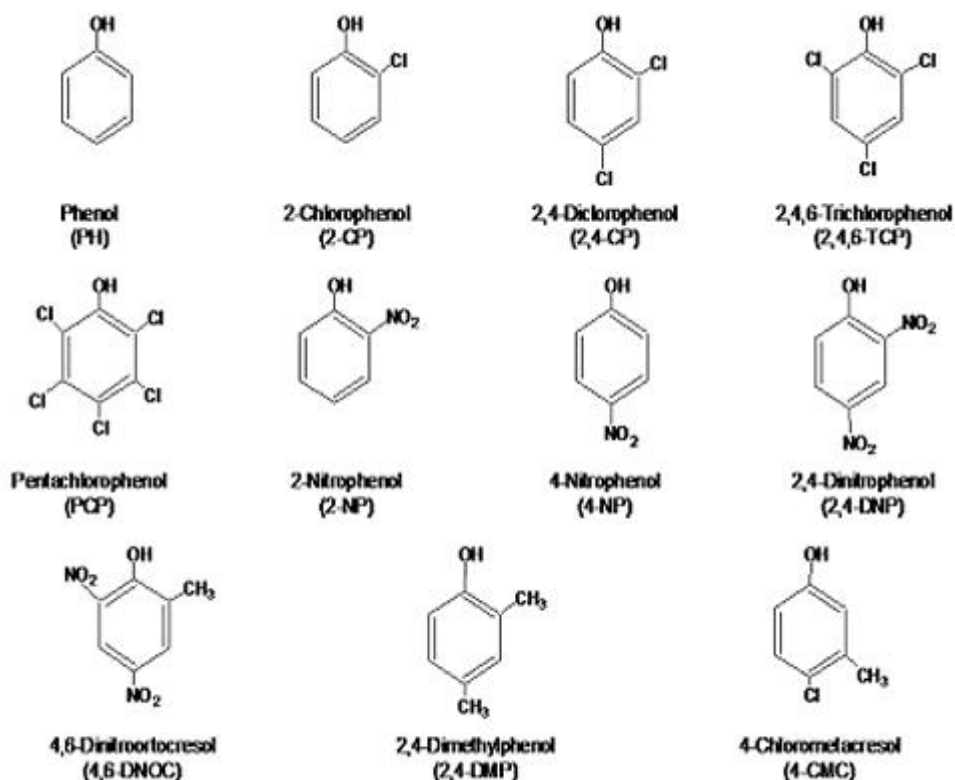


Figure I.1 : Structure des composés phénoliques considérés prioritaires par (US EPA) [5]

I.3.2 Les Colorants

Les colorants industriels, en particulier ceux utilisés dans l'industrie textile, sont des substances chimiques souvent dérivées de produits pétroliers. Ces colorants, qui possèdent des structures moléculaires complexes et sont pour la plupart insolubles dans l'eau, sont difficiles à éliminer une fois qu'ils sont libérés dans l'environnement. Lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées, ils peuvent perturber les écosystèmes aquatiques en modifiant les propriétés visuelles des eaux, entraînant une pollution visuelle, mais aussi en altérant la qualité de l'eau en raison de leur toxicité. De plus, certains colorants synthétiques sont particulièrement résistants aux processus de biodégradation, ce qui les rend persistants dans l'environnement. Certains de ces colorants ont été identifiés comme potentiellement cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour

les organismes aquatiques, constituant ainsi une menace pour la biodiversité et la santé humaine. [6]

I.3.3 Les métaux lourds

Les métaux lourds, tels que le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), et l'arsenic (As), représentent des polluants majeurs dans les milieux aquatiques. Bien que certains de ces métaux existent naturellement dans l'environnement, leur concentration dans l'eau est souvent augmentée par les activités humaines, telles que l'industrie minière, la métallurgie, l'agriculture, et les eaux usées domestiques. Ces métaux sont fréquemment rejetés dans les rivières et les lacs, où ils peuvent se fixer sur les particules en suspension et se déposer dans les sédiments. Cette accumulation entraîne une contamination persistante de l'environnement aquatique.

Certains métaux lourds, tels que le mercure et le cadmium, ont une capacité de bioaccumulation, ce qui signifie qu'ils s'introduisent dans la chaîne alimentaire via les organismes aquatiques. Cette contamination peut nuire à la faune aquatique et affecter directement l'homme, qui consomme ces espèces contaminées. De plus, certains métaux lourds peuvent causer des maladies graves.

La gestion de la pollution par les métaux lourds dans les milieux aquatiques reste un défi majeur, malgré des efforts pour réduire les émissions industrielles, améliorer le traitement des eaux usées et contrôler la pollution agricole. Une surveillance continue et des politiques de réduction des polluants sont essentielles pour minimiser les risques environnementaux et sanitaires associés à ces substances. [7]

I.3.4 Les produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques (PPs) représentent aujourd'hui une nouvelle source de préoccupation dans le domaine de la gestion de l'eau. L'évolution des techniques analytiques au cours de la dernière décennie a permis de détecter la présence de ces micropolluants dans les milieux aquatiques, y compris, dans certains cas, dans les eaux destinées à la consommation humaine. Conçues pour exercer une activité biologique ciblée, ces substances sont susceptibles d'interagir avec des organismes vivants, soulevant ainsi des inquiétudes quant aux risques écotoxicologiques et sanitaires associés à leur dispersion dans l'environnement. [8]

I.3.5 Les micro-organismes

Les eaux usées, qu'elles proviennent de foyers, d'industries ou de pratiques agricoles, peuvent contenir une grande variété de micro-organismes pathogènes, souvent d'origine fécale. Ces germes peuvent être responsables de maladies graves, notamment des infections digestives, des maladies infectieuses de la peau ou encore des infections systématiques. Les systèmes de traitement des eaux usées, qu'ils soient collectifs ou individuels, sont conçus pour éliminer ou réduire efficacement la présence de ces micro-organismes afin que les eaux rejetées dans l'environnement ne présentent aucun danger pour la santé humaine et animale. Toutefois, lorsque ces traitements sont défaillants ou insuffisants, une quantité importante d'agents pathogènes peut persister dans les effluents, entraînant des risques sanitaires importants. Ces risques se manifestent notamment lors d'activités de baignade dans des eaux contaminées ou de la consommation de produits aquatiques, tels que les moules ou les huîtres, qui peuvent accumuler ces micro-organismes. Ainsi, il est essentiel que les procédés de traitement des eaux usées soient rigoureusement suivis et adaptés afin d'éviter la propagation de maladies et de garantir la sécurité publique. [9]

I.4 Méthodes de traitement des eaux usées :

I.4.1 La flocculation

La flocculation est un processus clé dans le traitement des eaux usées, visant à favoriser l'agglomération des particules colloïdales déstabilisées afin de faciliter leur élimination. Elle repose sur deux types de mécanismes: la flocculation péricinétique, causée par le mouvement brownien des particules, qui dépend essentiellement de la température de l'eau et s'avère particulièrement efficace lorsque les particules sont inférieures à un micron, et la flocculation orthocinétique, liée au brassage mécanique du liquide, favorisant ainsi les contacts entre particules grâce aux gradients de vitesse induits par l'agitation. La température joue un rôle fondamental dans l'efficacité de la flocculation. [10]

I.4.2 La coagulation-flotation

Le terme "coagulation", qui provient du latin "coagulare" signifiant "agglomérer", désigne un processus physique-chimique visant à traiter les eaux usées en dissolvant les

impuretés présentes dans l'eau. Ce procédé consiste principalement à déstabiliser les particules fines en suspension, principalement les particules colloïdales, qui ont une charge négative naturelle. Ces particules restent suspendues dans l'eau car elles se repoussent mutuellement. Lors de l'ajout d'un coagulant, tel que le sulfate d'aluminium ou le chlorure ferrique, une réaction chimique se produit, neutralisant les charges négatives des particules, ce qui entraîne leur agglomération en flocs plus gros et plus lourds.

Une fois la coagulation réalisée, la floculation intervient comme une étape suivante. Elle permet, par un mélange plus lent, de favoriser les contacts entre les particules déstabilisées et de former des flocs plus volumineux. Ces flocs peuvent ensuite être facilement éliminés de l'eau par des processus tels que la décantation, la flottation ou la filtration. La floculation est essentielle pour rendre plus efficaces les procédés de séparation des particules et colloïdes restants dans l'eau.

Le processus de flottation est un autre procédé couramment utilisé dans le traitement des eaux usées, en particulier pour les particules légères ou fines qui ne se déposent pas facilement par gravité. Il consiste à injecter de fines bulles d'air dans l'eau, permettant aux particules de se fixer à ces bulles et de remonter à la surface du liquide. Une fois en surface, ces particules formant une couche flottante peuvent être éliminées mécaniquement, souvent à l'aide d'un dispositif de décantation ou de filtration.

Ces méthodes, combinées ou appliquées individuellement, sont indispensables pour réduire la concentration de matières en suspension dans les eaux usées, que ce soit dans les systèmes d'assainissement industriels ou municipaux. Elles permettent ainsi de protéger les écosystèmes aquatiques et de garantir la qualité des eaux rejetées dans l'environnement. [11]

I.4.3 Le procédé d'adsorption

Par le terme adsorption, on désigne la fixation de molécules d'un fluide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). On distingue deux types d'adsorption: l'adsorption physique ou physisorption, où les forces liant l'adsorbat à l'adsorbant sont intermoléculaires (Van Der Waals) ou électrostatiques, et l'adsorption chimique ou chimisorption où il se produit une réaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant (force de covalence). La fixation de l'adsorbat

sur l'adsorbant s'accompagne d'un dégagement de chaleur appelé chaleur d'adsorption. L'opération de libération de l'adsorbat, appelée désorption, est quant à elle endothermique. Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à plus de 1000 m²/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant). Selon la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont classés selon leur diamètre (d), en macropores (d > 50 nm), mésopores (2 < d < 50 nm), et micropores (d < 2 nm). Il existe de nombreuses variétés d'adsorbant, tout matériau poreux pouvant être utilisé. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée. [12]

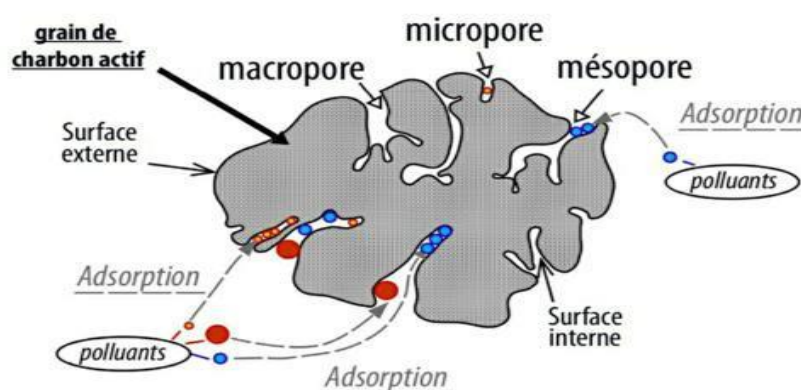


Figure I.2 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [13]

I.4.4 La photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux, entraînant l'accélération d'une réaction photochimique. Cette accélération résulte de l'interaction entre les paires électron-trou générées et les composés organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Ce mécanisme peut être décomposé, à l'image de tout procédé de catalyse hétérogène, en cinq étapes distinctes :

1. Le transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
2. L'adsorption d'au moins un réactif sur cette surface ;
3. Les réactions chimiques ayant lieu à l'état adsorbé ;
4. La désorption des produits intermédiaires et/ou finaux de la surface ;

5. Le transfert des produits désorbés de la surface vers la phase fluide. [14]

I.4.5 Le traitement biologique

Le traitement biologique des eaux usées constitue une méthode fondamentale dans l'élimination de la pollution organique et des nutriments tels que l'azote et le phosphore. Ce procédé repose sur l'action de micro-organismes (bactéries, protozoaires, champignons) capables de dégrader la matière organique biodégradable contenue dans les effluents. Parmi les étapes clés figurent la réduction de la DBO (Demande Biologique en Oxygène) et de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) par des bactéries hétérotrophes, la nitrification par des bactéries autotrophes (comme *Nitrosomonas* et *Nitrobacter*), la dénitrification en conditions anoxiques permettant la transformation des nitrates en azote gazeux, ainsi que la déphosphatation biologique assurée par des bactéries accumulatrices de polyphosphate (PAO). Ces mécanismes sont généralement mis en œuvre dans des systèmes de traitement tels que les réacteurs biologiques séquentiels (SBR) ou les procédés à boues activées. L'optimisation de ces procédés est souvent soutenue par la modélisation mathématique, notamment via le modèle ASM2d (Modèle de boues activées n°2d), permettant d'améliorer l'efficacité des stations d'épuration. [15] différents types :

a. Les boues activées :

