

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
امعة عمّار ثليج
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des molécules et des matériaux
inorganiques

Par :

-BOUDELLAA Nour Elhouda

THEME

Elaboration et caractérisation des nanoparticules d'aluminate de magnésium et leurs propriétés photocatalytiques.

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>Mr. Taouti Mohammed</i>	<i>M.C.B.</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. Ferhat Mahmoud</i>	<i>M.C.B.</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. Nouredine Asma</i>	<i>M.A.A.</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr. Saïdat Boubakeur</i>	<i>M.C.A.</i>	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2014/2015



Remerciements

Au terme de ce travail, qui a été réalisé au sein de laboratoire de recherche de Physico-chimie des matériaux et au département de chimie à l'université de Laghouat, je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Mr Saïdat qui mon encadré et tant directeur du laboratoire. Son conseil, aides, idées et encouragement, malgré un emploi du temps chargé. Il m'est difficile d'imaginer que cette thèse aurait pu être menée à bien sans sa direction bienveillante.

Merci de m'avoir fait confiance sur ce projet, qui m'a permis, avec votre appui et vos compétences scientifiques, de mener à bien ce travail.

Je souhaite particulièrement à exprimer mes gratitudes et profonds remerciements à S. Benarrache et A. Boudaoud pour m'avoir formé et accompagné dans la caractérisation des échantillons.

J'adresse aussi mes remerciements à Mr Taouti, Mr Ferhat et Mme Noureddine d'avoir accepté de juger mon travail.

Merci à tout le personnel du département et mes amies de laboratoire de recherche et du département de Chimie, sans exception de près ou de loin.

Enfin, tous je sincères mes remerciement et mes reconnaissances vaut aussi à mes parents et mon mari pour m'avoir supporté et épaulé dans les moments les plus difficiles.

Merci infiniment

Nour elhouda.

Dédicaces

Je voudrais dédier ce modeste travail

*A mes très chers parents qui n'ont tant soutenu et encouragé
Dans tous les domaines et surtout pour réaliser ce mémoire.*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de
ce projet : mon mari **Ahmed**, et bien sur A mes chères sœurs :*

Amel, Karima, Imane, Samiha.

*A mes frères : **Taha, Issam.***

*A mes ami(e) : **Hadjer, Kheira, Khaoula, Rachda, Aicha Syria
, Fani, Zakia.***

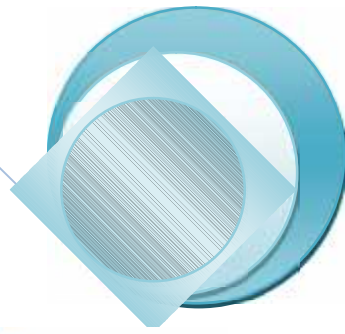
*Mes adorables fleurs et ma joie dans cette vie, mes nièces et mes
neveux : **Hamide, Khadidja, Assile, Inasse, Chahed, Nivine.***

A mes tantes.

A mes cousin(e)s.

A tous ceux qui m'aiment.





Sommaire



Sommaire

Liste des abréviations

Liste des schémas

Introduction général 1

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Généralités sur les nanoparticule spinelle..... 3

I.1.1 Introduction 3

I.1.2 La structure cristallographique de spinelle 3

I.1.2.1 Description de la structure.....3

I.1.2.2 Position des différents atomes.....5

I.1.3 Le système MgO-Al₂O₃ 5

I.1.4 Propriétés physico-chimiques des NP de spinelle.....6

I.1.5 Application des NP de spinelle.....7

I.1.6 Les risque pour la santé 8

Chapitre II

Les techniques d'analyse

II.1 Introduction 9

II.2 Les méthodes d'élaborations utilisées 9

II.2.1 Méthode sol gel 9

II.2.2 La synthèse hydrothermale 12

II.2.3 Décomposition thermique..... 13

II.2.4 Co-précipitation d'hydroxydes métalliques 14

II.2.5 Nébulisation réactive 14

II.3 Méthodes de caractérisation de substance active 15

II.3.1 Diffraction des rayons X 15

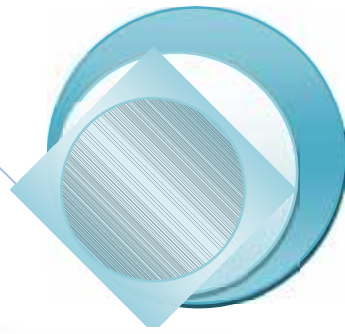
II.3.2 Spectroscopie ultraviolet-visible 16

II.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	17
--	----

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1 Introduction	18
III.2 Les méthodes d'analyse	18
III.3 Présentation du matériel et réactifs utilisés	20
III.3.1 Réactifs utilisés	20
III.3.2 Matériel utilisé.....	20
III.4 Elaboration d'aluminate de magnésium à partir de nitrate	20
III.4.1 Mode opératoire	20
III.4.2 Analyse et caractérisation de Mg Al ₂ O ₄	21
III.4.3 Résultats et discussion	22
III.5 Elaboration d'aluminate de magnésium à partir de chlorure	25
III.5.1 Mode opératoire	25
III.5.2 Analyse et caractérisation de Mg Al ₂ O ₄	26
III.5.3 Résultats et discussion	26
III.6 Activité photocatalytique de Mg Al₂O₄	28
III.6.1 Introduction	28
III.6.2 Principe	29
III.6.3 Colorant étudié.....	29
III.6.4 Mécanisme réactionnel de la photocatalyse	34
III.6.5 Mode opératoire	35
III.6.6 Résultats et discussion	35
Conclusion	44
Bibliographie	46
Annexe	



Les listes



Liste des abréviations

NP : Nanoparticule.

CFC : Cubique à face centré.

DTN : Décomposition thermique de nitrates.

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

MB : Bleu de méthylène.

MO : Orange de méthyle.

VB : Bande de valence

CB : Bande de conduction.

A₆₀₀ : L'aluminate de magnésium préparé à partir d'urée à 600°C.

A₈₀₀ : L'aluminate de magnésium préparé à partir d'urée à 800°C.

B₆₀₀ : L'aluminate de magnésium préparé à partir d'acide oxalique à 600°C.

B₈₀₀ : L'aluminate de magnésium préparé à partir d'acide oxalique à 800°C.

C₆₀₀ : L'aluminate de magnésium préparé à partir d'acide citrique à 600°C.

C₈₀₀ : L'aluminate de magnésium préparé à partir d'acide citrique à 800°C.

Liste des schémas

Chapitre III

Schéma 1 : Bleu de méthylène.....	30
Schéma 2 : Orange de méthyle.....	30

Liste des Tableaux

Chapitre III

Tableau 1 : Produits chimiques utilisés.....	20
Tableau 2 : Paramètres de maille spinelle.....	24
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et orange de méthyle.....	30
Tableau 4 : Absorbances des solutions du bleu de méthylène.....	32
Tableau 5 : Absorbances des solutions de l'orange de méthyle.....	33
Tableau 6 : Dégradation du BM et OM en utilisant des différent catalyseurs.....	40
Tableau 7 : Les Constantes de vitesses du BM et OM	43

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1 : Maille primitive de la structure spinelle	4
Figure 2 : Diagramme de phase du système MgO-Al ₂ O ₃	6

Chapitre II

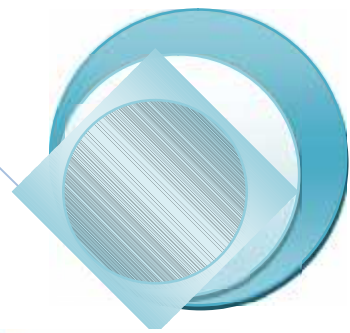
Figure 3 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel	11
---	----

Chapitre III

Figure 4 : Spectres de XRD d'échantillons $MgAl_2O_4$ calcinés à 600°C	22
Figure 5 : Spectres de XRD d'échantillons $MgAl_2O_4$ calcinés à 800°C	23
Figure 6 : Spectres FT-IR de produit $MgAl_2O_4$ calciné à 800°C	25
Figure 7 : Spectres FT-IR de produit $MgAl_2O_4$ calciné à 800°C	27
Figure 8 : Spectre IR pour comparer entre nitrate et chlorure.....	27
Figure 9 : Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur.....	28
Figure 10 : Spectre UV/Visible du bleu de méthylène.....	31
Figure 11 : Spectre UV/Visible de l'orange de méthyle.....	31
Figure 12 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	32
Figure 13 : Courbe d'étalonnage de l'orange de méthyle.....	33
Figure 14 : Les différentes étapes de la photocatalyse.	34
Figure 15 : La dégradation photocatalytique d'un colorant avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de nitrate (Extrait de B ₈₀₀).....	36
Figure 16 : La dégradation photocatalytique d'un colorant avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de nitrate (Extrait de C ₈₀₀).....	37
Figure 17 : La dégradation photocatalytique d'un colorant avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de chlorure (Extrait de B ₈₀₀).....	38
Figure 18 : La dégradation photocatalytique d'un colorant avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de chlorure (Extrait de C ₈₀₀).....	39
Figure 19 : Cinétique de la dégradation photocatalytique avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de nitrate (de B ₈₀₀ échantillon).....	41
Figure 12 : Cinétique de la dégradation photocatalytique avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de nitrate (de C ₈₀₀ échantillon).....	41

Figure 21 : Cinétique de la dégradation photocatalytique avec MgAl_2O_4 catalyseur préparé en utilisant les sels de chlorure (de B_{800} échantillon).....42

Figure 22 : Cinétique de la dégradation photocatalytique avec MgAl_2O_4 catalyseur préparé en utilisant les sels de chlorure (de C_{800} échantillon).....42



Introduction



De nombreux procédés pour la préparation de spinelles de taille nanométrique ont été rapportés comme co-précipitation, sol-gel et solution combustion.

En outre, dans la technique de la combustion, les nitrates et les chlorures sont utilisés comme agents oxydants, et des composés organiques tels que la glycine, le saccharose et d'autres sont utilisés comme combustible.

Aluminate de magnésium, $MgAl_2O_4$, est un matériau de type spinelle et elle a également suscité un intérêt croissant dans diverses applications telles que les matériaux réfractaires, micro-onde diélectrique et d'un condensateur en céramique, capteurs d'humidité et un catalyseur. De plus, d'aluminate de magnésium a une faible densité ($3,58 \text{ g/cm}^3$), point de fusion élevé (2105°C), une bonne résistance contre les attaques chimiques et une excellente résistance à des températures extrêmement élevées. La synthèse de $MgAl_2O_4$ avec des caractéristiques spécifiques, telles que l'homogénéité chimique de grande pureté, à faible taille de particules. Ainsi, en utilisant un procédé de combustion sol-gel à relativement basse température est une approche nouvelle et bonne pour préparer des particules d'aluminate de magnésium nanométrique appropriées pour une application dans les différents domaines en particulier le photocatalytique.

L'industrialisation mondiale des produits chimiques (comme le papier et les industries plastiques) a utilisé différents types de colorants ont abouti à la libération de grandes quantités de composés toxiques dans l'environnement. En général, 30 à 40% de ces colorants restent dans les eaux usées. En outre, la présence de ces colorants diminue la photosynthèse et provoque de nombreux problèmes de santé graves pour l'homme. Pour surmonter ces problèmes, les eaux usées de ces industries doivent être traités avant leur rejet.

Divers procédés physiques et chimiques ont été utilisées pour l'élimination de ces colorants des eaux usées. Une de ces méthodes est la photocatalyse et il a prouvé être un moyen efficace dans le traitement de la pollution des eaux usées, car il est un faible coût écologique, et la méthodologie de traitement durable.

La recherche de faible coût et photocatalyseurs efficaces se poursuit. Certains oxydes de type spinelle tels que $BaCr_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CaBi_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ et $CuAl_2O_4$ utilisés comme photocatalyseurs sont des matériaux qui ont été révélés être un moyen efficace dans la dégradation des polluants.

Dans cette étude, la synthèse de nanoparticules de type spinelle $MgAl_2O_4$ par la méthode de combustion sol-gel en utilisant différents combustibles tels que l'acide citrique, l'urée et l'acide oxalique [34]. Les produits préparés ont été caractérisés par FT-IR et XRD. La dégradation photocatalytique des colorants du bleu de méthylène et orange de méthyle par le produit préparé a été étudiée sous la lumière du soleil et suivie par spectrophotomètre UV-Vis.

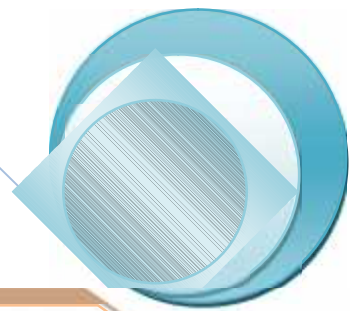
Pour cela nous avons divisé ce travail en trois chapitres :

Chapitre I : Etude bibliographique : Nous présenterons dans ce chapitre les nanoparticules de spinelle et leurs propriétés physico-chimiques avec la structure cristallographique.