Le procédé des boues activées est largement répandu dans le traitement des eaux usées. Il repose sur un réacteur contenant les eaux à traiter, dans lequel est injectée une boue riche en bactéries. Ces micro-organismes dégradent la matière organique et participent également à l'élimination de l'azote et du phosphore. À la sortie du réacteur, l'effluent est dirigé vers un clarificateur où la boue décantée est séparée en deux flux : une partie est recyclée vers le réacteur pour assurer l'ensemencement, tandis que l'autre est évacuée vers la filière de traitement des boues. Le fonctionnement biologique de ce procédé requiert un apport constant en oxygène pour assurer l'activité des bactéries. Ce traitement biologique, basé sur les boues activées suivi d'un bassin de clarification, permet d'éliminer environ 90 % des virus et entre 60 % et 90 % des bactéries. En revanche, son efficacité reste limitée contre les kystes de protozoaires et les œufs d'helminthes. , ce procédé permettrait d'éliminer jusqu'à 90 % des bactéries entériques, ainsi que 80 à 99 % des entérovirus et des rotavirus. Cette élimination est principalement due à la sédimentation des matières en suspension (MES), à la compétition entre micro-organismes pathogènes et non pathogènes, et à l'effet de la température la sédimentation jouant un rôle

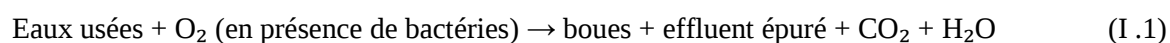
prépondérant. À l'origine, ces traitements ont été conçus principalement pour éliminer la pollution carbonée et les matières en suspension, poursuivant ainsi le traitement biologique de l'effluent issu du décanteur primaire. Les bactéries, qui sont les micro-organismes les plus actifs dans ce contexte, permettent de différencier deux grands types de traitements en fonction de leur mode de développement.

b . Le lagunage naturel:

Le lagunage est un procédé biologique d'épuration extensif, qui repose sur l'écoulement des eaux usées à travers une série de bassins peu profonds disposés en cascade. Dans ces bassins, les processus naturels de dégradation sont activés grâce à la biomasse présente, laquelle transforme la matière organique polluante.

Une grande partie des polluants extraits des eaux usées est stockée dans la végétation et les sédiments accumulés au fond des bassins, tandis qu'une proportion plus faible est libérée dans l'atmosphère sous forme de méthane (CH_4) et d'azote gazeux (N_2). On entend par lagunage, ou bassins de stabilisation, toute dépression naturelle ou excavation artificielle dans laquelle s'écoulent les eaux usées brutes ou préalablement décantées sans intervention mécanique, et dont les effluents sortants présentent une qualité suffisante pour ne pas nuire au milieu naturel récepteur. Ce procédé reproduit et amplifie le pouvoir auto-épurateur naturel des lacs et des étangs. Lorsqu'il est combiné à des traitements secondaires conventionnels, le lagunage constitue également une solution tertiaire efficace pour réduire la charge microbiologique, notamment les agents pathogènes.

Le principe de fonctionnement d'un système de lagunage simple peut être représenté par la réaction suivante :



Le processus consiste à retenir les effluents dans les bassins pendant une durée suffisante, permettant ainsi aux micro-organismes présents d'assurer l'élimination des polluants. ce procédé permet d'éliminer entre 20 et 60 kg de DBO_5 (Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours) par hectare et par jour. [16]

c. Les bio filtres et filtres bactériens

Les bio filtres et filtres bactériens sont des systèmes de traitement biologique des eaux usées reposant sur l'activité de micro-organismes fixés sur un support solide. Ces procédés utilisent des matériaux poreux, tels que des graviers, des roches volcaniques ou des supports synthétiques, permettant le développement d'un biofilm bactérien actif. Dans le cas des bio filtres, l'effluent est percolé à travers le lit filtrant, assurant un contact étroit entre la pollution organique et la biomasse microbienne. Ce contact favorise la biodégradation de la matière organique dissoute et peut également induire des processus de nitrification selon les conditions d'aération et de temps de séjour. Les filtres bactériens, souvent appelés lits bactériens, fonctionnent sur le même principe, mais se distinguent parfois par leur conception hydraulique. L'eau est répartie sur la surface supérieure du filtre, puis s'écoule à travers le lit, où les micro-organismes fixés assurent la dégradation des polluants organiques. Ces technologies sont reconnues pour leur simplicité de mise en œuvre, leur faible consommation énergétique et leur capacité à traiter efficacement des charges organiques modérées. Toutefois, leur efficacité est influencée par plusieurs paramètres : la nature du support, la charge organique appliquée, les conditions climatiques et l'aération du milieu [17].

I.5 Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée fondé sur l'activation d'un catalyseur semi-conducteur, tel que le dioxyde de titane (TiO_2), sous l'effet d'un rayonnement lumineux, souvent dans l'ultraviolet. L'énergie lumineuse permet l'excitation d'électrons vers la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence ; ces charges génèrent ensuite des espèces réactives (radicaux hydroxyles, ions superoxydes) capables de décomposer divers polluants organiques ou microbiens. Ce mécanisme est largement étudié pour ses applications dans la dépollution de l'eau et de l'air, la stérilisation de surfaces, ou encore les textiles autonettoyants. Son efficacité dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du catalyseur, l'intensité lumineuse, et les propriétés du milieu réactionnel. [18]

I.6 Photocatalyseurs à base de matériaux semi-conducteurs :

Les matériaux semi-conducteurs de structures spinelle et pérovskite suscitent un intérêt croissant en photocatalyse en raison de leurs propriétés électroniques et structurales uniques, les rendant aptes à diverses applications environnementales, notamment la dégradation des polluants et la production d'hydrogène.

- **Les Spinelles**

Les composés de structure spinelle, de formule générale AB_2O_4 , se caractérisent par une organisation cristalline cubique dans laquelle le cation A est typiquement un métal divalent, tandis que le cation B est un métal trivalent. Cette structure permet une mobilité électronique favorable et une activité catalytique intéressante. Certains spinelles, comme $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ ou $CoCr_2O_4$, ont démontré une bonne efficacité pour des réactions d'oxydation de composés organiques ou de gaz toxiques comme le monoxyde de carbone (CO), sous irradiation lumineuse visible.

- **Les Pérovskites**

Les pérovskites, caractérisées par la formule générale ABO_3 , possèdent une structure cristalline où le cation A est généralement un métal alcalino-terreux ou un lanthanide, et le cation B un métal de transition. Cette architecture permet une flexibilité dans la composition chimique, influençant directement les propriétés optoélectroniques du matériau. Les pérovskites sont particulièrement étudiées pour la production d'hydrogène par photolyse de l'eau, en raison de leur capacité à absorber efficacement la lumière et à faciliter la séparation des charges. [20]

I.7 Les mécanismes de la photocatalyse:

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée qui repose sur l'utilisation de la lumière pour activer un matériau semi-conducteur (comme le TiO_2). Ce dernier agit comme catalyseur pour initier des réactions d'oxydation et de réduction capables de dégrader les polluants organiques présents dans l'eau ou l'air. Excitation du photocatalyseur Lorsqu'un photon de lumière UV atteint la surface du catalyseur, il transfère son énergie à un électron de la bande de valence (BV), qui passe alors dans la bande de conduction (BC), laissant un "trou" (h^+) dans la BV.

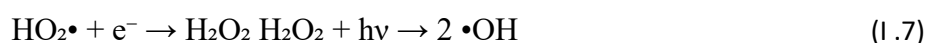


Ces porteurs de charge (électrons et trous) peuvent soit : se recombiner (ce qui libère de la chaleur mais réduit l'efficacité), soit participer à des réactions redox avec des molécules adsorbées à la surface du catalyseur. 2. Formation d'espèces réactives Les électrons (e^-) et les

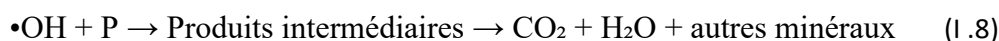
trous (h^+) initient une série de réactions avec les molécules d'eau et d'oxygène dissous : Le trou (h^+) peut oxyder l'eau ou l'ion OH^- pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs :



L'électron (e^-) réduit l'oxygène moléculaire :



Ces espèces comme $\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$ et H_2O_2 sont appelées espèces oxydantes réactives (ROS), capables d'attaquer les polluants. 3. Dégradation des polluants Les polluants organiques (P) adsorbés à la surface du catalyseur sont dégradés par ces espèces réactives :



Ce processus peut se poursuivre jusqu'à la minéralisation complète des composés toxiques.

[21]

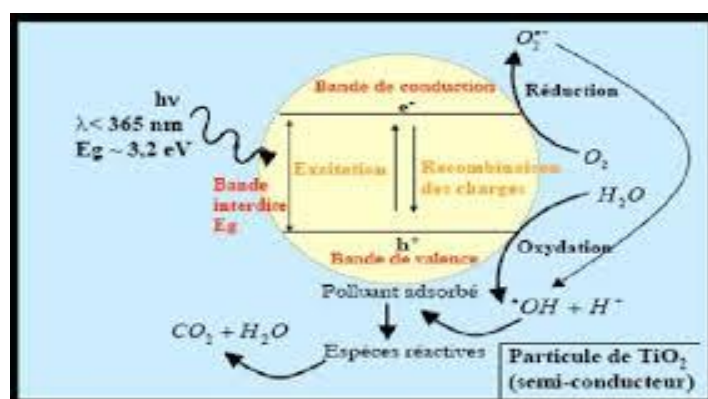


Figure I.3 : Principe de la photocatalyse [22]

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

I.8.1 Dose de catalyseur :

La dose de catalyseur est un paramètre essentiel dans les processus de photocatalyse, influençant directement l'efficacité et la cinétique des réactions chimiques. Cette quantité de catalyseur doit être soigneusement déterminée pour maximiser la dégradation des polluants ou la production d'énergie, tout en évitant des coûts excessifs et une perte d'efficacité. En effet, une faible dose de catalyseur peut ne pas suffire à fournir un nombre adéquat de sites actifs pour les réactions photochimiques, tandis qu'une dose trop élevée peut conduire à une saturation des sites catalytiques et à une perte d'efficacité, voire à une agglomération des particules de catalyseur. Les recherches sur l'optimisation de cette dose se concentrent sur l'étude des conditions idéales, telles que la concentration des réactifs, l'intensité lumineuse, et la configuration du réacteur utilisé. Cette dose doit être ajustée en fonction de la nature du catalyseur, de sa capacité à absorber la lumière et de sa stabilité à long terme sous les conditions expérimentales. [23]

I.8.2 Température

La température a un effet double : une température élevée peut augmenter la vitesse des réactions chimiques et améliorer la réactivité des radicaux libres. Cependant, une température trop élevée peut nuire à la stabilité du photocatalyseur en accélérant sa dégradation ou en favorisant la recombinaison des électrons et des trous, ce qui réduit l'efficacité du procédé. Par conséquent, il existe une température optimale à laquelle le processus de photocatalyse est le plus efficace. Une température modérée permet une dégradation plus rapide des polluants tout en préservant l'intégrité du photocatalyseur, tandis que des températures trop élevées ou trop basses peuvent diminuer l'efficacité du processus. [24]

I.8.3 Oxygène dissous

L'oxygène dissous dans les eaux de surface provient essentiellement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques. La concentration en oxygène dissous varie de manière journalière et saisonnière car elle dépend de nombreux facteurs tels que la pression partielle en oxygène de l'atmosphère, la température de l'eau, la salinité, la pénétration de la lumière, l'agitation de l'eau et la disponibilité en nutriments. Cette concentration en oxygène dissous est également fonction de la vitesse d'appauvrissement du milieu en oxygène par l'activité des organismes aquatiques et les processus d'oxydation et de décomposition de la matière organique présente dans l'eau. [25]

I.8.4 Concentration initiale des réactifs

À faible concentration, les polluants peuvent être facilement adsorbés sur les sites actifs du photocatalyseur. Cependant, à mesure que la concentration du polluant augmente, les sites actifs du photocatalyseur peuvent se saturer, réduisant ainsi son efficacité. De plus, une trop forte concentration de polluants peut entraîner une compétition entre les molécules de polluants pour les sites actifs, ce qui empêche une dégradation complète. La concentration optimale dépend du type de polluant et de la capacité d'adsorption du photocatalyseur. Certaines études suggèrent que la réduction de la concentration des polluants au début du processus de photocatalyse permet d'améliorer l'efficacité du procédé. Cependant, un ajustement constant de la concentration de polluants est nécessaire pour atteindre l'efficacité optimale de dégradation. [26]

I.8.5 Influence de la longueur d'onde

L'intensité lumineuse et la longueur d'onde : Intensité lumineuse : L'intensité lumineuse impacte directement l'excitation des électrons dans le photocatalyseur. Si l'intensité lumineuse est trop faible, l'excitation des électrons sera insuffisante pour activer la réaction de dégradation. Inversement, une intensité trop élevée peut entraîner une recombinaison rapide des électrons et des trous, limitant ainsi l'efficacité du processus. Une intensité modérée est donc idéale pour maintenir l'équilibre entre excitation et recombinaison des porteurs de charge. Longueur d'onde : Le photocatalyseur est plus efficace sous des longueurs d'onde spécifiques de la lumière, typiquement dans la gamme des ultraviolets (UV), car les photons UV ont suffisamment d'énergie pour exciter les électrons dans le photocatalyseur. Toutefois, la recherche sur les photocatalyseurs sensibles à la lumière visible a ouvert la voie à des applications plus pratiques, notamment en extérieur où la lumière visible est plus abondante. L'optimisation de la longueur d'onde permet d'augmenter la réactivité du photocatalyseur. [27]

I.8.6 L'effet de pH :

Le pH est un paramètre fondamental qui influence l'efficacité de la photocatalyse en modifiant la charge de la surface du photocatalyseur, la forme chimique des polluants, et la génération de radicaux libres responsables de la dégradation. Le photocatalyseur, tel que le dioxyde de titane (TiO_2), voit sa charge de surface modifiée selon le pH du milieu. À un pH acide (faible), la surface de TiO_2 devient positivement chargée, ce qui favorise l'attraction des polluants négatifs. À un pH élevé (basique), la surface devient négativement chargée, facilitant l'adsorption de cations. Le pH affecte également la forme chimique du polluant : dans un milieu

acide, les polluants organiques peuvent exister sous forme ionisée, augmentant leur réactivité, tandis qu'à pH élevé, la forme chimique du polluant peut devenir moins réactive. Une plage de pH optimale pour la dégradation des polluants organiques par photocatalyse est généralement entre 6 et 7, où l'adsorption et la dégradation sont maximisées. De plus, le pH influe sur la formation de radicaux libres, comme les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\cdot$), dont la présence est cruciale pour la dégradation des polluants. En dehors de cette plage optimale, soit la génération de radicaux libres est perturbée, soit l'adsorption des polluants est réduite, compromettant ainsi l'efficacité du processus. Ainsi, pour une photocatalyse optimale, il est essentiel de contrôler et d'ajuster le

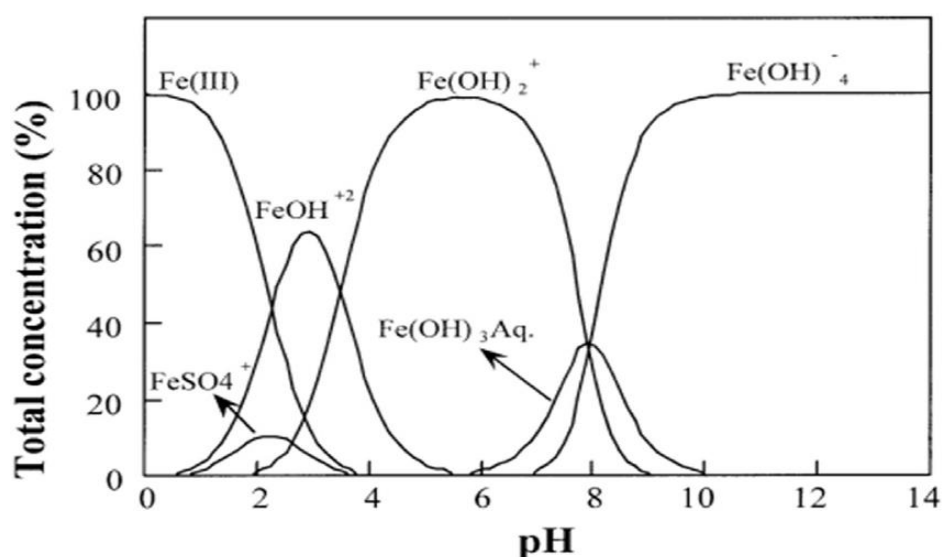


Figure I.4 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. [29]

I.9 La cinétique de la photocatalyse

Étudie les vitesses de réaction des processus chimiques activés par la lumière. Elle est influencée par plusieurs facteurs tels que l'intensité lumineuse, la température, la concentration des réactifs et les propriétés du photocatalyseur. Les réactions de photocatalyse peuvent suivre différentes lois cinétiques, selon l'ordre de la réaction en fonction de la concentration des réactifs. Par exemple, la dégradation d'un polluant organique suit une cinétique de premier ordre

dans de nombreuses situations, où la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du polluant.

Les facteurs influençant la cinétique de la photocatalyse incluent :

L'intensité lumineuse : L'intensité lumineuse augmente la génération d'électrons et de trous, accélérant ainsi la réaction.

La concentration des réactifs : Une concentration élevée des réactifs peut augmenter la vitesse de réaction, mais une saturation de la surface du photocatalyseur peut limiter cette augmentation.

Les propriétés du photocatalyseur : La surface spécifique, la taille des particules et les propriétés électroniques du photocatalyseur jouent un rôle essentiel dans la vitesse de réaction. [30]

L'étude cinétique est donc cruciale pour optimiser les conditions expérimentales et maximiser l'efficacité des processus de photocatalyse, en ajustant des paramètres comme la concentration des réactifs et l'intensité lumineuse.

I.9.1 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

La photocatalyse est une réaction qui se produit essentiellement à la surface d'un catalyseur. Les modèles cinétiques doivent alors intégrer l'importance des phénomènes de surface et en particulier l'adsorption. Le modèle le plus courant est le modèle de Langmuir-Hinshelwood supposant des réacteurs parfaitement agités discontinus :

$$V_R = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_R K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (II. 1)$$

Avec, V_R la vitesse de réaction, C la concentration en micropolluant, K_R la constante de vitesse de réaction du micropolluant, K_{ad} la constante d'adsorption de Langmuir du micropolluant.

Ce modèle repose sur le même principe que le mécanisme photocatalytique et peut être assimilé à un mécanisme d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur. Ce modèle est valable pour une dégradation d'un seul contaminant. Il prend en compte les phénomènes d'adsorption et de désorption. Le système réactionnel est assimilé à un système d'équilibre dynamique. La

réaction a lieu en surface, et la compétition des espèces (produits intermédiaires, réactifs) pour l'occupation des sites actifs n'est pas limitée.

Le second modèle, est une forme simplifiée du modèle ci-dessus, il est appelé modèle du pseudo premier ordre :

$$V_R = -\frac{dC}{dt} = -K_{app}C \quad (II.2)$$

Avec **C** la concentration en micropolluant, **K_{app}** la constante de vitesse apparente de réaction du micropolluant.

Il est valable pour de faibles concentrations et lorsque la valeur de la constante d'adsorption est très petite. [31]

REFERENCES

- [1] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO). (s.d) institutional web page.
- [2] El Haité, H. (2011). Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l'irrigation. These de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.
- [3] Benkaddour, B. (2018). Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments par les rejets industriels et urbains dans le bassin versant du Chélif (Algérie). Thèse de doctorat, Université Oran 1 Ahmed.
- [4] Zibouche, Sadia (2015). Les composés phénoliques : origine, toxicité et voies d'élimination. Thèse de doctorat, École Nationale Polytechnique d'Alger.
- [5] Bekkouche Ahlam, Hezili Meriama, 2022. Synthèse, caractérisation et propriétés photocatalytiques de quelques oxydes mixtes de type pérovskite, mémoire de master, université mohamed seddik ben yahia- jijel.
- [6] Bélaïd, S. (2015). Effets des colorants textiles sur l'environnement et solutions de traitement des eaux contaminées (Thèse de doctorat). Université de Tunis.
- [7] Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur : occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination, Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 2009.
- [8] Coetsier, C. (2009). Gestion des résidus pharmaceutiques dans les eaux usées présence, impact et traitement. Thèse de doctorat, Université Montpellier II. HAL.
- [9] Qualité biologique des eaux usées traitées en vue de la réutilisation, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2017.
- [10] Benmebarek, A. (2014). Étude de l'optimisation du procédé de coagulation-

floculation pour le traitement des eaux usées urbaines (Thèse de doctorat, Université de Béjaïa, Faculté de Technologie). Non publiée. Disponible dans les archives de l'université.

[11] Frédéric Monette, Traitement des eaux usées par coagulation-floculation avec recirculation des boues chimiques, Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 1999.

[12] D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS. Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers.

[13] Article de site web Titre: Une histoire de PFAS et de charbon actif.

[14] Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau [Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1].

[15] Tremblay, A. (2000). Traitement biologique des eaux usées riches en nutriments provenant de l'industrie agro-alimentaire dans un réacteur biologique séquentiel, Thèse de doctorat, INRS, Université du Québec.

[16] Metahri, S. (2012). Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes [Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou].

[17] Séguret, F. (1998). Étude de l'hydrodynamique des procédés de traitement des eaux usées à biomasse fixée application aux lits bactériens et aux biofiltres (Thèse de doctorat).

Université Bordeaux

[18] Degrave, Romain. (2013). application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. Thèse de doctorat, INSA Toulouse.

[19] Fujishima, A., & Honda, K. (2011). Electrochemical photocatalysis: Fundamentals and applications [Book]. Springer.

- [20] Fatiha Heddami Université, Thèse de doctorat en sciences – génie des procédés environnementaux) Application de la photocatalyse hétérogène.
- [21] Nadjat Hadj Salah, "Étude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe".
- [22] Durand, M. (2020). Optimisation de la dose de catalyseur dans les procédés de photocatalyse pour la dépollution de l'eau [Thèse de doctorat, Université de Lyon].
- [23] Xu, Q. (2017). Temperature effects on photocatalytic degradation and photocatalyst stability [Thèse de doctorat, Université de Hong Kong, Chine].
- [24] Bouslah, S. (2018). Étude de la qualité des eaux stockées à l'amont et les eaux d'infiltration à l'aval des barrages en remblai en Algérie [Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba,
- [25] Jiang, X. (2015). Effect of Pollutant Concentration on the Photocatalytic Degradation of Organic Compounds (Thèse de doctorat, Université de Tokyo, Japon).
- [26] Zhang, L. (2014). Optimization of Light Intensity and Wavelength in Photocatalytic Processes (Thèse de doctorat, Université de Pékin, Chine).
- [27] Moulin, P. Lemaire, M. (2017). La photocatalyse pour le traitement des polluants organiques: Principes et applications. Editions Lavoisier.
- [28] Degrave, Romain. (2013). Étude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène : application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. Thèse de doctorat, INSA Toulouse.
- [29] Pelizzetti, E. Serpone, N. (2018). Photocatalysis: Fundamentals and Applications. Wiley-VCH. Ce livre.
- [30] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews.
- [31] Fujishima, A. K. Honda, (2011). Electrochemical Photocatalysis: Fundamentals and Applications. Springer. Ce livre décrit les bases de la photocatalyse électrochimique et explore les modèles.

Chapiter II
Méthodes de Synthèse et Caractérisation
Des Matériaux Semi-conducteurs

II.1 Introduction :

Ce chapitre vise à présenter les matériaux et les méthodes utilisés dans cette recherche. Ce chapitre décrit dans un premier temps le procédé de synthèse des poudres, les différentes étapes d'élaboration des oxydes mixte étudiées suivi par les techniques de caractérisation.

Le terme oxyde mixte ne recouvre pas un type de composition chimique mais un matériau généralement polycristalline et très bien densifié obtenu suivant une méthode d'élaboration particulière, il y a plusieurs méthodes pour élaborer ces matériaux.