Chapitre II : Techniques d'analyse : Les techniques d'élaboration utilisées au laboratoire sont très nombreuses, on peut distinguer les techniques les plus importantes et les plus efficaces, qui donnent une caractérisation de l'échantillon considéré.

Chapitre III : Partie expérimentale : Nous présenterons dans ce chapitre l'ensemble des matériaux et les produits utilisés le détail des différentes étapes réalisées pour l'élaboration et la caractérisation du NP de $MgAl_2O_4$. Ce travail est effectué au niveau du laboratoire de recherche.

Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale.



Chapitre I :

Etude bibliographique



I.1 Généralités sur les nanoparticules spinelles

I.1.1 Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme étant les sciences et les technologies des systèmes nanoscopiques. Le préfixe « nano » se réfère au nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Les systèmes considérés ont une ou plusieurs de leurs dimensions comprises entre 1 et quelques centaines de nanomètres. Pour mémoire, le rayon typique des atomes est de l'ordre de 0,1 nm. Lorsque les particules ont des dimensions de l'ordre du nanomètre ou au-dessus, on les appelle nanoparticules. Les nanosciences et les nanotechnologies étudient, manipulent et exploitent les propriétés de systèmes de dimensions de l'ordre de quelques atomes, comme les nanoparticules [1] [2] [3].

Il existe de nombreux types de nanoparticules (molécules simples, nanotubes, cellules, nanocristaux, etc.), aux propriétés physiques et chimiques très diverses.

I.1.2 La structure cristallographique de spinelle

I.1.2.1 Description de la structure

Les spinelles, de formule générale $(A)(B)_2(O^{2-})_4$, où **A** désigne un cation divalent et **B** un cation trivalent, tirent leur nom du minéral $MgAl_2O_4$. Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle, la plupart étant des oxydes, mais il y a d'autres familles de spinelles telles que les sulfures ou les séléniures.

Le composé qui nous intéresse dans cette étude est le spinelle alumine-magnésie $MgAl_2O_4$ de groupe spatial $Fd\bar{3}m$ [4]. Les ions oxygènes forment un empilement compact cubique à faces centrées. Un cristal de spinelle contenant n unités formulaires AB_2O_4 comporte $8n$ sites tétraédriques et $4n$ sites octaédriques. Par conséquent, les ions A^{2+} (dans notre cas Mg^{2+}) occupent un huitième des sites à coordination tétraédrique et les ions B^{3+} (dans notre cas Al^{3+}) occupent la moitié des sites à coordination octaédrique.

Dans le spinelle naturel $MgAl_2O_4$, les rayons ioniques du magnésium (71 pm) et de l'aluminium (68 pm) sont proches, tandis que celui de l'oxygène est de 126 pm [5]. Le paramètre de maille est donc défini par l'empilement cubique à faces centrées des ions oxygènes, $a_{MgAl_2O_4} = 0.80898 \text{ nm}$ [6].

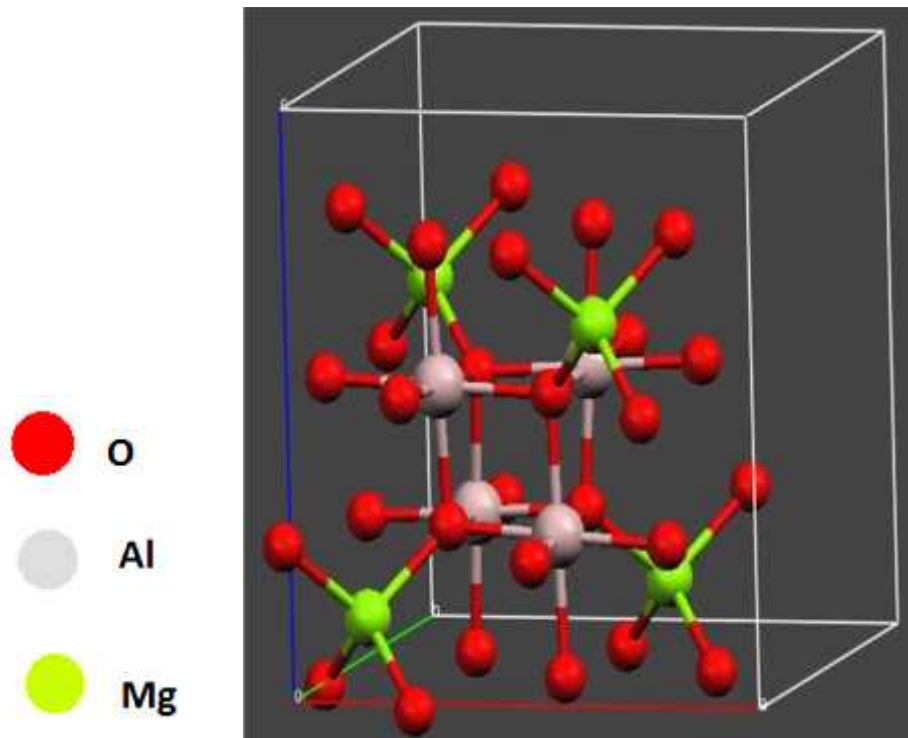


Figure 1 : Maille primitive de la structure spinelle (Mg : site tétraédrique, Al : site octaédrique, O : atomes oxygène).

En réalité, il existe un degré d'inversion entre les deux sites cationiques qui dépend à la fois des conditions de synthèse, de température et de pression. C'est-à-dire que certains sites tétraédriques sont occupés par des ions Al^{3+} et certains sites octaédriques par des ions Mg^{2+} .

Ce désordre est caractérisé par un paramètre d'inversion i correspondant à la proportion de sites tétraédrique occupés par les cations Al^{3+} . En fait, trois catégories de spinelle peuvent être distinguées par leur degré d'inversion i :

- ✚ $i=0$, dans ce cas $1/8$ des sites tétraédriques sont occupés par les ions Mg^{2+} et la moitié des sites octaédrique par les cations Al^{3+} . Ce composé peut être symbolisé par $(\text{Mg})[\text{Al}_2]\text{O}_4$, les parenthèses font référence aux sites tétraédriques et les crochets aux sites octaédriques.
- ✚ $i=1$, on parle de spinelle inverse, $1/4$ des sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} alors que les ions Al^{3+} occupent $1/8$ des sites tétraédriques et $1/4$ des sites octaédriques. Ce composé peut être symbolisé par $(\text{Al})[\text{MgAl}]\text{O}_4$.
- ✚ $0 < i < 1$, ce composé est considéré comme mixte et s'écrit $(\text{Mg}_{(1-i)}\text{Al}_i)[\text{Mg}_i\text{Al}_{(2-i)}]\text{O}_4$.

I.1.2.2 Position des différents atomes

En choisissant l'origine de la maille sur un site tétraédrique, les positions atomiques sont alors décrites suivant :

A : (0, 0, 0) ; (1/4, 1/4, 1/4).

B : (5/8, 5/8, 5/8) ; (7/8, 7/8, 7/8).

O : (0.375, 0.375, 0.375) ; (0.375, -0.375, -0.375) ;

(-0.375, -0.375, 0.375) ; (-0.375, 0.375, -0.375).

(1/4-X, 1/4-X, 1/4-X) ; (1/4-X, 1/4+X, 1/4+X) ; (1/4+X, 1/4+X, 1/4-X) ; (1/4+X, 1/4-X, 1/4+X).

Plus les translations du réseau CFC :

(0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 1/2).

Chaque cation en site tétraédrique est entouré de quatre atomes oxygène à une distance de 0.216a et chaque cation en site octaédrique est entouré de 6 ions oxygène à une distance de 0.250a (a désigne le paramètre de maille) [7].

I.1.3 Le système MgO-Al₂O₃

Le spinelle MgAl₂O₄ est le composé stœchiométrique d'un solide issue des deux oxydes MgO et Al₂O₃. Un excès de magnésie ou d'alumine entraîne une structure cristalline géométriquement incomplète, cela se traduit par un déficit en oxygène. Seul le spinelle stœchiométrique sont donc stable dans les conditions normales de température et de pression comme le montre la figure 2, la température de fusion congruente du spinelle est située autour de 2100°C [8, 9].

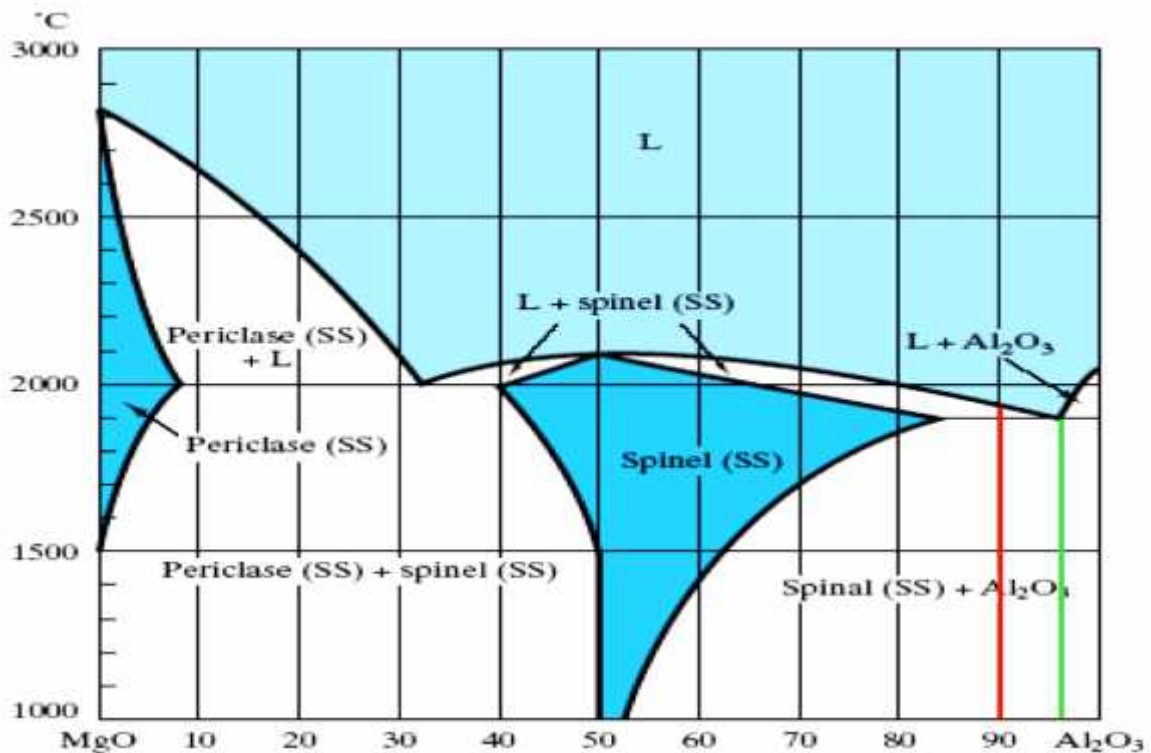


Figure 2 : Diagramme de phase du système MgO-Al₂O₃ [8].

I.1.4 Propriétés physico-chimiques des NP de spinelle

Le spinelle est une céramique dont l'intérêt industriel repose sur l'ensemble de ses propriétés physico-chimiques.

Tout d'abord, c'est un matériau hautement réfractaire avec une température de fusion élevée mesurée à 2105°C par Viechnicki et *al* [10]. Le système MgO-Al₂O₃ ne présente aucune phase liquide, quelle que soit la composition, avant 1900°C.

Sa densité est légèrement plus faible que l'alumine (3,998 pour l'alumine) et elle est identique à celle de la magnésie soit 3,58.

L'aluminate de magnésium est également très stable chimiquement et il n'est que faiblement attaqué par une solution acide à haute température. De nombreux métaux et alliages peuvent être fondus dans des creusets en spinelle [11].

Les propriétés mécaniques à froid du spinelle polycristallin ont été étudiées sur des produits de faible porosité (matériau dense à 99%). Elles sont les suivantes : le module de Young et le coefficient de Poisson valent respectivement 258 GPa et 0,24. Quant à sa ténacité, elle vaut 2 MPa.m^{1/2} [12, 13].

Une des principales qualités de ce matériau le différenciant de bon nombre de céramiques est sa transparence au rayonnement électromagnétique dans une large gamme s'étendant du domaine de l'infrarouge à celui du visible. En effet, sa transmission est supérieure à 85% pour des longueurs d'ondes allant de 0,4047 µm (limite de l'ultraviolet) à 6 µm (soit l'infrarouge).

Enfin, l'excellente résistance du spinelle aux irradiations [14] fait de lui un matériau particulièrement bien adapté pour les applications nucléaires. Notamment pour la gestion des déchets nucléaires, l'utilisation de l'aluminate de magnésium est envisagée pour l'incorporation d'éléments radioactifs [15].