La fabrication de la poudre oxyde fait intervenir de nombreux procédés d'élaboration peuvent être classé en deux catégories :

- Les procédé d'élaboration par voie liquide (chimiques).
- Le procédé connu par la voie solide.

II.2. Synthèse par voie liquide

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. La poudre de l'oxyde, obtenue des 600°C est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite. Les principales techniques de fabrication apparentée à cette méthode sont énumérées ci-dessous.

- Synthèse par voie hydrothermale.
- Synthèse par co-précipitation
- Synthèse par voie sol-gel.
- Synthèse par auto combustion

II.2.1 La méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des techniques les plus anciennes, ayant connu une évolution remarquable au cours des trois dernières décennies, notamment dans les domaines de la microélectronique et des applications biologiques. Il se distingue par ses nombreux avantages, en particulier la possibilité de réaliser la calcination à des températures relativement basses, ce qui en fait une méthode économe en énergie

Ce procédé permet d'obtenir des poudres très pures et homogènes, grâce à un mélange moléculaire précis des réactifs en solution. Il repose sur des réactions d'hydrolyse et de

polycondensation de précurseurs organiques ou inorganiques (sol), menant à la formation d'un réseau tridimensionnel de haute viscosité appelé gel. Ce processus consiste en la transformation d'une solution liquide contenant les matières premières en un matériau solide, par des réactions de polymérisation se déroulant à température ambiante. Ce gel est ensuite séché, puis calciné pour éliminer les composés organiques, afin d'obtenir un oxyde inorganique.). [3]

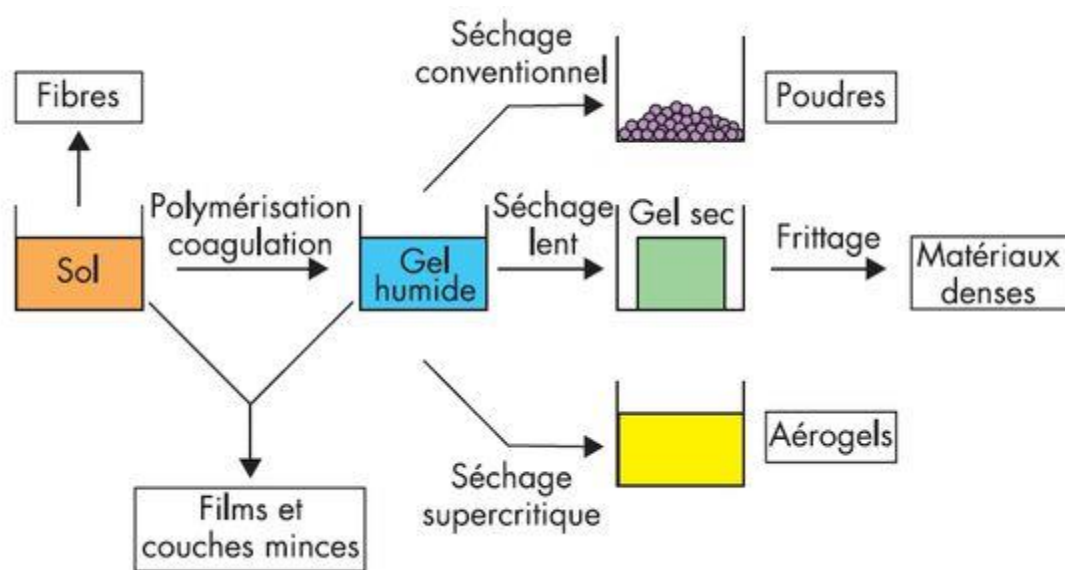


Figure II.1 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel . [4]

II.2.2 La synthèse hydrothermale

Les réactions hydrothermales occupent une place importante en chimie du solide et en science des matériaux, en raison de leurs nombreuses applications potentielles. Elles sont particulièrement utilisées pour la synthèse de nouvelles phases solides, le développement de procédés innovants d'élaboration de matériaux fonctionnels, ainsi que pour la mise en forme de ces matériaux. Ces trois axes représentent des domaines en plein essor, tant pour l'approfondissement des connaissances sur les mécanismes de formation des solides que pour répondre à des besoins technologiques spécifiques de l'industrie.

Les réactions hydrothermales se définissent comme des transformations chimiques effectuées dans un système fermé, en présence d'un solvant porté à une température supérieure à son point d'ébullition . De manière générale, il s'agit d'une technique de cristallisation de matériaux à partir d'une solution aqueuse, rendue possible grâce à un contrôle rigoureux des paramètres thermodynamiques tels que la température, la pression et la composition du milieu réactionnel Si l'eau a longtemps été le solvant le plus utilisé d'où le terme de « synthèse hydrothermale » l'introduction de solvants non aqueux comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine a donné naissance à la terminologie plus générale de « réactions solvothermales ».

- **Avantages de la méthode hydrothermale**

Contrairement aux méthodes classiques de synthèse à haute température, qui conduisent à la formation de phases denses et stables par création de liaisons iono-covalentes fortes, la méthode hydrothermale permet la formation de réseaux contenant également des interactions faibles (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, etc.), favorables à l'auto-assemblage des précurseurs moléculaires. De plus, elle offre un contrôle précis de la morphologie et de la taille des particules grâce à l'utilisation d'autoclaves spécifiques .

Cette approche permet également d'obtenir un mélange homogène des précurseurs au niveau moléculaire, facilitant ainsi la synthèse de matériaux multicomposants à des températures bien inférieures à celles requises par les procédés conventionnels. En outre, elle constitue une méthode de choix pour obtenir des produits purs, bien cristallisés et contrôlés.

L'eau, en tant que solvant principal de la synthèse hydrothermale, est largement étudiée en raison de son rôle central dans les processus géochimiques naturels se produisant dans la croûte terrestre. Dans de telles conditions, les propriétés physico-chimiques de l'eau et donc la chimie des ions en solution sont profondément modifiées par la température et la pression. [5]

II.2.3. Synthèse par co-précipitation

La 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. La chaleur active la co-précipitation et le pH du milieu réactionnel une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors du synthèse.

La méthode de co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeur que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M [6].

II.2.4. Synthèse par auto combustion

Cette méthode développée par Merzahanov, consiste à ajouter un combustible à des précurseurs nitrates. Cette méthode repose sur la combustion de précurseur pour former la phase désirée et un combustible qui peut être : saccharose, urée, glycine, acide citrique ... Le combustible joue aussi le rôle d'agent complexant ce qui a pour effet de favoriser l'homogénéité des cations en solution [7].

Une fois ce mélange réalisé, il suffit de lui apporter une énergie minimale (comme le placer sur une plaque chauffante) pour générer la formation d'un gel. Une fois le point de gélification atteint, la réaction s'amorce automatiquement et se propage induisant alors une flamme qui brûle tous les résidus organiques du mélange et forme ainsi l'oxyde. Les cendres produites broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut-être une phase pure ou nécessite une calcination supplémentaire [8].

- **Choix de la glycine :**

Dans les procédés d'auto-combustion, deux réactifs sont essentiels pour amorcer les réactions redox : le comburant et le combustible. Si les nitrates métalliques sont une évidence comme comburant de par leur excellente solubilité dans l'eau, leur capacité à entretenir une combustion (fort pouvoir oxydant) et leur prix, la nature du combustible impose de répondre à

deux critères: il faut que ce soit un bon agent chélatant pour éviter les précipitations sélectives lors de la mise en solution des cations mais également un réducteur efficace. La littérature recense plusieurs candidats ; les plus fréquemment utilisés sont l'urée, l'acide citrique et la glycine. La glycine est connue pour être le plus simple des acides aminés. De formule $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, elle présente un caractère ionique grâce aux ses fonctions acide carboxylique et amine, ce qui lui permet de complexer un très grand nombre de cations métalliques. En effet, les alcalins et les alcalino-terreux sont principalement captés par le groupe COO tandis que les métaux de transition sont généralement complexés par l'amine. Concernant les propriétés de réduction, les chaleurs de combustion des agents réducteurs données par Hwang sont répertoriées pour chacun des composés dans le tableau (II.1) [9].

Tableau II.1 : Chaleur de combustion pour chacun des agents réducteurs.

Combustible	Urée	Acide citrique	Glycine
Chaleur de Combustion	-2.98 Kcal/g	-2.76 Kcal/g	-3.24 Kcal/g

II.3. Synthèse par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en oeuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe [9] pour la préparation des solutions solides d'oxyde mixte. Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire.

C'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. Il peut se décomposer en trois étapes capitales : le mélange, broyage et la calcination.

La synthèse par voie sèche (ou solide) se déroule selon un schéma type. Les précurseurs solides sont mélangés et broyés dans les conditions stœchiométriques du composé que l'on veut préparer. Le broyage se fait à l'aide d'un broyeur mécanique ou manuellement dans un mortier constitué par un matériau dur pour éviter l'abrasion par les précurseurs. On utilise souvent un mortier en porcelaine ou en verre (photo sur la figure II.2) mais il est préférable d'utiliser, malgré cher, un mortier en agate, minéral naturel de la famille du quartz constitué majoritairement de silice et de haute dureté (environ 7 sur l'échelle de Mohs). [8].



Figure II.2 Mortier et pilon a) en porcelaine et b) en verre, utilisés pour le broyage manuel des poudres.

II.4 Techniques de caractérisations des matériaux semiconducteur

II.4.1. Technique de diffraction des rayons X sur poudres

La découverte des **rayons X** a été faite par **W. C. RONTGEN en 1895**. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et pouvoir montrer une orientation préférentielle des grains constituant la matière.

La diffraction des **rayons X** par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La

connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation dans notre cas est la diffraction des **rayons X** sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale.

II.4.1.1. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et structure des produits cristallisés. En effet cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant des caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui désignés par leurs cordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres) des produits cristallisés. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent des atomes : certains plans contiennent plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est dense c'est-à-dire riches en atomes.

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) (**figure II.3**) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de **Bragg** tel que :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{II. 1})$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l...

n : Nombre entier .

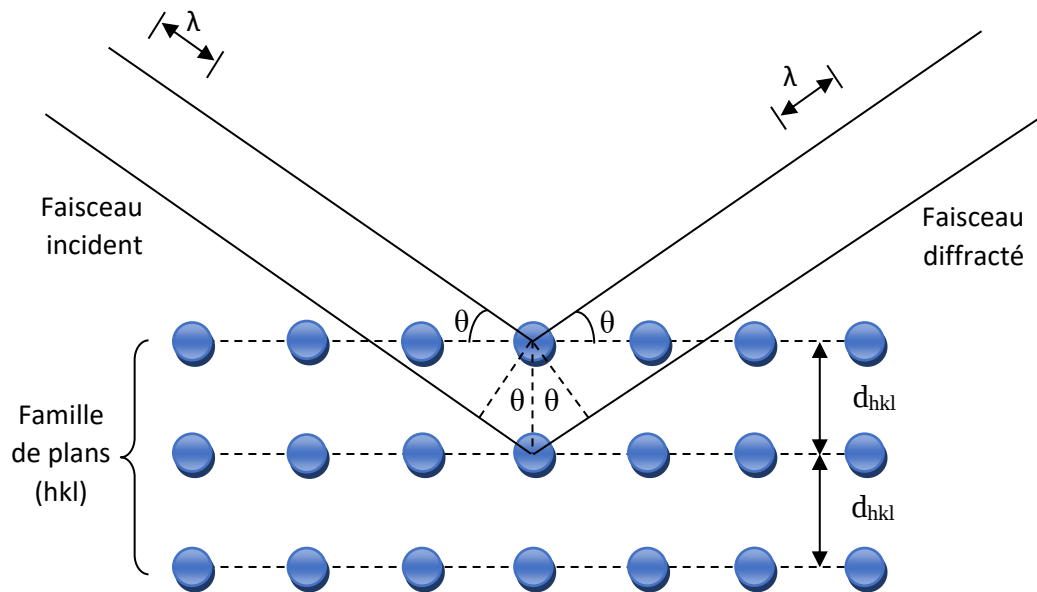


Figure II.3 Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles.

La **figure II.4**, offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page.

Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.