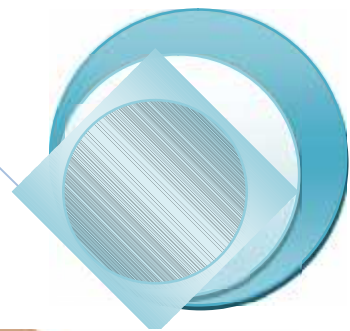
I.1.5 Application des NP de spinelle

Plusieurs applications ont été dénombrées dans plusieurs domaines :

- 1) **Industrie chimique et des matériaux**: céramiques, pigments, poudres, catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, fils plus légers et plus résistants, inhibiteurs de corrosion et alliages résistant à la corrosion, technologies de collage sans colle, nouvelles technologies de soudage, couches fonctionnelles (isolation thermique), peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, membranes pour la séparation des matériaux (traitement d'eau, dialyse), catalyseurs structurés, recouvrements ultra résistants, outils de coupe extrêmement durs et résistants.
- 2) **Industrie pharmaceutique, biomédicale et biotechnologique**: nouveaux médicaments et agents actifs incluant les cosmétiques, crèmes solaires et crèmes protectrices, amélioration des médicaments actuels, médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis de l'organisme [16].

I.1.6 Les risques pour la santé

Les nanoparticules démontrent des propriétés physiques, chimiques et électriques exceptionnelles. Qu'en est-il de leurs propriétés biologiques et des interactions avec le corps humain? Causent-ils un risque à la santé des travailleurs qui les produisent, les manipulent, les transforment ou les utilisent? Plusieurs nanotechnologies ne posent aucun risque nouveau en santé et sécurité du travail et la majorité des préoccupations se concentrent sur la fabrication de nanoparticules libres non liées à des matériaux ou des structures [17]. En fait, deux raisons majeures conduisent à modifier les surfaces des nanoparticules. Premièrement, un recouvrement de surface est fréquemment utilisé afin d'éviter l'agrégation des particules mais peu de données sont disponibles sur la toxicité de ces nanoparticules recouvertes. Deuxièmement, de nombreuses modifications de surface ont été apportées aux nanoparticules afin de modifier leur comportement dans l'organisme humain et afin de développer de nouveaux médicaments [17].



Chapitre II :

Technique d'analyse



II.1 Introduction

Les techniques d'élaboration utilisées au laboratoire sont très nombreuses, on peut distinguer les techniques les plus importantes et les plus efficaces, qui donnent une caractérisation de l'échantillon considéré.

II.2 Les méthodes d'élaborations utilisées

On peut préparer les nanoparticules par plusieurs méthodes suivantes :

II.2.1 Méthode sol gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation [18].

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals [19].

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

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

📌 **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [18].

📌 **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [18].

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M [19].

Principe :

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal « gel ». Le gel est résultat d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux de séchage peuvent ensuite être employées (figure 3) :

(a) Une application déjà un peu ancienne, mais importante, du procédé sol-gel est la fabrication et l'enrobage de fibres de verre, pour réaliser par exemple des fibres optiques. Des xérogels peuvent être sur des fibres, sous forme de dépôts : la fibre est simplement tirée lentement hors du sol, et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant.

(b) Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères.

Lors de l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples en utilisant les techniques de spin-coating ou dip-coating) [20].

(c) L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

(d), (f) Le gel peut être séché dans des conditions douces. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide et donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

(e) Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel n'ayant subi aucune densification : c'est un aérogel.

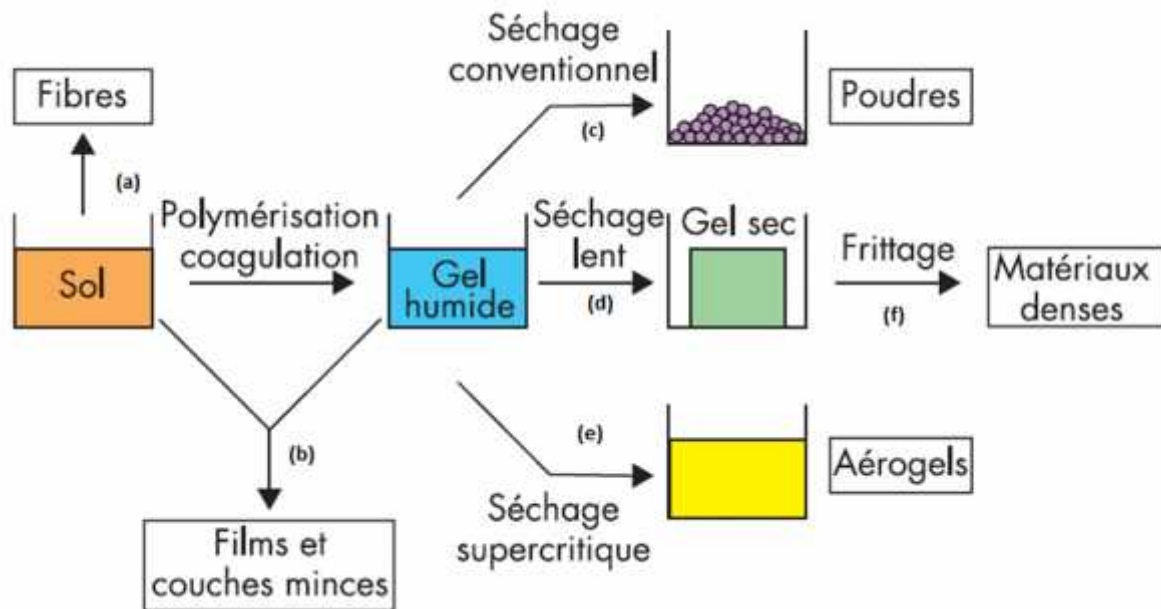


Figure 3 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel [20].

Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [21, 22] :

- ✓ Obtention des poudres fines.
- ✓ Une meilleure homogénéité chimique du système.
- ✓ Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- ✓ Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- ✓ Formation des films de verre et de céramique utilisables en microélectronique.
- ✓ La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- ✓ Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles.
- ✓ Obtention des couches de grandes surfaces et possibilité d'effectuer des dépôts sur des substrats de géométrie complexe et permet de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité d'épaisseur [23].

- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organique sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants :

- ✓ La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois.
- ✓ Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique.
- ✓ La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée.
- ✓ Cout des précurseurs relativement élevé.

II.2.2 La synthèse hydrothermale

La synthèse **hydrothermale** peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériaux dans un système fermé en présence d'un précurseur et l'eau soumis à des modifications de pression et de température.

Cette définition n'ayant toujours pas fait l'unanimité dans la communauté scientifique, de nouveaux mots sont apparus, tels que « **solvothermale** » qui regroupe les synthèses réalisées avec des solvants, autres que l'eau.

Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant (l'eau) dans une bombe de digestion « autoclave » et ensuite chauffer pour augmenter la pression dans l'enceinte [24].

Les avantages et les inconvénients de la synthèse hydrothermale

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [25] :

- ✓ Croissance (mono)cristalline de composés inorganiques.
- ✓ Préparation de monocristaux de larges tailles.
- ✓ Préparation de matériaux avec une taille et une morphologie définies.
- ✓ Très bonne cristallinité et Grande pureté chimique.

Malgré ces avantages, la synthèse hydrothermale a les inconvénients suivants :

- ✓ Liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, le temps de réaction.
- ✓ La nécessité d'autoclaves coûteux, et l'impossibilité d'observer le cristal comme il grandit.

II.2.3 Décomposition thermique

La décomposition thermique de sels métalliques (principalement des carbonates, nitrates mais aussi des acétates et des oxalates et des chlorures) est la plus utilisée pour sa simplicité. Pour la préparation des poudres il suffit de chauffer les nitrates qui se dissolvent dans un premier temps dans leur eau de cristallisation permettant ainsi un mélange des produits de départ. De toutes les méthodes, la voie directe par la décomposition de nitrates des métaux de transition pour l'obtention des spinelles continue à être la moins onéreuse et la plus simple [26]. A condition de bien homogénéiser le mélange de sels avant les processus thermiques. Cette méthode restera toujours utile, pour une obtention aisée des catalyseurs purs sous la forme de poudres.

Principe :

Les sels métalliques sont mélangés dans des proportions stœchiométriques par deux voies :

- 📌 Sels solides : application directe d'un traitement thermique.
- 📌 Sels en solution : mise en solution dans un solvant (soit de l'eau ou de l'alcool), puis dépôt soit par peinture sur des supports généralement conducteurs, soit par trempage de ces derniers dans la solution. Le solvant est ensuite évaporé après un traitement thermique ($T < 100^{\circ}\text{C}$), puis l'on procède à une calcination à des températures au dessus de 200°C et inférieures à 900°C [26].

II.2.4 Co-précipitation d'hydroxydes métalliques

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse des oxydes mixtes dans le but d'obtenir un produit possédant une surface spécifique plus importante que celle obtenue par DTN. Elle est basée sur la Co-précipitation des hydroxydes ou des oxalates de métaux suivie d'une décomposition thermique du précipité [27].

Les avantages par rapport aux autres techniques sont :

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation.
- Contrôle de la morphologie des produits.
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante.

Principe :

Dans cette méthode de préparation, on dissout les sels métalliques dans l'eau distillée, puis on ajout à chaud une solution généralement de NaOH ou d'acide oxalique, ce qui permet la précipitation d'hydroxydes ou d'oxalates, respectivement. On évapore l'eau dans un bain marie et on filtre et lave le précipité formé à l'eau distillée. Celui-ci est exposé des températures de calcination fréquemment supérieures à 300°C [27].

II.2.5 Nébulisation réactive

La nébulisation réactive est une variante de la décomposition thermique mais conduit à des électrodes ayant des propriétés particulières [26]. La méthode de nébulisation réactive à été largement utilisée car elle constitue une méthode efficace et peu onéreuse pour la préparation d'oxydes.

Principe :

Cette méthode consiste à projeter un brouillard d'une solution de sels des métaux impliqués (généralement des nitrates ou des acétates) solubilisés dans l'eau ou l'alcool sur un support conducteur chauffé à une température suffisante pour obtenir la décomposition des sels mis en solution dans des liquides nébulisé. On obtient ainsi des films compacts qui adhèrent bien sur le support et qui ont une conductibilité élevée. Il a été montré que la surface spécifique des composés obtenus peut-être augmentée en provoquant la formation d'une structure poreuse, par ajout dans la solution de nébulisation des sels solubles (nitrates alcalins par exemple) qui se déposent au sein de la couches dans un premier temps et sont ensuite dissous [28]. E. Rios

et al [26] ont montré que la température de formation de la phase d'oxyde désirée peut-être abaissée en modifiant les paramètres essentiels de nébulisation : concentration de la solution, pression du gaz vecteur, flux d'électrolyte,.....Ils ont donc préparé du Co_3O_4 à 160°C alors que la température de préparation habituelle est de 300 à 400°C . En remplaçant le support par un bain de sels fondus on obtient de cette manière des poudres très bien cristallisées.

II.3 Méthodes de caractérisation de nanoparticule

II.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{\text{Cu}} = 1,542 \text{ \AA}$. Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté [29].

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par **la loi de Bragg** :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Où :

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l (Å).

θ : Angle de diffraction ($^\circ$).

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

Principe :

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW-1130/00, travaillant sur la radiation monochromatique $\text{K } \alpha_1$ du Cuivre ($1,5406 \text{ \AA}$). Un compteur (PM 8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles 2θ pour chaque famille de plans réticulaires.

Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou très larges sont la marque d'une faible cristallinité (microcristallinité) ou même d'une structure amorphe [30].

II.3.2 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm).

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques.

Un spectre UV-visible est pour l'essentiel, un graphe qui relie l'absorbance à la longueur d'onde dans les régions visible et ultraviolette. Un tel spectre peut être produit en continu par des spectrophotomètres disposant d'un système de balayage en longueur d'onde [31].

Dans le domaine UV-Vis, les longueurs d'ondes correspondent à des différences d'énergies ($E = E_2 - E_1 = hc / \lambda$) qui affectent la région des transitions électronique passage d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie E_2 plus élevées [32].

II.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel.

La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques.

Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 800 μm à 10^6nm .

Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- Le proche infrarouge (800 à 2500nm).
- Le moyen infrarouge (2500 à 25000nm).
- Le lointain infrarouge (25000 à 10^6nm).

Le domaine infrarouge utilisé en analyse est compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} (IR moyen) soit des longueurs d'onde situées entre 2500 et 15000 nm.

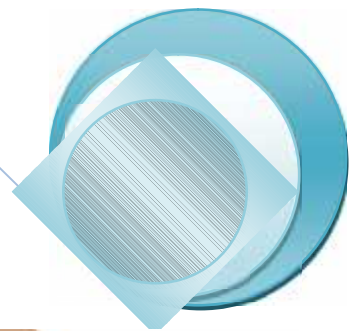
L'énergie du rayonnement IR est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules.

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie IR.

$$\text{Nombre d'onde} = 1 / \lambda$$

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. **133n**



Chapitre III :

Partie Expérimentale



III.1 Introduction

Nous présenterons dans ce chapitre l'ensemble des matériaux et les produits utilisés le détail des différentes étapes réalisées pour l'élaboration et la caractérisation du NP de $Mg Al_2O_4$. Ce travail est effectué au niveau du laboratoire de recherche.

III.2 Les méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse les plus utilisées sont :

a) Spectrophotomètre UViline :

Le spectromètre utilisé au laboratoire de chimie de l'université de Laghouat du type UViline modèle 9400.



Différentes techniques sont utilisées afin de préparer l'échantillon à l'analyse. L'échantillon se trouve à l'état solide on fait la dissolution de l'échantillon dans un solvant organique [31].

b) Spectroscopie IR-TF :

Le spectromètre utilisé au laboratoire de Science Fondamentale de l'université de Laghouat du type IR-TF modèle 600.

Ce spectromètre est relié à un PC par l'intermédiaire du port d'USB pour le contrôle automatique de transmission de données.

Il est caractérisé par :

- Domaine spectral : $4000-400\text{ cm}^{-1}$.
- Résolution meilleure : 0.85 cm^{-1} .
- Précision de Wavenumber : $\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$.



- Système de données : Ordinateur compatible.

Préparation de l'échantillon :

L'échantillon se trouve soit à l'état liquide soit à l'état solide.

- A l'état liquide on fait la dilution de l'échantillon dans un solvant organique.
- A l'état solide il s'agit de prendre une petite quantité de l'échantillon dans le disque pressé du l'appareil.

c) Diffractomètre de rayon X:

Le diffractomètre utilisé au laboratoire de Science de la matière de l'université de Laghouat du type Philips PW-1130/00, travaillant sur la radiation monochromatique $K_{\alpha 1}$ du Cuivre (1,5406 Å). Un compteur (PM 8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles 2θ pour chaque famille de plans réticulaires.

Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou très larges sont la marque d'une faible cristallinité (microcristallinité) ou même d'une structure amorphe.

Préparation de l'échantillon :

L'échantillon se trouve est à l'état solide, il s'agit de prendre une petite quantité de l'échantillon dans le disque pressé du l'appareil [30].



Travail entrepris :

III.3 Présentation du matériel et réactifs utilisés

III.3.1 Réactifs utilisés :

Nous avons utilisée les produits suivants :

Nom :		M (g/mol)
Nitrate de magnésium.	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	148,3 (Merck).
Nitrate d'aluminium.	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	212,996 (Merck).
Chlorure de magnésium.	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	95,211 (Fluka).
Chlorure d'aluminium.	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	133,341 (Biochime).
Acide citrique.	$C_6H_8O_7$	192,124(Sigma-Aldrich Chemical).
Acide oxalique.	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	90,0349 (Sigma-Aldrich Chemical).
Urée.	NH_2CONH_2	60,06 (Fluka).
Blue de méthylène.	$C_{16}H_{18}N_3S$	319,85 (Fluka).
Orange de méthyle.	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327,33 (Fluka).

Tableau 1 : Produits chimiques utilisés.

III.3.2 Matériel utilisé :

Nous avons utilisée les matériels suivants :

Plaque chauffante, un barreau aimanté, L'étuve, Un four tubulaire, Spectrophotomètre IR, Spectrophotomètre UViline, diffractomètre des rayons X.

III.4 Elaboration d'aluminate de magnésium à partir de nitrate

III.4.1 Mode opératoire

Procédé de auto combustion sol-gel utilisant trois différents combustibles, l'urée , l'acide oxalique et l'acide citrique a été utilisé pour synthétiser nanoparticules d'aluminate de magnésium, les échantillons A, B et C, respectivement.

Elaboration de Mg Al₂O₄ :

-Dans un bécher de 150 ml, une solution aqueuse 30 ml de nitrate de magnésium (4 g ; 15,6 mmol) a été ajouté à une solution aqueuse 50 ml de nitrate d'aluminium (11,8 g ; 31,2 mmol), le mélange réactionnel a été chauffé à 60°C et agité pendant 10 min.

-On ajoute progressivement à la solution réactionnelle, 50 ml d'urée (5,31 g ; 88,5 mmol), la solution chauffée à 80°C pendant 1 h et à 120°C pendant 30 minute.

-On remarque qu'il y a une formation d'une solution jaune gélifié.

- Le gel chauffé dans un étuve à 200°C pendant 2 h pour donner une masse blanche qui est alors calcinée dans un four tubulaire à 350°C au cours de laquelle la totalité de la combustion a été achevée en 10 min pour donner une poudre noire.

-La poudre produite est broyée puis calcinée à différentes températures telles 600 et 800°C pendant 4 heures pour donner les produits blancs appelée A₆₀₀ et A₈₀₀, respectivement.

-Les échantillons d'aluminate de magnésium produit (B et C) ont été préparés en appliquant les mêmes conditions en utilisant l'acide oxalique et citrique comme combustibles, respectivement. De la même manière, les indices 600 et 800 (sont attribués par B₆₀₀, B₈₀₀ et C₆₀₀, C₈₀₀) [34].

III.4.2 Analyse et caractérisation de Mg Al₂O₄

Spectre DRX :

La composition de phase des matériaux synthétisés a été analysé par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons d'aluminate de magnésium produits par la combustion des précurseurs de gel séché à 600 et 800°C sont représentés sur les figures 4 et 5, respectivement.

Spectre IR-TF :

L'échantillon se trouve est à l'état solide, il s'agit de prendre une petite quantité de l'échantillon dans le disque pressé du l'appareil.

III.4.3 Résultats et discussion

Pour aboutir à notre but qui l'élaboration de $MgAl_2O_4$, nous avons obtenu les résultats suivante :

- Le rendement du ce produit est du 89% pour l'urée, 91% pour l'acide citrique et 97% pour l'acide oxalique.
- Interprétation du spectre DRX de $MgAl_2O_4$:

Il est évident que la température de 600°C ne était pas suffisant pour produire un produit cristallin et qu'à le produit était pratiquement amorphe (Figure 4). Cependant, l'augmentation de la température de combustion à 800°C, la cristallinité des produits de spinelle $MgAl_2O_4$ augment comme indiqué par la présence de pics de diffraction dans la Figure 5.

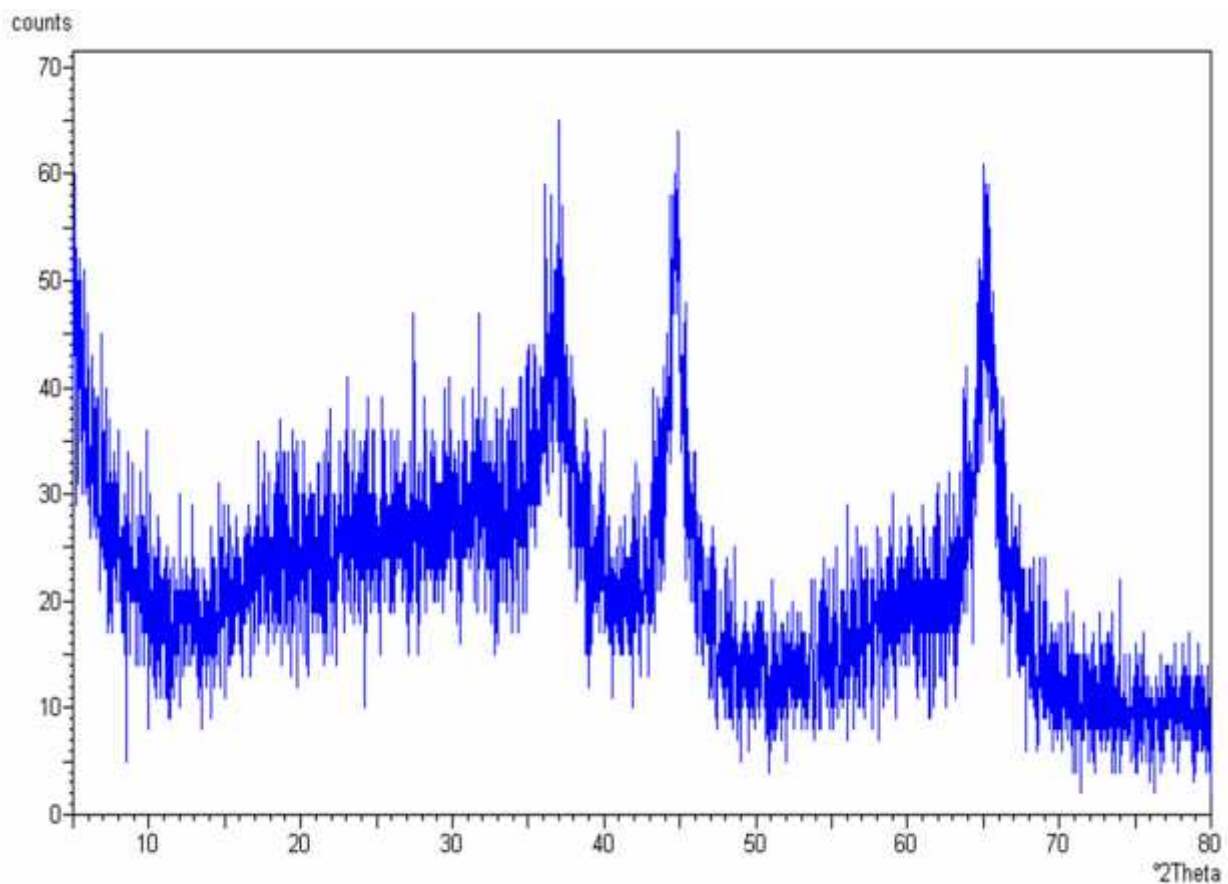


Figure 4: Spectres de XRD d'échantillons $MgAl_2O_4$ calcinés à 600°C préparés en utilisant l'acide oxalique.

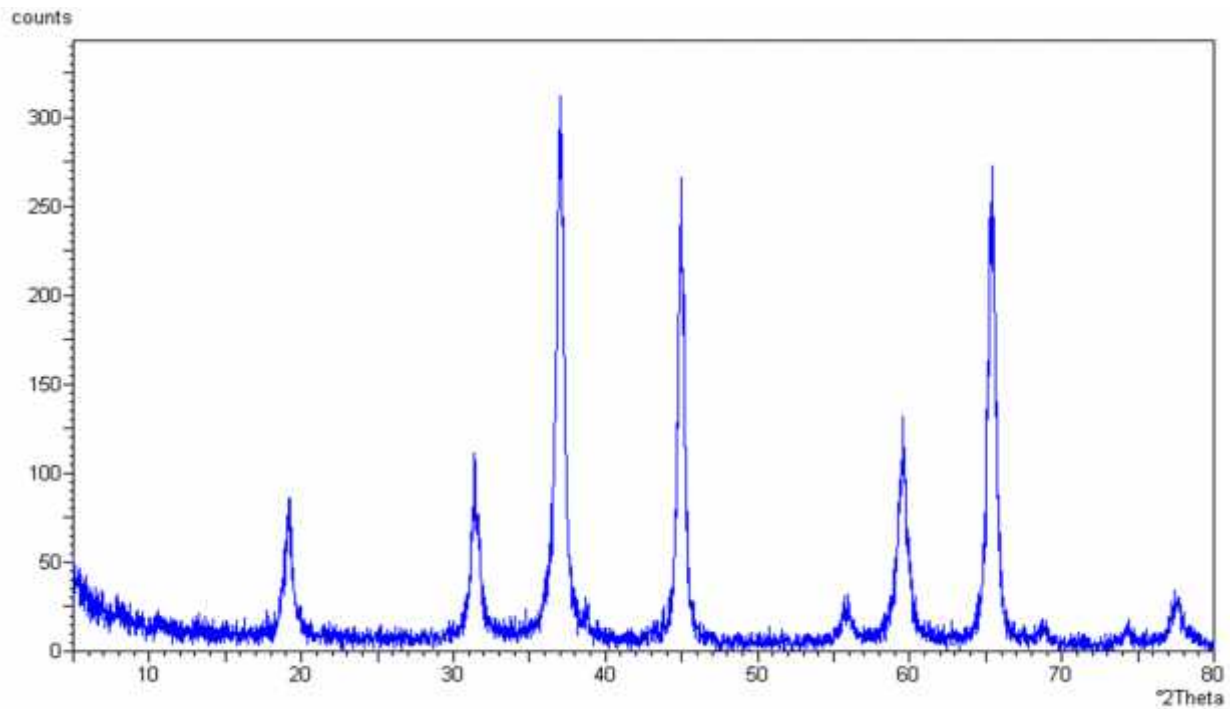


Figure 5: Spectres de XRD d'échantillons $MgAl_2O_4$ calcinés à $800^\circ C$ préparés en utilisant l'acide oxalique.

Tous les pics de diffraction présentée dans la figure 5 peuvent être parfaitement indexés sur structure spinelle $MgAl_2O_4$. D'autres pics possibles de produits intermédiaires tels comme Al_2O_3 et MgO sont présent.

L'annexe (1) [Comparaison entre le spectre de DRX de $MgAl_2O_4$ préparé et le spectre de $MgAl_2O_4$ de référence] montre que tous les pics de diffraction sont superposables donc la structure d'aluminate de magnésium est spinelle.