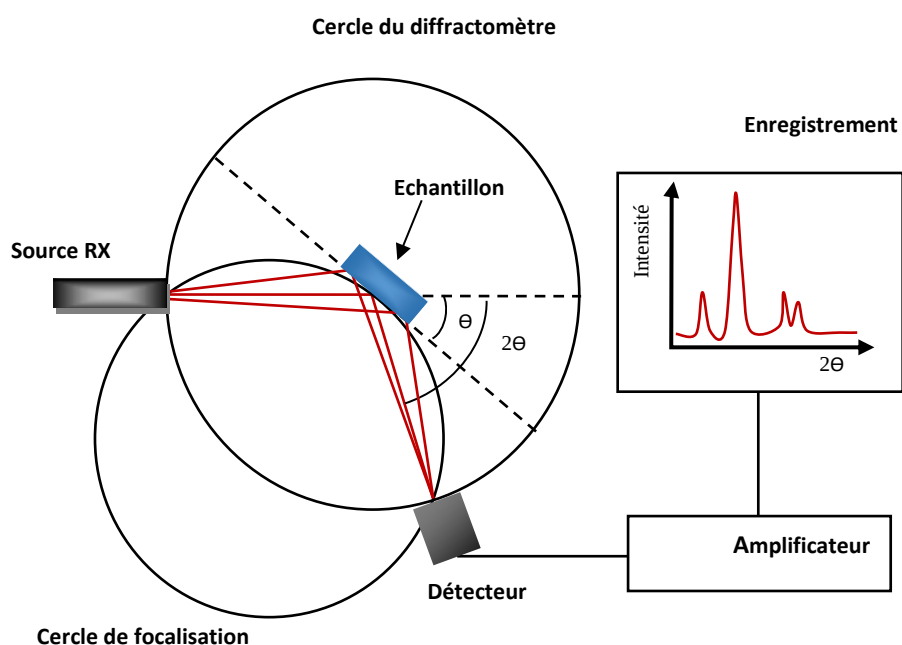


Figure II.4 principe du diffractomètre apoudre.

La méthode de poudres fournit une liste de valeurs (d_{hkl} , I_{hkl}) caractéristique d'une espèce cristalline :

- ☑ La liste de d_{hkl} est spécifique du réseau ; les paramètres de maille et les angles entre les axes de la maille.
- ☑ La liste de I_{hkl} est spécifique de la structure ; nature et arrangement des atomes dans la maille.

Une banque de donnée nommée « Fiches JCPDS-ICDD : Joint Committee on Powder Diffraction Standards » est accessible et donne les intensités des rayons diffractés en fonction de 2θ de la plupart des composés organiques et inorganiques [10-11]. Le principe de la poudre a été pris pour ne pas privilégier une famille de plans hkl par rapport à une autre. En effet, l'intensité des rayons diffractés est proportionnelle aux nombres de plan qui diffractent. Dans un cristal, une orientation préférentielle est souvent observée, elle se traduit par une intensité

plus importante d'un plan de diffraction par rapport à celle de la fiche JCPDS de la poudre (l'intensité étant normalisée)

II.4.1.2. La Taille des cristallites

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites (poudre), le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément.

L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [12-13]. Qui lie la largeur intégrale β à la taille D des domaines diffractant dans la direction du vecteur de diffusion.

Il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale β au lieu de la largeur à mi-hauteur $\Delta(2\theta)$ pour la détermination de la taille des domaines cohérents suivant la description de **E.F. BERTAUT** et al. [14-15].

$$(II.2)\beta = \frac{(K\lambda)}{(D \cos \vartheta)}$$

: Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å. β

K : Constante.

D : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å. Tapez une équation ici.

ϑ : Angle de Bragg.

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés, à température ambiante, sur un diffractomètre à poudre automatique **Bruker D8** équipé d'un système goniométrique ($\theta/2\theta$) et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_β de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 40 mA. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano.

Les échantillons ont été tassés sur le porte échantillon. Les logiciels Eva Data Collector et Crystal impact search sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction. Les phases sont ensuite identifiées par interrogation de la base de données ICDD PDF-2 du programme Match !.

II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR TF

Parmi les techniques spectroscopiques d'absorption non destructives, la spectroscopie infrarouge est l'une des plus couramment utilisées, tant dans les laboratoires universitaires qu'industriels. Elle permet d'obtenir des informations précieuses sur les modes vibratoires des molécules, notamment parce que la fréquence de vibration des liaisons cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la nature de la liaison et des paramètres cristallins du réseau.

Le principe de cette technique repose sur la mesure de l'absorbance ou de la transmittance d'un rayonnement électromagnétique en fonction du nombre d'ondes, généralement dans la plage de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance d'un échantillon (**Tr**) est définie comme le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge transmis à travers l'échantillon (**I**) et l'intensité du rayonnement incident de référence (**I_o**) [13] , selon la relation suivante :

$$\text{Tr} = I / I_o \quad (\text{II.3})$$



Figure II.5: Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF). [14]

II.4.3. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [17].

II.4.4.1 Domaine spectral :

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties [18]

- ☑ Le visible 400-800 nm
- ☑ L'UV proche 200-400 nm
- ☑ L'UV lointain 10-200 nm

II.4.4.2 Principe

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l

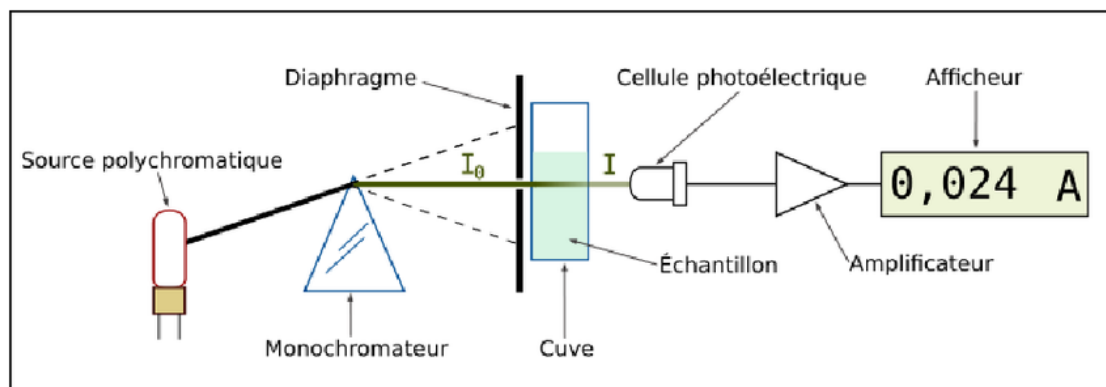


Figure.II. 6 Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-klc} \quad (\text{II .4})$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente.
- I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).
- l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).
- C est la concentration des espèces absorbantes.
- k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{\epsilon l C}{2.3} = \epsilon l C \quad (\text{II .5})$$

- $\log (I_0/I)$ est appelé absorbance (A)
- $I/I_0 = T$ est la transmission
- % T est la transmittance
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert [19]:

$$A = -\log T = \epsilon l C \quad (\text{II .6})$$

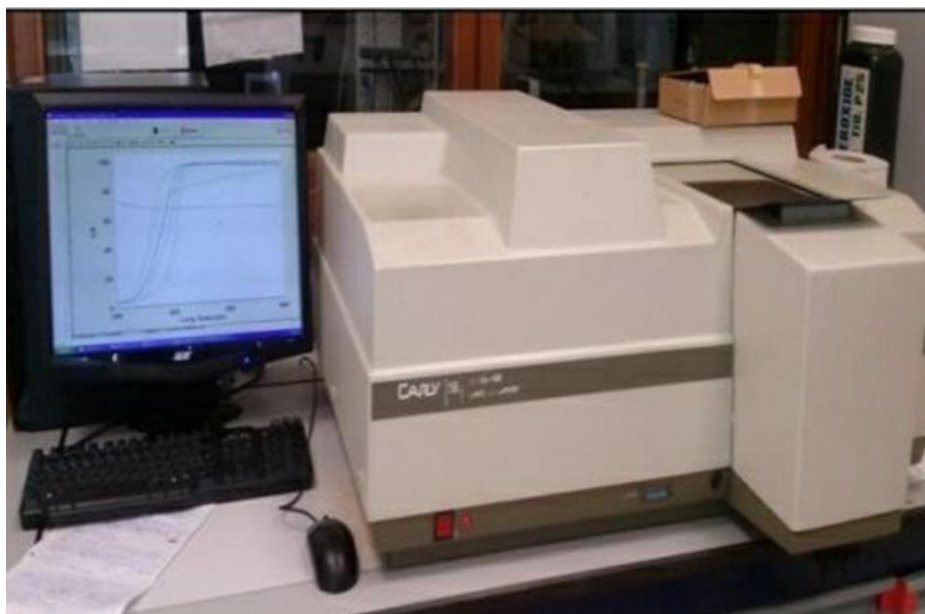


Figure II.7 : Spectrophotométrie en réflectance diffuse (UV-vis DRS). [16]

Références

- [1] Khan MM, Adil SF, Al-Mayouf A, Metal oxides as photocatalysts. J Saudi Chem Soc 19 (2015) 462–464.
- [2] Hagen J Industrial catalysis: a practical approach/Jens Hagen, 2nd edn. Wiley, Weinheim (2006).
- [3] Sahnoune, D. (2022). Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure spinelle [Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra].
- [4] Moulla, F. (2023). Étude et caractérisation des spinelles CuAl_2O_4 et MgAl_2O_4 synthétisés par différentes techniques [Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Département de Physique]. Université Constantine 1.
- [5] F. SOARES-CARVALHO, Thèse de doctorat, université de Limoges, n°.23, 199
- [6] Y.Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane, thèse d'ingénieur d'état, Université de Jijel, 2007.
- [7] DJOUDI, L. (s.d.). Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel [Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra]. Université Mohamed Khider Biskra,
- [8] DJOUDI, L. (s.d.). Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel [Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra]. Université Mohamed Khider Biskra,
- [9] ACHOUR Achouak. Élaboration et étude des propriétés structurales et photocatalytiques d'oxydes mixtes dérivés de pérovskites d'orthoferrite de Lanthane (LFO): $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeByO}_3$. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider - Biskra,
- [10] Benchikhi, M. (2012). Élaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures (de type CuInS_2) et d'oxydes (de type CuMoO) [Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III].
- [11] Benaicha, A. (2018). Synthèse et propriétés des oxydes LaFeCuO [Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra]. Département de Chimie Moléculaire.
- [12] Benelmadjat, H. (2011). Élaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés [Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine].

[13]ABRAIME, B. (2020). Physico-Chimie des matériaux (Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Faculté des sciences de l'ingénieur. Royaume du Maroc.

[14]<https://iramis.cea.fr/wp-content/uploads/2011/12/1877-2-2>.

[15]Ribera, L. (1994). Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à l'analyse microbiologique (Thèse de doctorat, Université Bordeaux 2).

[16]Kouidri, N. (2019). Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra

[17]Coulomb, B. (2000). Spectrophotométrie U.V.-Visible avancée pour l'analyse en continu d'éléments métalliques dans les eaux (Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille I).

[18] R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1996) 940.

[19] HENDRIX (W.P.) ORR (C), 1972. Automatics sedimentation size analysis instrument. In: particle Size Analysis, M.J. Graves and S.L. Wyatt-Sargent Eds. London.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

III.2 Synthèse de l'oxyde $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$:

III.2.1 Produits de départs

Au cours de cette synthèse, un ensemble des réactifs chimiques a été employé, incluant le nitrate de nickel (II) hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le nitrate de cobalt (II) hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de lanthane (III) hexahydrate $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ainsi que l'éthanol comme solvant et un agent complexant l'acide citrique. Tous ces réactifs, de qualité analytique, proviennent de la marque BIOCHEM et ont été fournis par la société Chemopharma. Le Tableau III.1 présente en détail les principales caractéristiques physico-chimiques de ces composés.

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse

NOM	Nitrate de Nikel (II) hexahydraté	Nitrate de Cobalt (II) Hexahydraté	Nitrate de Lanthane (III) Hexahydraté	Éthanol	Acide citrique
Formule chimique	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	290,81	291.03	433,03	46.08	192.12
Pureté (%)	98	99.67	99.95	96	99.5

Etat physique	Poudre Vert bleuâtre ou vert pâle	Poudre rouge brun	Poudre blanche	Liquide transparent	Poudre blanche
----------------------	-----------------------------------	-------------------	----------------	---------------------	----------------

III.2.2 Synthèse par la méthode sol-gel

Les photocatalyseurs $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.03, 0.05$ et 0.07) ont été préparés par la méthode sol-gel. Initialement, les nitrates métalliques ont été dissoutes séparément dans l'éthanol, puis les solutions ont été mélangées et agitées magnétiquement pendant un 2h. L'acide citrique a ensuite été ajouté à la solution dans des proportions appropriées. La solution a été chauffée à 75°C jusqu'à ce qu'un gel visqueux de couleur violet foncé se forme.