L'objectif de ce travail est de savoir si les spectres de diffraction des nanoparticules préparées à partir des différents combustibles (urée, l'acide oxalique et l'acide citrique) sont superposables ou non. Mais à cause de la panne du diffractomètre de rayon X, n'avons pas pu avoir les spectres de DRX, mais nous pouvons conclure que tous ces nanoparticules spinelle ont le même spectre car ils sont iso-structuraux.

D'après l'annexe (2) [JCPDS Dossier n° : 073-1959] on peut déterminer les paramètres de maille d'un structure spinelle.

Tableau 2 : Paramètres de maille spinelle.

Paramètres de maille :
Système : Cubique.
$a = b = c = 8,050 \text{ \AA}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$V_{\text{cell}} = 521,66 \text{ \AA}^3$
$M = 142,27 \text{ g/mol.}$
Fd3m (227).

➤ Interprétation du spectre Infrarouge de Mg Al₂O₄:

Les spectres infrarouges des poudres de MgAl₂O₄ que préparés recuit 800°C (A₈₀₀, B₈₀₀ et C₈₀₀) sont présentés dans la figure 6 et il semble que les trois spectres sont presque identiques. Dans le spectre IR, le MgAl₂O₄ échantillons présentait deux fréquences caractéristiques à 1360 et 1600 cm⁻¹ attribuant à la [AlO₆] groupes et les liaisons Mg-O, qui indique la formation de MgAl₂O₄ échantillons de spinelle [36, 37].

Cependant, bandes de vibration a 3515 et 1680 cm⁻¹ est apparu dans le spectre IR des produits pourrait être attribué aux vibrations d'étirement et de flexion de l'eau de surface adsorbé moléculaire interagissant avec des produits MgAl₂O₄ et la largeur de ces bandes peut être dû à la liaison hydrogène O-H [38, 39]. Le groupe commun à environ 2370 cm⁻¹ peut être pris en compte pour la propagation du faisceau infrarouge à travers l'air [40].

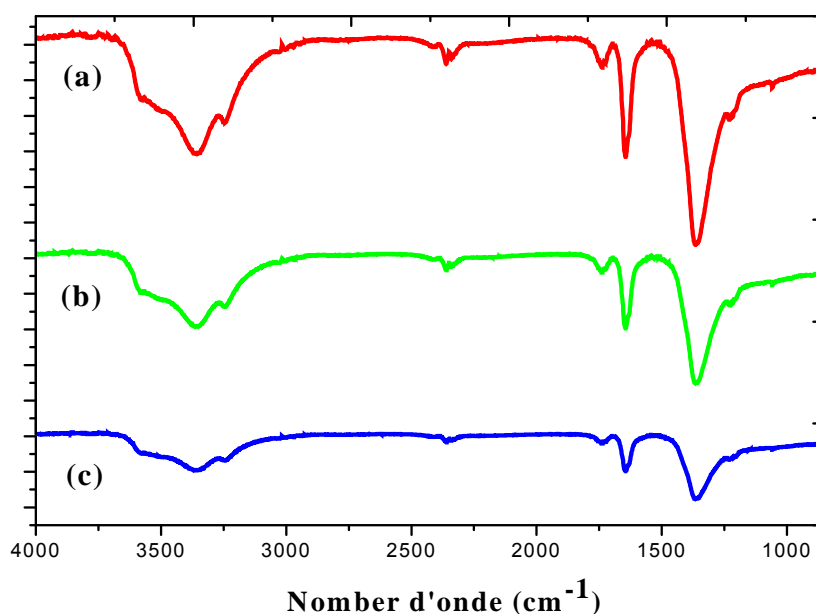


Figure 6 : Spectres FT-IR de produit $MgAl_2O_4$ calciné à $800^\circ C$ préparé en utilisant l'urée (a), acide oxalique (b) et l'acide citrique (c) en tant que combustible.

III.5 Elaboration d'aluminate de magnésium à partir de chlorure

III.5.1 Mode opératoire

Elaboration de $Mg Al_2O_4$:

-Dans un bécher de 150 ml, une solution aqueuse 30 ml de chlorure de magnésium (4 g ; 15,6 mmol) a été ajouté à une solution aqueuse 50 ml de chlorure d'aluminium (11,8 g ; 31,2 mmol), le mélange réactionnel a été chauffé à $60^\circ C$, et agité pendant 10 min.

-On ajoute progressivement à la solution réactionnelle, 50 ml d'urée (5,31 g ; 88,5 mmol), la solution chauffée à $80^\circ C$ pendant 1 h et à $120^\circ C$ pendant 30 minute.

-On remarque qu'il y a une formation d'une solution jaune gélifié.

- Le gel chauffé dans un étuve à $200^\circ C$ pendant 2 h pour donner une masse blanche qui est alors calcinée dans un four tubulaire à $350^\circ C$ au cours de laquelle la totalité de la combustion a été achevée en 10 min pour donner une poudre noire.

-La poudre produite est broyée puis calcinée aux températures 600 et 800°C pendant 4 heures pour donner les produits blancs comme A_{600} et A_{800} , respectivement.

-Les échantillons d'aluminate de magnésium produit (B et C) ont été préparés en appliquant les mêmes conditions en utilisant l'acide oxalique et citrique comme combustibles, respectivement.

III.5.2 Analyse et caractérisation de $MgAl_2O_4$

Spectre IR-TF :

Prendre une petite quantité de l'échantillon dans le disque pressé du l'appareil.

Le spectre obtenir dans la (Figure 7).

III.5.3 Résultats et discussion

Pour aboutir à notre but qui l'élaboration de $MgAl_2O_4$ à partir des chlorures, nous avons obtenus comme résultats :

- Le rendement du ce produit est du 87% pour l'urée, 90% pour l'acide citrique et 96% pour l'acide oxalique.
- Interprétation du spectre Infrarouge de $MgAl_2O_4$:

L'analyse du spectre IR des poudres de $MgAl_2O_4$ (figure 7) a montré l'apparition de deux bandes l'une à (1360 cm^{-1}) et l'autre à (1600 cm^{-1}) qui correspondent à la liaison (AlO_6) de l'oxyde d'aluminium et la liaison (Mg-O) de l'oxyde de magnésium, qui indique la formation de $MgAl_2O_4$ échantillons de spinelle [36, 37].

L'apparition d'une bande à 3515 cm^{-1} de la liaison (O-H) d'acide, ainsi qu'une bande à 1680 cm^{-1} est apparu dans le spectre IR des produits pourrait être attribuée aux vibrations d'étirement et de flexion de l'eau de surface adsorbée moléculaire interagissant avec des produits $MgAl_2O_4$ [33-37]. Le groupe commun à environ 2370 cm^{-1} peut être pris en compte pour la propagation du faisceau infrarouge à travers l'air [40].

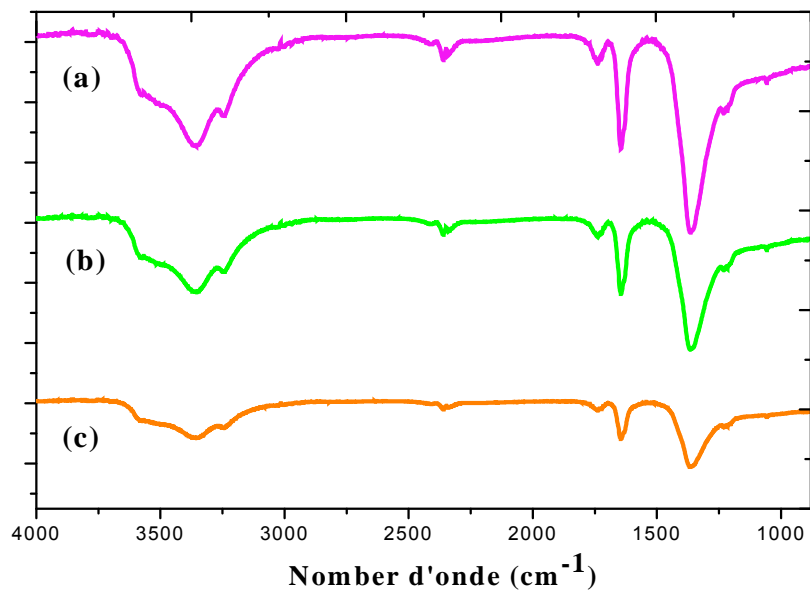


Figure 7 : Spectres FT-IR de produit $MgAl_2O_4$ calciné à $800^\circ C$ préparé en utilisant l'urée (a), acide oxalique (b) et l'acide citrique (c) en tant que combustible.

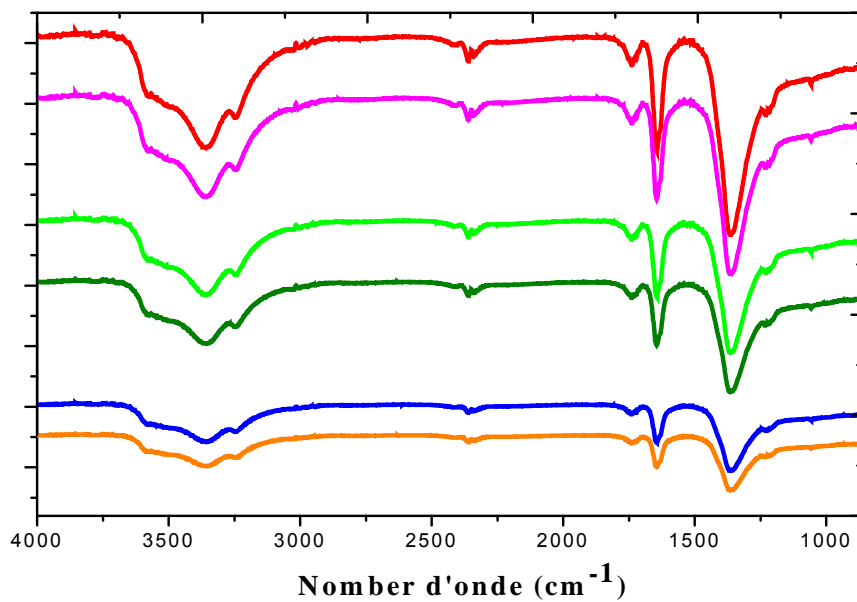


Figure 8 : Spectre IR pour comparer entre nitrate et chlorure.

Les spectres infrarouges des poudres de $MgAl_2O_4$ que préparés à partir des sels de nitrate ou de chlorure sont présentés dans la figure 8 et il semble que tous les spectres sont presque identiques. Et on peut déduire de celle-ci que, peu importe le type de sel utilisé (nitrate ou chlorure), le résultat est le même.

III.6 Activité photocatalytique de $MgAl_2O_4$

III.6.1 Introduction

Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la photocatalyse et ses principes ainsi que la cinétique d'une réaction photocatalytique. En appliquant ce procédé sur une dégradation de quelques colorants organiques, on pourra déterminer l'efficacité de cette méthode de traitement.

La catalyse est l'action d'accélérer une réaction chimique lente par l'introduction d'un composé appelé catalyseur ne jouant pas le rôle d'un réactif et il est régénéré à la fin de cette réaction. Le catalyseur agit sur l'énergie d'activation de la réaction chimique en l'abaissant et donc en réduisant le chemin qui mène à la fin de la réaction alors en réduisant le temps de réaction tout en garantissant le même résultat final (voir la figure (9)) [41].

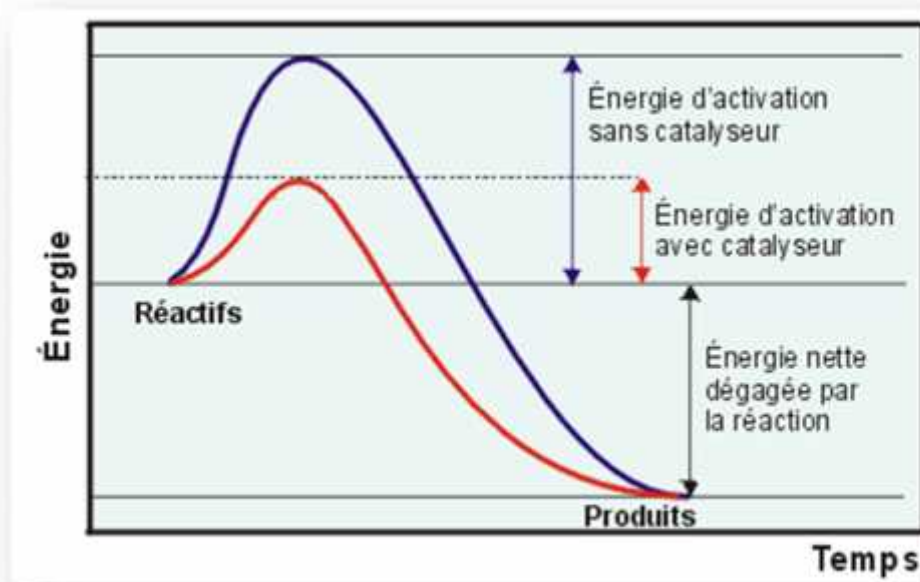


Figure 9 : Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur.