Ce gel a été séché à 100°C pendant 24 heures, puis finement broyé et calciné à 380°C pendant 6 heures à l'air libre, afin d'obtenir des poudres fines des structures spinelles recherchées.



Figure III.1 : Peser des precurseurs



Figure III.2: Les solutions aqueuses des nitrates utilisés pour préparer le spinelle

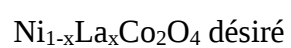


Figure III.3 : Procéder sol-gel



Figure III.4 : Formation de gel



Figure III.5 : Séchage de gel a l'étuve



Figure III.6: Broyage de solide après séchage de gel à l'étuve.

III.3 Caractérisations physicochimiques

III.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

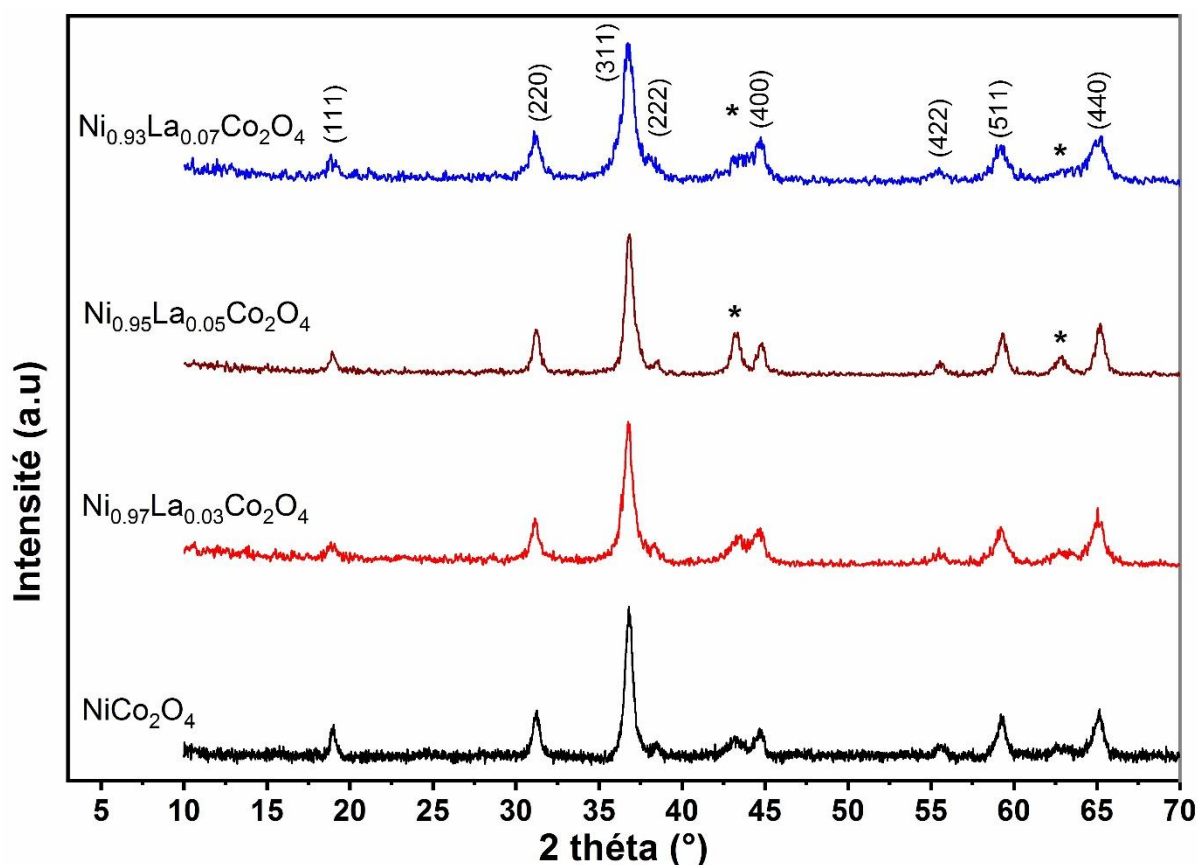


Figure III.7 : Diffractogrammes DRX des échantillons calcinés à 380 °C

Les diffractogrammes DRX des poudres Synthétiser $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.03, 0.05$ et 0.07) par voie sol-gel et calcinée à température 380°C sont montrés dans la Figure III.7. Une comparaison, les pics DRX des l'échantillons à analyser avec ceux de la base des données ICDD à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, révèle la formation d'une phase spinelle de cobalt et de nickel NiCo_2O_4 de structure cubique et de groupe d'espace Fd-3m (fiche JCPDS 01-073-1702) pour tous l'échantillons. De plus, Deux pics supplémentaires sont apparues a $2\theta = 43.5^\circ$ et $2\theta = 64.2^\circ$ indiquant la formation de la phase secondaire NiO de structure cubic et de groupe Fm-3m (fiche JCPDS 01-089-7130). Ce qui implique de la poudre des précurseurs doit subir une recalcination à une température supérieure à 380 °C pour former la phase cobalt de nickel NiCo_2O_4 désirée sans avoir aucune phase secondaire.

Tableau III.2 : La taille de cristallites D et paramètres de maille et V

Echantillons	a=b=c (Å)	V (Å ³)	D (nm)
NiCo ₂ O ₄	8.0944	530.34	8,7270
Ni _{0.97} La _{0.03} Co ₂ O ₄	8.1061	532.65	9,7089
Ni _{0.95} La _{0.05} Co ₂ O ₄	8.1142	534.24	10,4171
Ni _{0.93} La _{0.07} Co ₂ O ₄	8.1169	534.77	12,5335

Les données du tableau III.2 illustrent l'effet du dopage du nickel par lanthane dans Ni_{1-x}La_xCo₂O₄ (x = 0, 0.03, 0.05 et 0.07) sur les paramètres de maille et la taille des cristallites D.

L'affinement des paramètres de maille révèle une légère augmentation du paramètre de maille « a » avec l'augmentation du taux de dopage en lanthane : il passe de 8,1039 Å pour NiCo₂O₄ pur à 8,1169 Å pour Ni_{0.93}La_{0.07}Co₂O₄. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation progressive du volume de la maille (de 532,22 Å³ à 534,77 Å³), ce qui s'explique par la substitution partielle des ions Ni²⁺ (rayon ionique plus petit) par les ions La³⁺ (rayon ionique plus grand). Ce phénomène est typique du dopage isostructural et témoigne de l'incorporation effective du lanthane dans la structure du spinelle.

D'autre part, on constate que la taille des cristallites (D), calculée à l'aide de l'équation de Scherrer, augmente nettement avec la teneur en lanthane, passant de 8,7270 nm pour le NiCo₂O₄ pur à 12,5335 nm pour l'échantillon Ni_{0.93}La_{0.07}Co₂O₄. Cela suggère que le dopage favorise la croissance cristalline. Il convient également de noter que les tailles des cristallites restent dans la gamme nanométrique, variant entre 8,7270 et 12,5335 nm, ce qui confirme la nature nanostructurée des échantillons préparés.

III.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique utile pour identifier les paramètres structuraux. En examinant les spectres FTIR des échantillons NiCo₂O₄ et Ni_{0.93}La_{0.07}Co₂O₄, présentés dans la Figure III.8, deux bandes distinctes, caractéristiques des matériaux spinelle, apparaissent clairement. Plus précisément, ces bandes se manifestent à 647 cm⁻¹ et 545 cm⁻¹, représentant

respectivement le mode de vibration Co-O et Ni-O. Ces bandes fournissent des indications précieuses sur les modes de vibration et d'étirement M-O du spinelle, ainsi que sur l'environnement local entourant l'octaèdre MO_6 dans la structure du spinelle.

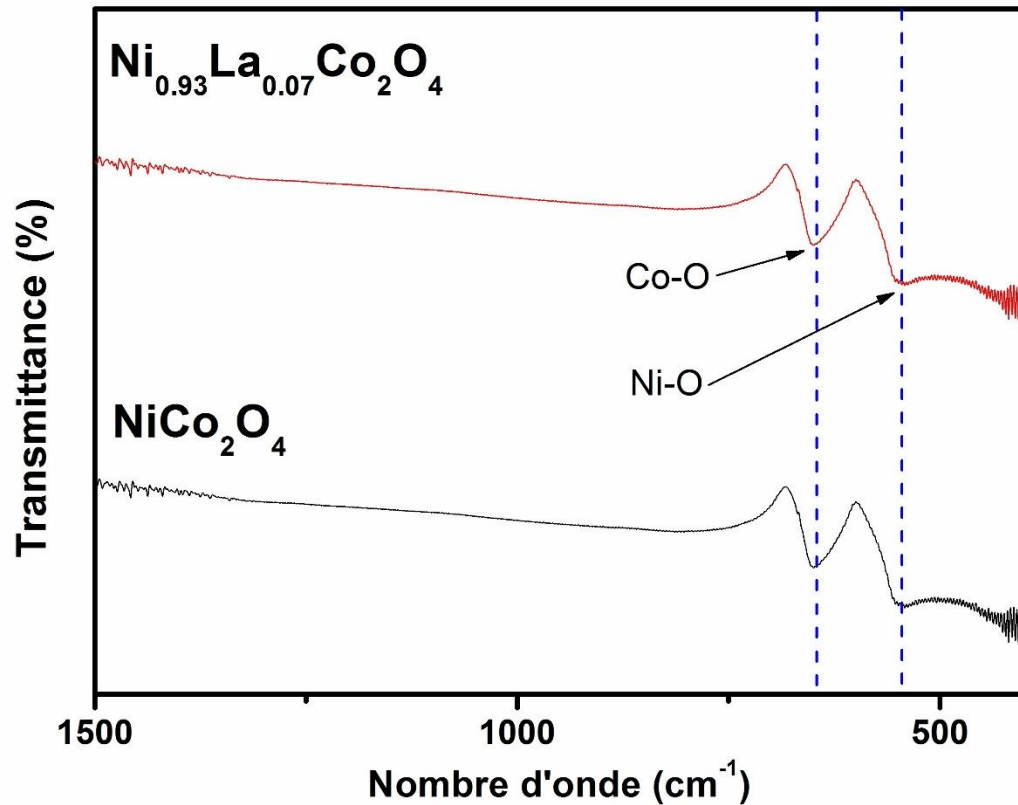


Figure III.8 : Spectres IRTF de NiCo_2O_4 et $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$.

III.3.3 L'analyse par UV solide

Le spectre d'absorption optique a été obtenu en utilisant un spectrophotomètre UV–Vis–NIR de marque PERKINELMER Lambda 950 et les courbes de Tauc sont présentées dans la Figure III.9. 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 des matériaux préparés. La relation entre l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et le coefficient d'absorption (α) est donnée par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Où :

A est constant et E_g est l'énergie de la bande interdite du matériau à analyser. 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 $n = 3$.

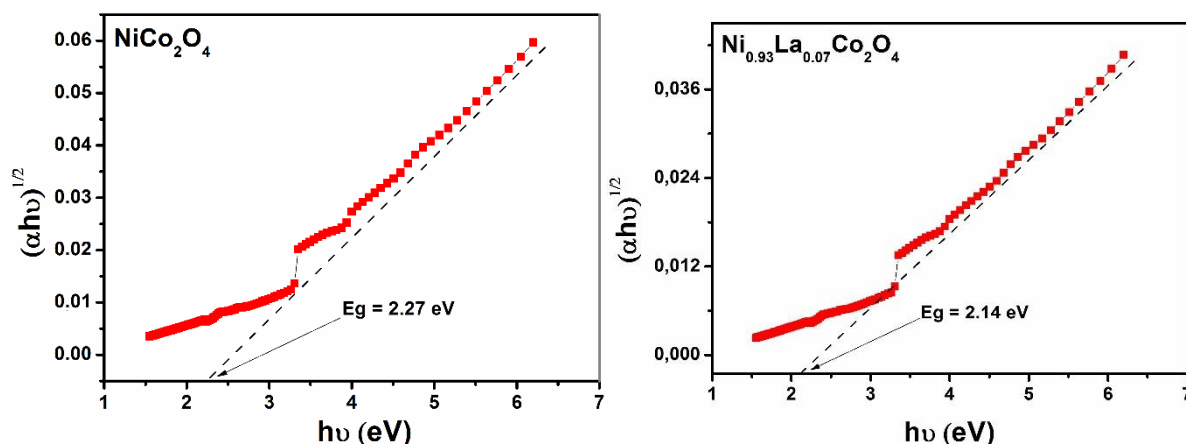


Figure III. 9 : tracé de Tauc pour NiCo_2O_4 et $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$

La bande interdite directe des échantillons est calculée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(E = h\nu)$ puis en extrapolant la partie droite de la courbe sur l'axe $E = h\nu$ à $\alpha = 0$, comme illustré à la Figure III.9. Les valeurs de bande interdite optique E_g sont de 2,27 eV et 2.14 eV pour l'échantillon NiCo_2O_4 et $\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$ respectivement. Ces valeurs obtenues des bandes interdites optique confirment que les matériaux élaborés dans cette étude sont des semiconducteurs.