On distingue deux types de catalyse :

- La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.
- La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Le catalyseur est souvent un solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz.

La photocatalyse :

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 30 [42]. Il est encore sujet à beaucoup d'actualité. La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide, les photocatalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydoréduction des substances organiques ou inorganiques. Pour certains, l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [43].

III.6.2 Principe

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé *photoréaction catalysée*. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de *photoréaction sensibilisée* [42]. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur [43]. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène.

III.6.3 Colorant étudié

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB) et orange de méthyle (MO). Ce sont des colorants cationiques [45], ils existent comme une poudre

vert foncé ou orange, ils existent sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [46], le plus courant c'est le trihydraté. Ils sont couramment utilisés comme modèle de contaminant organique en raison de leur structure moléculaire stable [47].



Schéma 1 : Bleu de méthylène

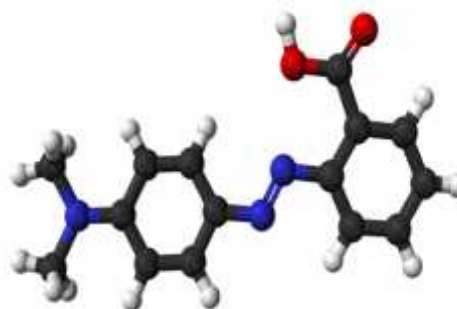


Schéma 2 : Orange de méthyle

Le tableau 2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants.

Propriétés :	Bleu de méthylène :	Orange de méthyle :
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.	Orangé de méthyle ou acide p-diméthyl-amino-azobenzène-sulfonique
Famille	Colorant basique	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3S$	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire (g/mol)	319,85	327,33

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et orange de méthyle [44].

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UViline 9400 à la longueur d'onde 663 nm et 464 nm pour le bleu de méthylène et orange de méthylène, respectivement.

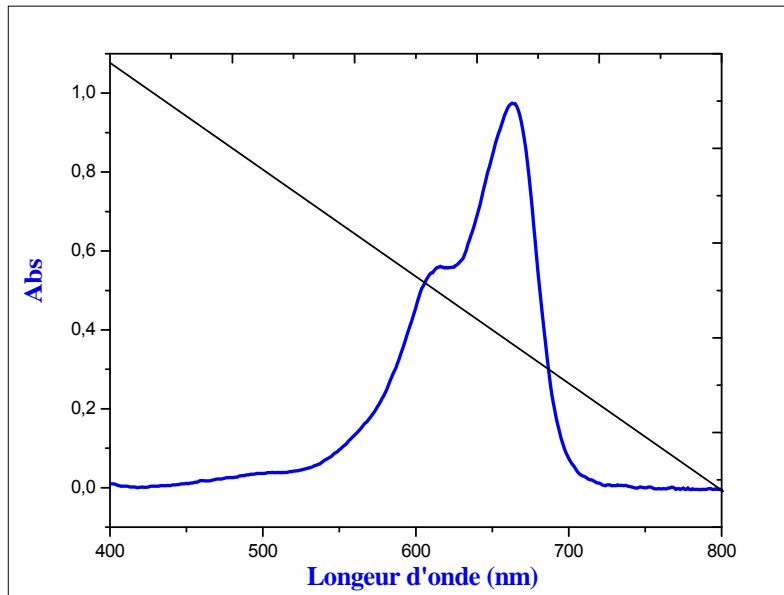


Figure 10 : Spectre UV/Visible du bleu de méthylène.

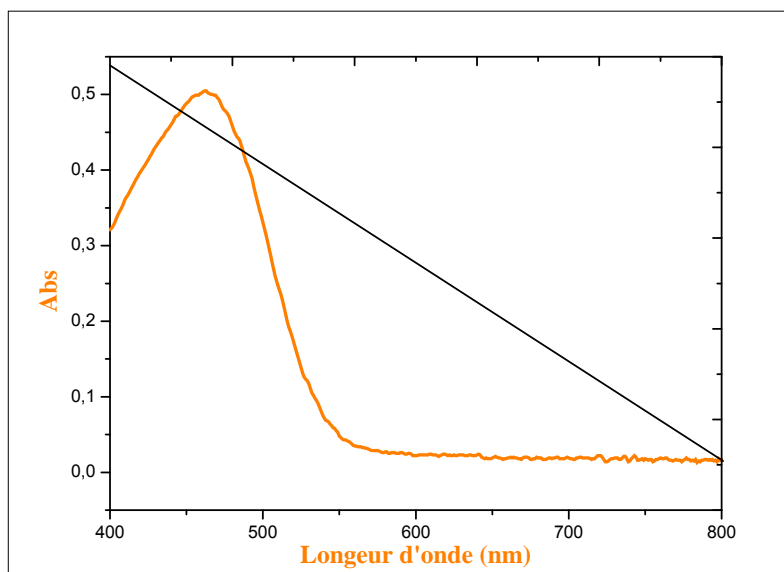


Figure 11 : Spectre UV/Visible de l'orange de méthyle.

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$) par contre l'orange de méthyle absorbe dans le domaine ($\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du bleu de méthylène et l'orange de méthyle à des concentrations connues est réalisée 5 fois pour vérifier la loi de Beer –Lambert. Les résultats sont représentés ci-dessous.

[MB] mg/L	Absorbance :	Standard Error :
0,5	0,14	±0,00958
1	0,239	±0,01238
1,5	0,372	±0,01882
2	0,444	±0,01098
2,5	0,587	± 0,03023
3	0,676	±0,01743
3,5	0,726	±0,03437
4	0,863	±8,33333E-4
4.5	1.012	±0,00632

Tableau 4 : Absorbances des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs Concentrations.

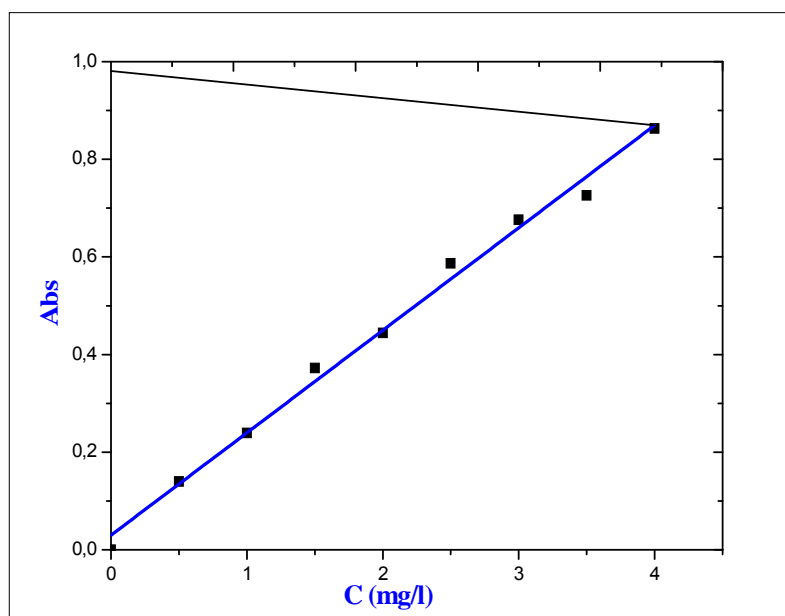


Figure 12 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

[MB] mg/L	Absorbance :	Standard Error :
2,5	0,112	±0,01192
5	0,269	±0,0275
7,5	0,370	± 0,01092
10	0,445	±0,03167
12,5	0,568	±0,02625
15	0,750	±0,03817
17,5	0,873	±0,04358
20	0,903	±0,044

Tableau 5 : Absorbances des solutions de l'orange de méthyle en fonction de leurs Concentrations.

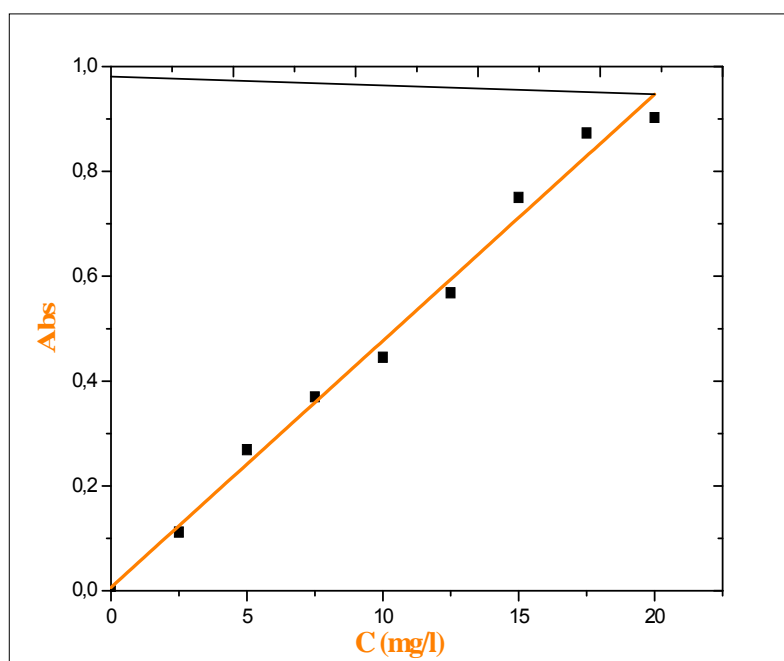


Figure 13 : Courbe d'étalonnage de l'orange de méthyle.

III.6.4 Mécanisme réactionnel de la photocatalyse

L'activation photocatalytique du semi-conducteur $MgAl_2O_4$ sous l'irradiation de la lumière du soleil est illustrée sur la figure 14.

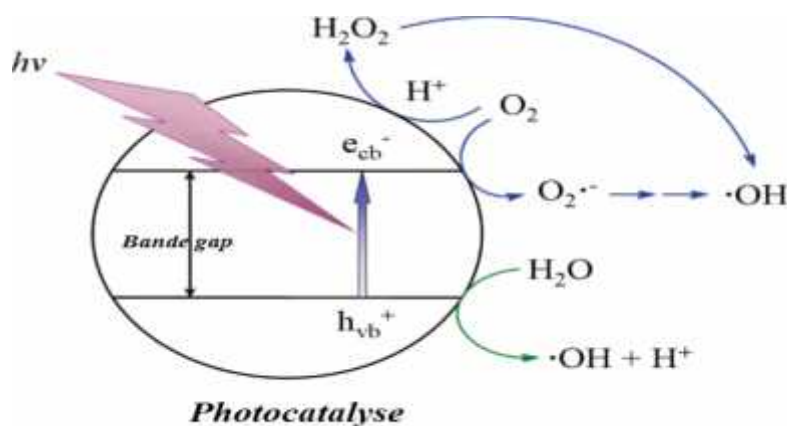
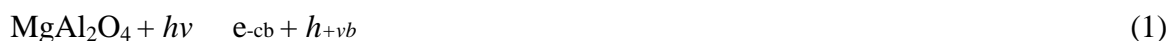


Figure 14 : Les différentes étapes de la photocatalyse.

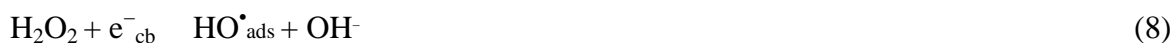
Selon l'équation (1), quand l'énergie d'irradiation ($h\nu$) égale ou dépasse l'énergie du semi-conducteur (par exemple = 3.2 eV dans le cas d'anatase), les électrons (e^-_{cb}) passent de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), laissant derrière des trous (h^+_{vb}).

Les trous photogénérés qui échappent à la recombinaison directe (équation 2) atteint la surface de $MgAl_2O_4$ et réagissent avec la surface des groupes hydroxyles adsorbés ou de l'eau pour former les radicaux adsorbés HO^{\bullet}_{ads} . Les radicaux HO^{\bullet} qui sont produits à la surface du semi-conducteur quittent la surface vers la solution pour former HO^{\bullet} libre comme montré dans l'équation (4) [48].