III.4 Activités photocatalytique des oxydes $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'efficacité de nouveaux matériaux à structure spinelle, élaborés par la méthode sol-gel, en tant que photocatalyseurs sous irradiation solaire. Ces matériaux visent à assurer la dégradation efficace de colorants organiques toxiques tels que le bleu de méthylène présent dans les eaux usées. Cette recherche permet ainsi de contribuer au développement de solutions durables pour la dépollution des milieux aquatiques.

III.4.1 La photodégradation de BM à l'aide des semiconducteurs élaborés

La préparation de la solution mère de bleu de méthylène (BM) a été réalisée en dissolvant le sel du colorant dans de l'eau distillée à une concentration de 0,5 g/L. La solution fille a été obtenue par des dilutions successives pour obtenir les concentrations souhaitées.

- 100 mL de solution de polluant organique BM à une concentration de 1mg/L ont été placés dans un bécher de 100 mL, en présence de 100 mg de catalyseur synthétisés.
- Cette solution a été agitée à 400 tours/min à l'aide d'un barreau magnétique, en obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant sur le catalyseur.
- La dégradation photocatalytique a été déclenchée sous l'irradiation solaire pendant 150 minutes, et on prélève des échantillons à chaque 30 minute pour suivre la cinétique de la dégradation.
- Après chaque prélèvement, les échantillons ont été filtrés par centrifugation pendant 5 minutes dans des tubes en plastique afin de séparer la solution hétérogène de la BM/catalyseur.
- Les solutions filtrées ont ensuite été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 664 nm, pour mesurer la concentration en BM.
- L'efficacité de la dégradation photocatalytique a été calculée en utilisant la formule suivante pour obtenir le pourcentage de dégradation :

$$R_{MB} (\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{III. 1})$$

Où

A_0 : Absorbance initiale du colorant.

A_t : Absorbance finale du colorant en présence du photocatalyseur après irradiation UV.

Montage expérimental employé pour les tests de dégradation photocatalytique du BM sous irradiation solaire est schématisé dans la Figure III.10.

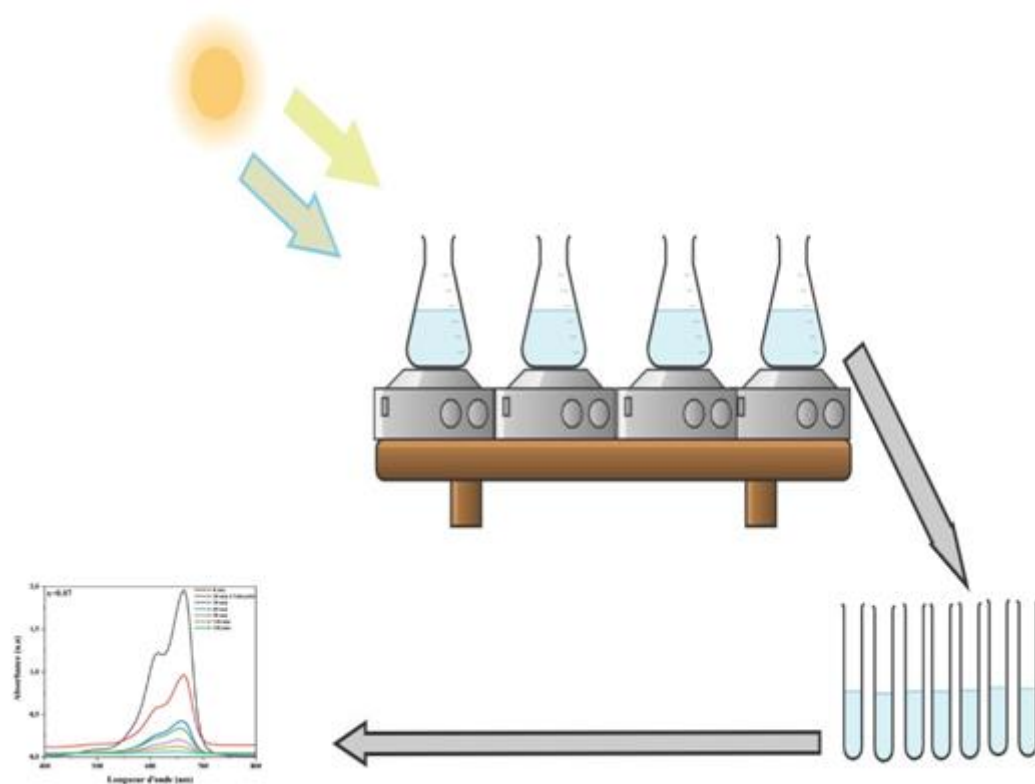


Figure III.10 : Le dispositif expérimental du photo-réacteur solaire d'irradiation du solaire

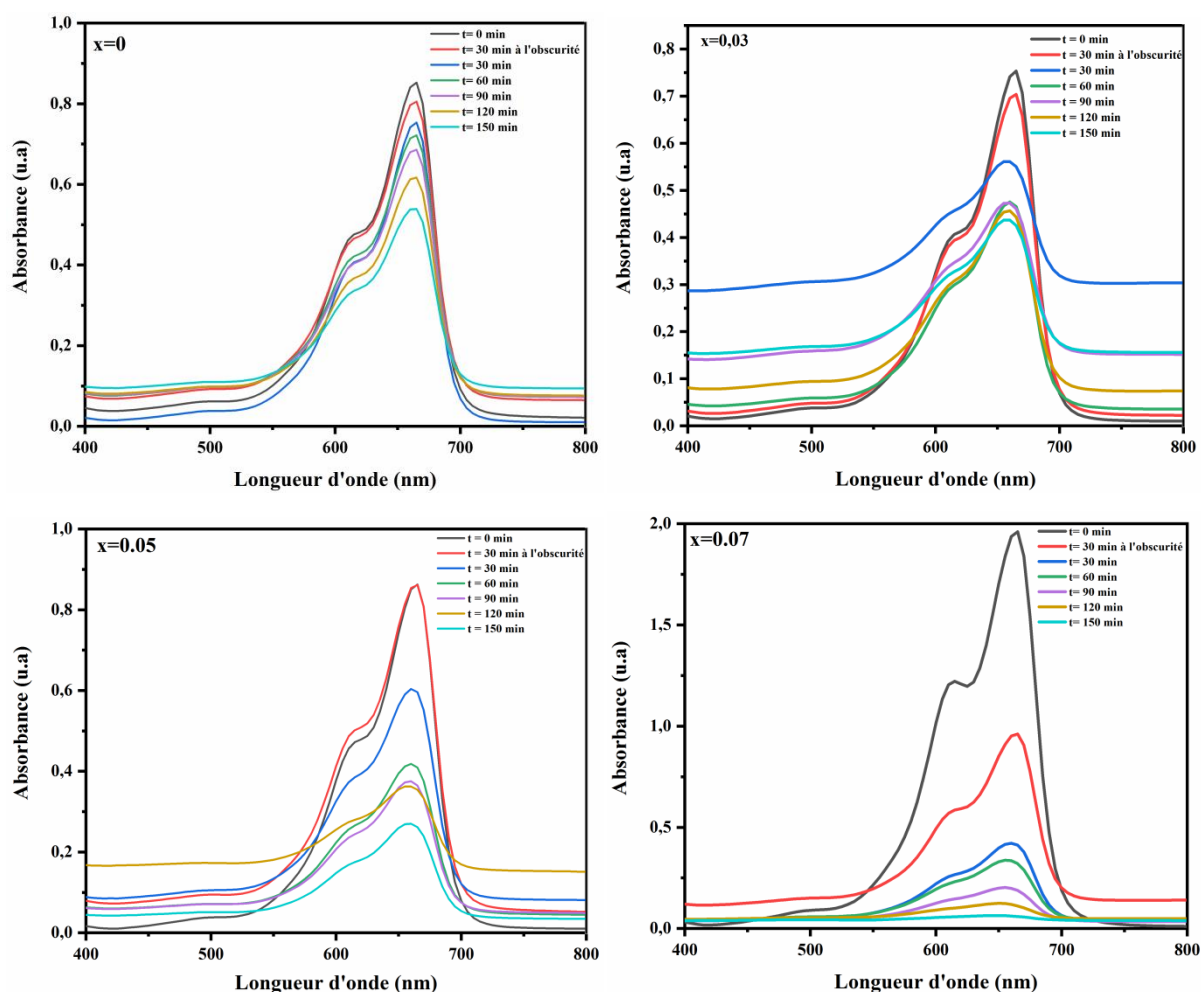


Figure III.11 : Spectre d'absorption du bleu de méthylène avec les quatre catalyseurs.

Les quatre spectres d'absorbance présentés illustrent l'évolution de la concentration d'un colorant, bleu de méthylène, soumis à une irradiation solaire en présence de différents rapports molaires d'un photocatalyseur noté par les valeurs de x $\text{Ni}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 0$, $x = 0.03$, $x = 0.05$ et $x = 0.07$) sont illustrés dans la Figure III.11. Dans chaque graphique, on observe un pic d'absorbance caractéristique autour de 664 nm, qui diminue progressivement avec le temps, indiquant la dégradation du colorant. L'échantillon avec $x = 0$ (sans dopage) montre une diminution lente de l'absorbance (maximum $\approx 0,54$), suggérant une photodégradation limitée. En revanche, les échantillons contenant les catalyseurs dopé présentent une dégradation plus rapide, en particulier pour $x = 0.07$ qui commence avec une absorbance initiale élevée ($\approx 1,90$) et montre une forte réduction au fil du temps, témoignant d'une efficacité catalytique accrue. Pour $x = 0.03$ et $x = 0.05$, l'absorbance initiale est respectivement d'environ 0,76 et 0,85, et diminue également avec le temps mais à des rythmes différents, ce qui montre l'influence

directe de la concentration du dopant (lanthane) sur la cinétique de dégradation comme le montre la figure III.12.