Dans les systèmes aérés, les espèces oxydantes telles que l'oxygène $O_2^{\bullet-}$ et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 se produisent dans le site de réduction, et des réactions radicalaires ont lieu:





III.6.5 Mode opératoire

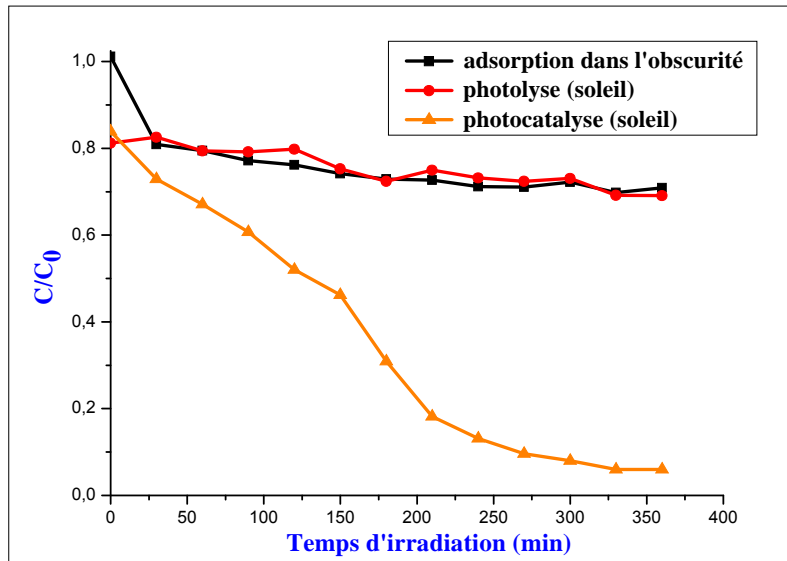
-La dégradation photocatalytique de bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM) par la lumière du soleil a été étudiée en utilisant des nanoparticules MgAl_2O_4 catalyseur préparé en utilisant l'acide oxalique (B_{800}) ou l'acide citrique (C_{800}). La dégradation a été étudiée dans un bêcher de 100 ml sous irradiation par la lumière du soleil en plaçant le bêcher dans un endroit ensoleillé pendant 6 heures de 9 :00 à 15 :00.

-Dans chaque expérience, on a ajouté 0,10 g de catalyseur (B_{800}) à 50 ml d'une solution aqueuse contenant 4 mg/l (BM) ou 20 mg/l (OM) colorant. Avant l'illumination, la suspension a été agitée magnétiquement de façon continue dans l'obscurité pendant 1 h à disperser le catalyseur et établir un équilibre adsorption / désorption. Après cela, la suspension a été irradiée avec une lumière solaire. Pendant le processus d'irradiation, l'agitation est poursuivie pour maintenir le mélange en suspension. A des intervalles de temps donnés de l'irradiation, 3 ml de la solution de colorant a été prélevé et centrifugé immédiatement à supprimer les nanoparticules MgAl_2O_4 . Ensuite, la solution de surnageant a été analysé par l'enregistrement des concentrations du colorant chaque heure pendant 6h en utilisant un spectrophotomètre UViline (SECOMAM, modèle 9400).

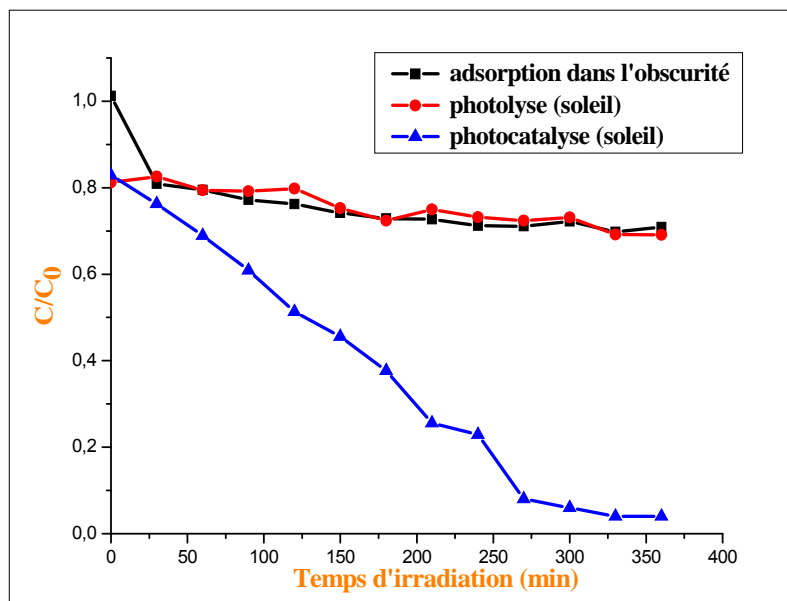
- En appliquant les mêmes conditions en utilisant les nanoparticules de C_{800} , préparé en utilisant l'acide citrique [34].

III.6.6 Résultats et discussion

- La dégradation des colorants de bleu de méthylène et orange de méthyle cours des nanoparticules préparées MgAl_2O_4 (B_{800} et C_{800}) sous irradiation de lumière du soleil pendant 6h a été utilisée pour étudier l'activité photocatalytique.

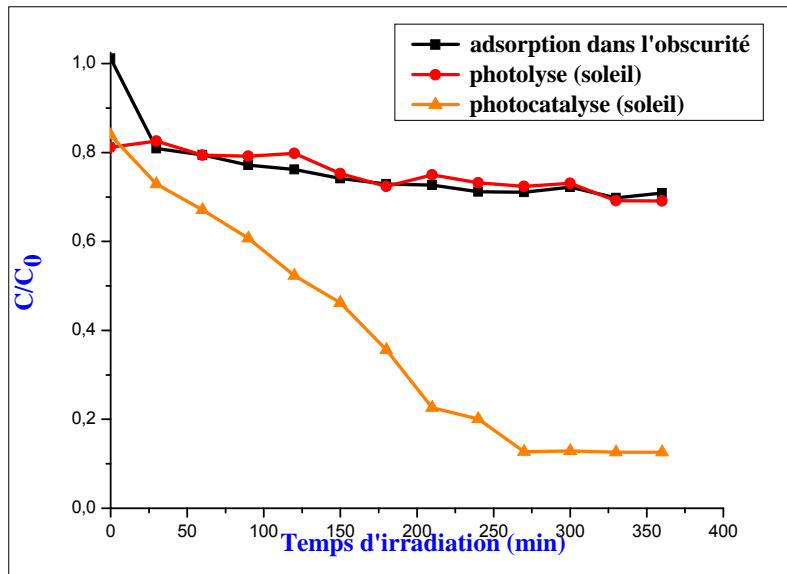


(a)

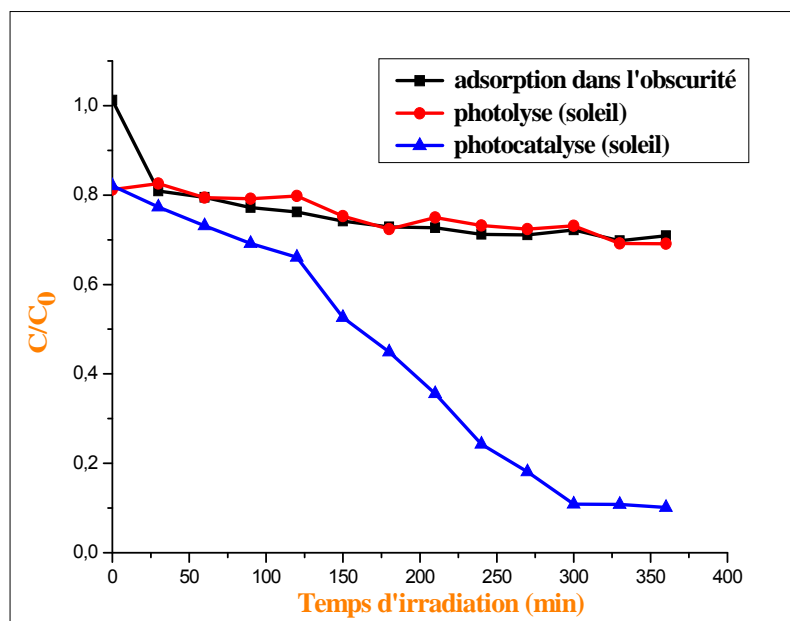


(b)

Figure 15 : La dégradation photocatalytique d'un colorant avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de nitrate (Extrait de B₈₀₀). BM (a) ou OM (b).

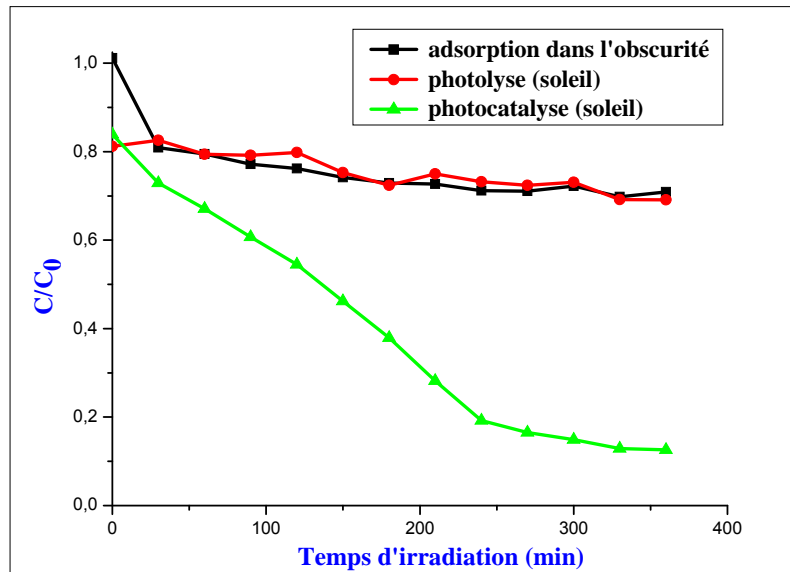


(a)

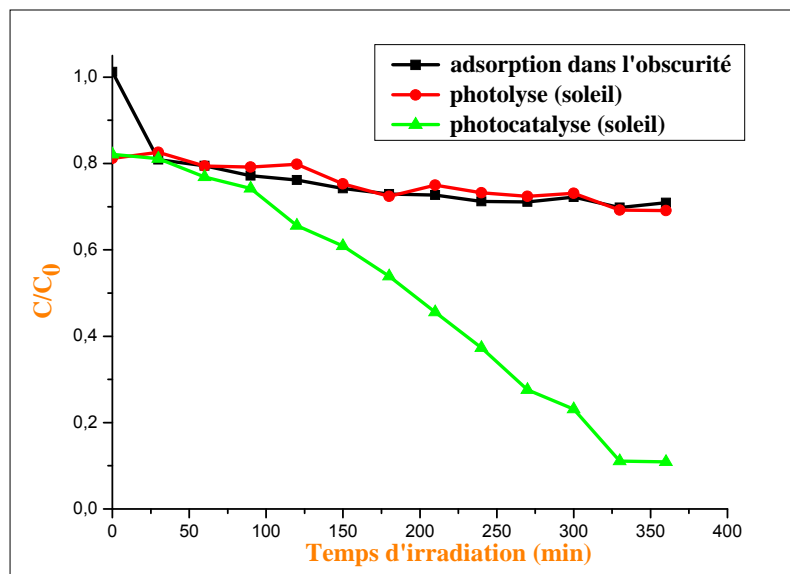


(b)

Figure 16 : La dégradation photocatalytique d'un colorant avec MgAl₂O₄ catalyseur préparé en utilisant les sels de nitrate (Extrait de C₈₀₀). BM (a) ou OM (b).

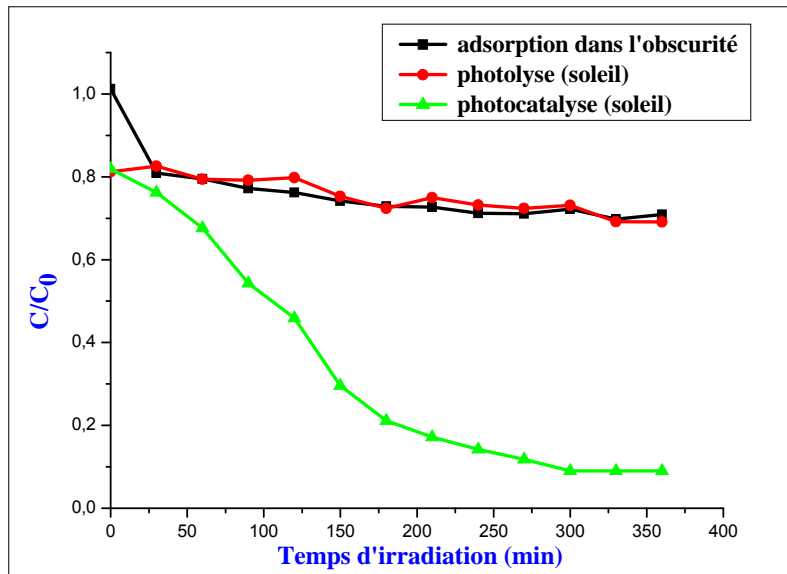


(a)



(b)

Figure 17 : La dégradation photocatalytique d'un colorant avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de chlorure (Extrait de B_{800}). BM (a) ou OM (b).



(a)



(b)

Figure 18 : La dégradation photocatalytique d'un colorant avec MgAl₂O₄ catalyseur préparé en utilisant les sels de chlorure (Extrait de C₈₀₀). BM (a) ou OM (b).