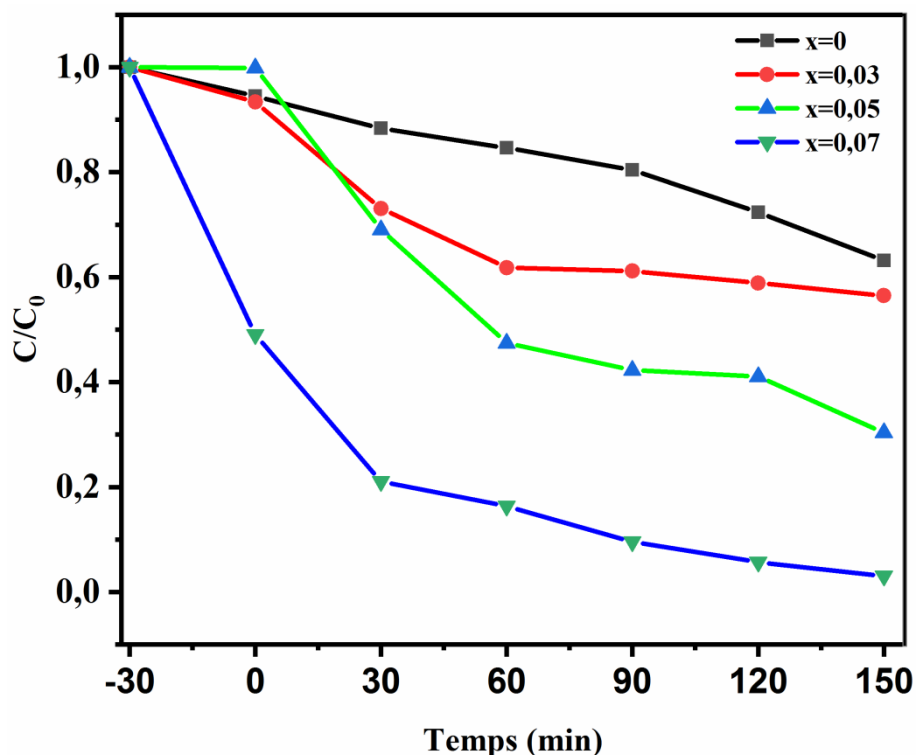


Figure III.12: Évolution du rapport de concentration C_t/C_0 de BM en fonction du temps d'irradiation en présence de $Ni_{1-x}La_xCo_2O_4$ ($x = 0$, $x = 0.03$, $x = 0.05$ et $x = 0.07$)

La Figure III.13, montre l'évolution temporelle de taux dégradation du colorant BM après 150 minutes d'irradiation solaire. Ce résultat met en évidence l'effet positif de la substitution partielle du nickel (Ni^{2+}) par le lanthane (La^{3+}) dans la structure du spinelle $NiCo_2O_4$ sur l'efficacité de la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire.

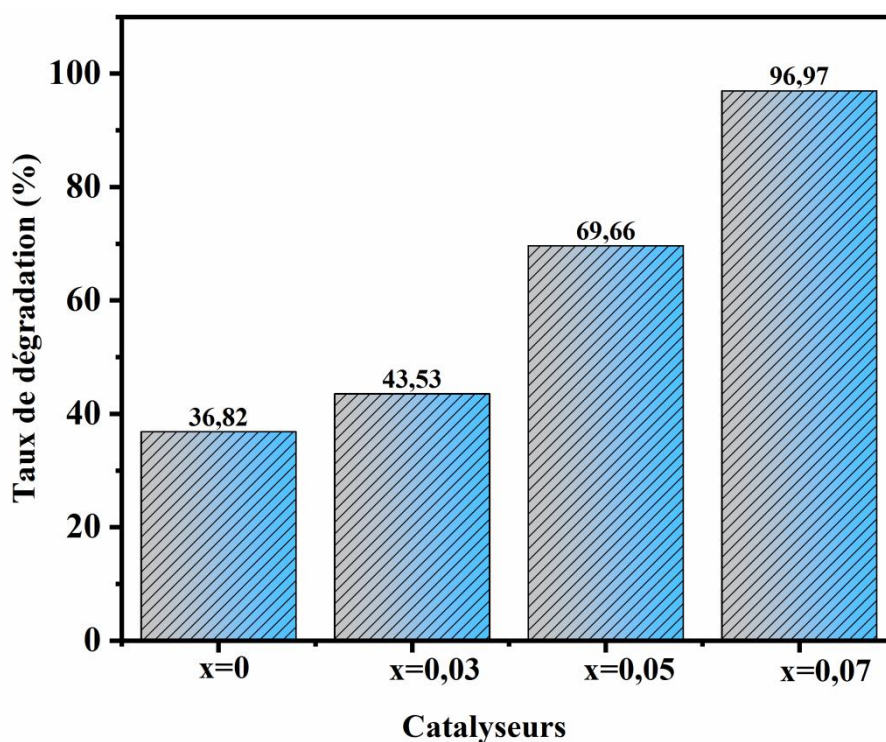


Figure III.13 : Histogramme montre le rendement de dégradation du BM après 150 min sous irradiation solaire.

On observe que :

- ❖ Le matériau de base NiCo_2O_4 présente une efficacité modérée de 36,82 %.
- ❖ En dopant légèrement avec du lanthane ($\text{Ni}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{Co}_2\text{O}_4$), l'efficacité s'améliore à 43,53 %.
- ❖ En augmentant le dopage à 5 % de lanthane ($\text{Ni}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_4$), l'efficacité grimpe fortement à 69,66 %.
- ❖ Le dopage à 7 % ($\text{Ni}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{Co}_2\text{O}_4$) conduit à une dégradation quasi complète du colorant, avec un rendement remarquable de 96,97 %.

III.4.2 Étude cinétique de la dégradation du BM

Dans cette partie, une étude cinétique du processus de photodégradation du bleu de méthylène (BM) a été menée afin d'évaluer l'efficacité des catalyseurs synthétisés. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood, basé sur une cinétique de pseudo-premier ordre, a été adopté et s'exprime par l'équation suivante :

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_{app} \cdot t \quad (\text{III.3})$$

Où :

- C_0 est la concentration initiale de BM
- C_t est la concentration à un instant (t)
- K_{app} est la constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre

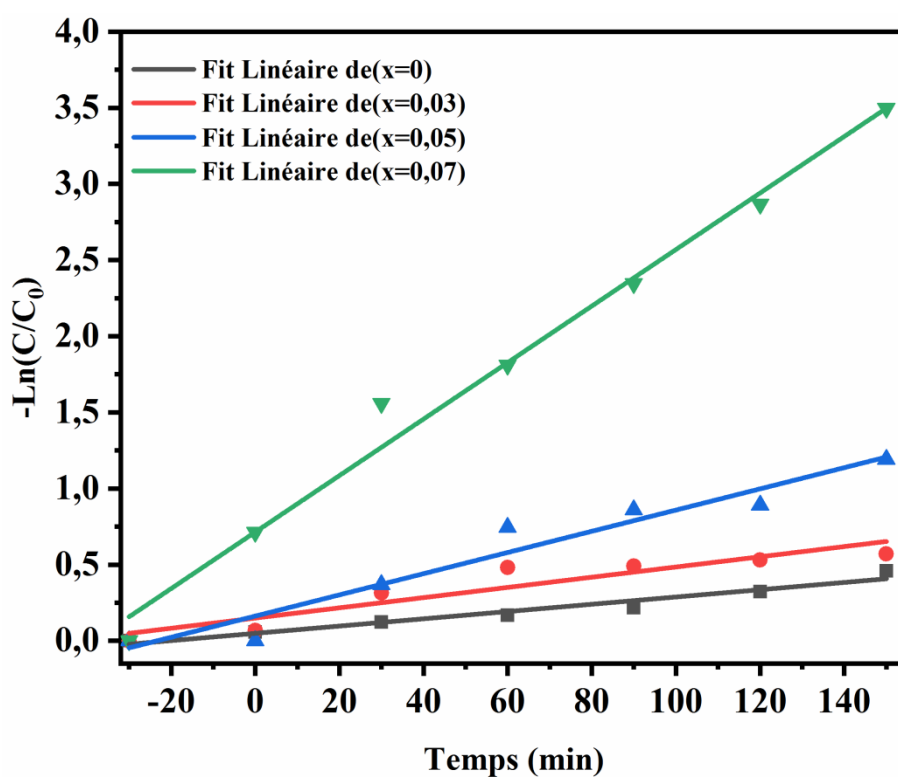


Figure III.14 : Evaluation de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps de la dégradation de BM pour les différentes compositions

Tableau III.3 : Les constantes de vitesse (K_{app}) estimées à partir du modèle de Langmuir et les coefficients de régression linéaire (R^2) pour la dégradation de BM par les différents photocatalyseurs.

	-Ln (C/C ₀)=K _{app} .t			
Catalyseurs	NiCo ₂ O ₄	Ni _{0,97} La _{0,03} Co ₂ O ₄	Ni _{0,95} La _{0,05} Co ₂ O ₄	Ni _{0,93} La _{0,07} Co ₂ O ₄
k _{app}	0,00239 ± 2,22465 E ⁻⁴	0,00335 ± 5,54609 E ⁻⁴	0,00696 ± 7,58154 E ⁻⁴	0,01855 ± 9,55366 E ⁻⁴
R ²	0,95837	0,87962	0,944	0,98691

L'analyse conjointe du tableau III.3 et du graphique (figure III.14) met en évidence l'impact du dopage au lanthane sur l'efficacité catalytique du spinelle NiCo₂O₄ pour la dégradation de BM. Le tableau III.3 montre que la constante apparente de vitesse K_{app} augmente significativement avec l'augmentation de la teneur en lanthane, passant de 0,0029 min⁻¹ pour le catalyseur pur à 0,01855 min⁻¹ pour le matériau dopé à x=0,07. Cette tendance est parfaitement corroborée par le graphique figure III.14, où l'on observe que la pente des courbes -ln(C_t/C₀) en fonction du temps devient de plus en plus élevée à mesure que le taux de dopage augmente, traduisant une accélération de la cinétique de dégradation. Cette amélioration est attribuée à l'introduction des ions La³⁺ dans la structure du spinelle, qui favorise la création de nouveaux sites actifs et améliore la mobilité électronique, facilitant ainsi la génération d'espèces réactives responsables de la dégradation de la BM.

En résumé, le dopage au lanthane optimise nettement la performance du catalyseur, permettant une élimination plus rapide et plus efficace de la BM.

Conclusion Générale

À la fin de cette étude de ce mémoire, une série de composés spinelle de type NiCo_2O_4 dopés progressivement avec des ions lanthane (La^{3+}) a été synthétisée avec succès via la méthode sol-gel. L'incidence d'employer de ces poudres pour la photodégradation du colorant bleu de méthylène BM sous l'effet d'irradiation solaire a été évaluée. A la lumière des discussions des résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Les analyses structurales, notamment la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie FTIR, ont confirmé la stabilité de la structure cristalline cubique du spinelle ainsi que l'intégration réussie du lanthane dans le réseau cristallin, se traduisant par une légère augmentation du paramètre de maille et du volume de la cellule.
 - L'évaluation de l'activité photocatalytique a montré une amélioration significative de la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire, avec un rendement passant de 36,82 % pour le NiCo_2O_4 pur à 96,97 % pour l'échantillon dopé à 7 % de lanthane.
 - L'étude cinétique, basée sur un modèle de pseudo-premier ordre, a révélé une augmentation notable de la constante de vitesse apparente (K_{app}) avec le taux de dopage, traduisant une accélération de la réaction photocatalytique. Ces améliorations sont attribuées à des effets synergiques liés à l'introduction du lanthane : meilleure mobilité des charges électriques réduisant la recombinaison, augmentation de la surface active spécifique et modification de la structure cristalline favorisant la création de nouveaux sites actifs.
-
- ❖ Toutefois, une investigation plus approfondie sur des taux de dopage plus élevés serait nécessaire afin d'évaluer l'impact potentiel sur la stabilité structurale et les performances photocatalytiques. En résumé, cette étude démontre que le dopage partiel du spinelle NiCo_2O_4 par le lanthane constitue une stratégie efficace pour optimiser ses

propriétés photocatalytiques, offrant ainsi de nouvelles perspectives pour son utilisation dans le traitement des eaux et la dégradation des polluants organiques.

بكرة في: 26/06/2025

جامعة محمد خيضر - بكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الكيمياء الصناعية

إذن بإيداع مذكرة الماستر بعد التصحيحات

أنا الممضي أسفله الأستاذ: فضيل حنان

الرتبة: استاذ محاضر

أستاذ مشرف على مذكرة ماستر - للطالب (ة): بومعزة سلمى

الشعبة: هندسة الحراريات

التخصص: هندسة البيئة

ب عنوان: Elaboration et Caractérisation

Physico-chimique des Oxydes
type Spinelles.

أرخص بإيداع المذكرة المذكورة.

رئيس لجنة المناقشة

الأستاذ المشرف

Fadif

2016 جويلية 20

الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

مؤسسة التعليم العالي:

نموذج التصريح الشرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لانجاز بحث

أنا الممضي أدناه،

السيد: بسم الله الرحمن الرحيم ... الصفة: طالب، أستاذ باحث، باحث دائم: طالب

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 11.0.015.239... والصادرة بتاريخ: 2023-04-18

المسجل بكلية علوم ونكولويا قسم الكيمياء الصناعية

و المكلف بإنجاز أعمال بحث (مذكرة التخرج ، مذكرة ماستر ، مذكرة ماجستير ، أطروحة دكتوراه) ، غرضها إنهاء الأعمال.

E Laboration et caractérisation physique
des cycles hyperpneumiques

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 26/06/2025

إمضاء المعني