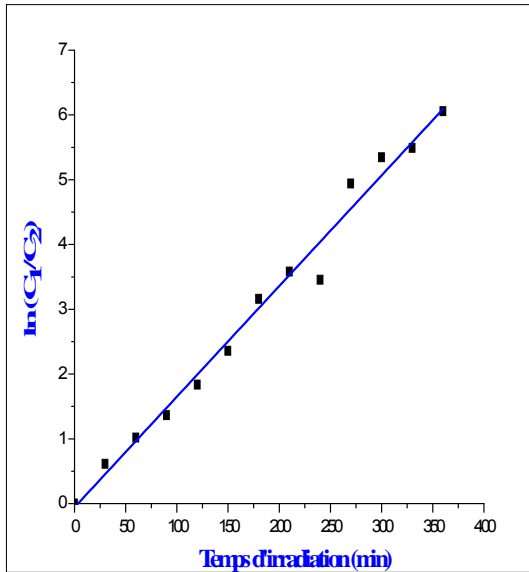
L'expérience en l'absence du photocatalyseur sous l'irradiation de la lumière du soleil, montrent que la photolyse du colorant a été négligeable. Les courbes (a et b), figures 15, 16, 17 et 18, montrent le degré de dégradation du BM et OM en présence de nanoparticules $MgAl_2O_4$ en fonction du temps sous l'irradiation de la lumière du soleil. La concentration relative du colorant diminue avec l'augmentation du temps d'exposition. Toutefois, l'adsorption du colorant sur le photocatalyseur dans l'obscurité ont également été vérifiées comme le montre les figures 15, 16, 17 et 18(a et b), et on a constaté qu'environ 20% du colorant a été adsorbé après agitation pendant 1,0 h et l'équilibre adsorption / désorption a été créé.

Les figures 15, 16, 17 et 18 (a et b) montre que la concentration des colorants diminuée, par conséquent la photodégradation des colorants sous le catalyseur d'aluminate de magnésium est efficace. Cette étude a révélé que :

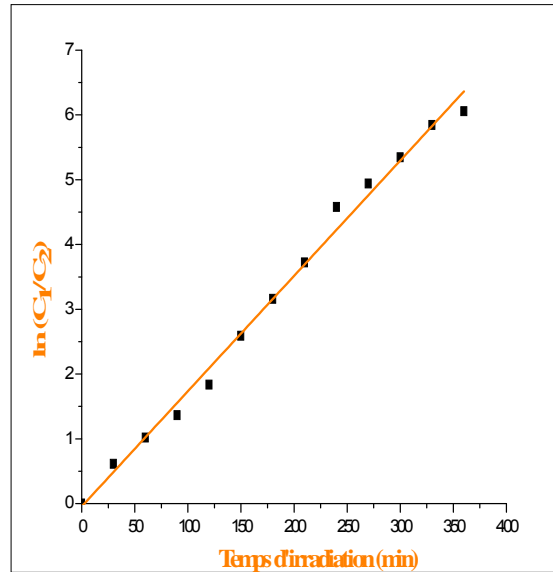
Catalyseur :		BM %	OM %
Préparé en utilisant les sels de nitrate	B₈₀₀	90.45	92.01
	C₈₀₀	88.70	90.09
Préparé en utilisant les sels de chlorure	B₈₀₀	80.56	81.32
	C₈₀₀	77.94	79.41

Tableau 6 : Dégradation du BM et OM pendant 6h en utilisant des différents catalyseurs.

On conclut, d'après le tableau 6, que la dégradation des colorants BM et OM en utilisant le catalyseur $MgAl_2O_4$ (B₈₀₀ échantillon) est plus grande que la dégradation en utilisant $MgAl_2O_4$ (C₈₀₀ échantillon). Et d'après la comparaison entre la dégradation du BM et OM en utilisant les catalyseurs préparés à partir des sels de nitrate et les catalyseurs préparés à partir des sels de chlorure, on déduit que les catalyseurs préparés à partir des sels de nitrate sont les meilleurs car les pourcentages de dégradation sont plus grands.

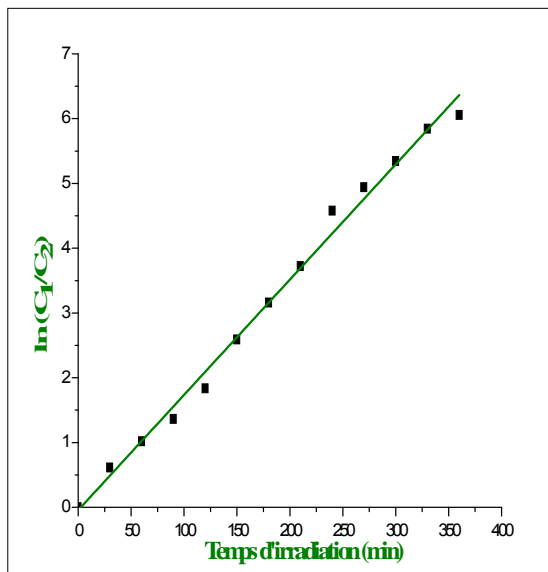


(a)

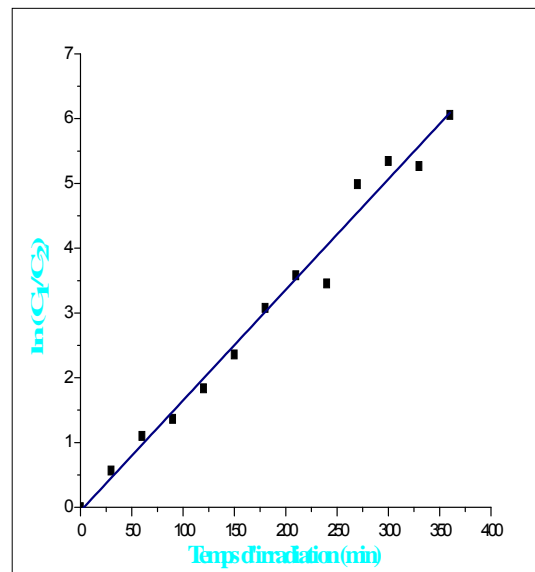


(b)

Figure 19 : Cinétique de la dégradation photocatalytique avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de nitrate (de B₈₀₀ échantillon). BM (a) ou OM (b).

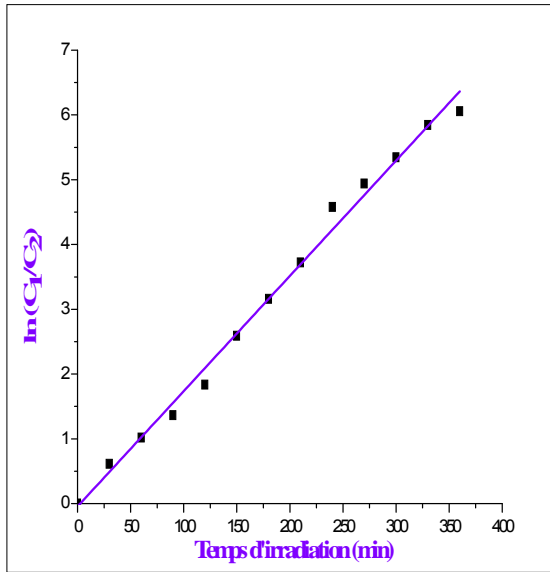


(a)

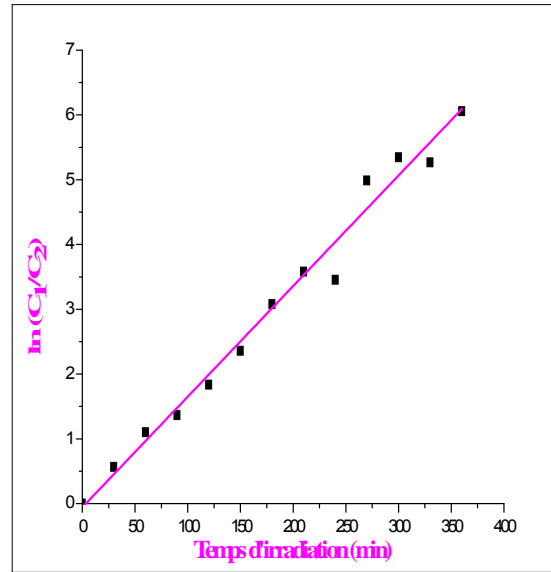


(b)

Figure 20 : Cinétique de la dégradation photocatalytique avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de nitrate (de C₈₀₀ échantillon). BM (a) ou OM (b).

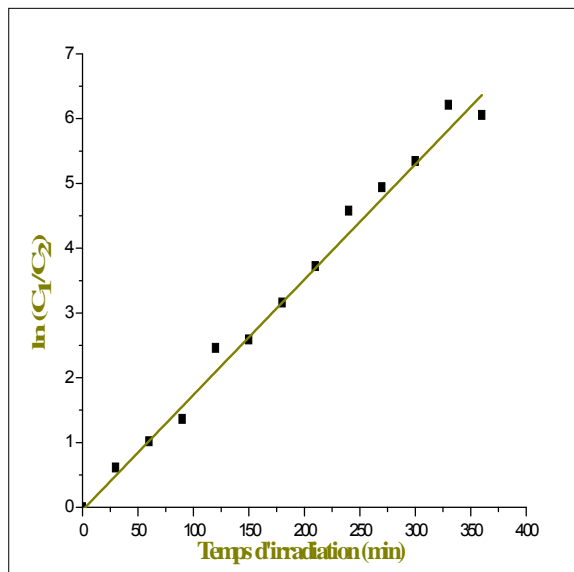


(a)

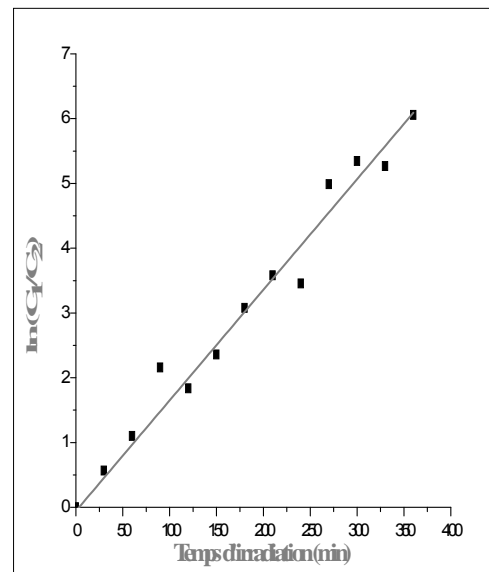


(b)

Figure 21 : Cinétique de la dégradation photocatalytique avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de chlorure (de B₈₀₀ échantillon). BM (a) ou OM (b).



(a)



(b)

Figure 22 : Cinétique de la dégradation photocatalytique avec $MgAl_2O_4$ catalyseur préparé en utilisant les sels de chlorure (de C₈₀₀ échantillon). BM (a) ou OM (b).

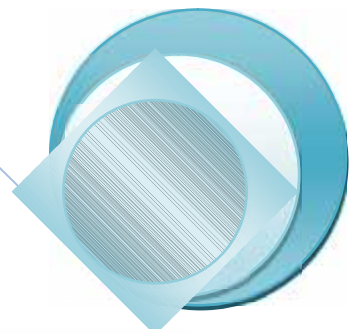
Il est clair qu'il existe une relation linéaire entre $\ln (C_1 / C_2)$ valeur et les intervalles de temps d'irradiation, où C_2 est la concentration en colorant réelle au moment de l'irradiation (t), et C_1 est la concentration de colorant après l'adsorption / désorption d'équilibre et avant le processus d'irradiation. Les relations linéaires, $\ln (C_1 / C_2) = K.t$, des courbes sont présentées dans les figures 19, 20, 21 et 22 (a et b), où K la constant de vitesse pseudo de premier ordre.

Le tableau suivant représente les constantes de vitesses obtenus :

Catalyseur :		K (min ⁻¹) pour BM	K (min ⁻¹) pour OM
Préparé en utilisant les sels de nitrate	B ₈₀₀	8,98×10 ⁻³	8,15×10 ⁻³
	C ₈₀₀	7,26×10 ⁻³	6,98×10 ⁻³
Préparé en utilisant les sels de chlorure	B ₈₀₀	5,25×10 ⁻³	5,09×10 ⁻³
	C ₈₀₀	4,47×10 ⁻³	4,87×10 ⁻³

Tableau 7 : Les Constantes de vitesses du BM et OM en utilisant des différents catalyseurs pendant 6h.

A partir des résultats ci-dessus, on peut conclure que la photo-dégradation des colorants BM et OM utilisant des nanoparticules d'aluminate de magnésium préparé à partir des sels de nitrate en tant que photocatalyseur sous l'irradiation de la lumière du soleil est plus efficace que celle des nanoparticules d'aluminate de magnésium préparé à partir des sels de chlorure.



Conclusion



Dans le présent mémoire nous nous sommes intéressés à la préparation des composés inorganiques. La méthode d'élaboration utilisée est le procédé sol-gel. Toutes les nanoparticules ont été déterminées à partir des sels de nitrate et de chlorure d'aluminium.

Son élaboration a été réalisée par combustion à auto sol-gel par la formation d'un gel à partir d'une solution aqueuse contenant nitrate d'aluminium, nitrate de magnésium et l'acide oxalique traité à 200°C puis à 350°C. Nous avons obtenu une poudre noire qui est calciné à 800°C pour donnée les nanoparticules d'aluminate de magnésium. Le composé caractérisé par son spectre DRX et son spectre IR montre bien le MgAl_2O_4 est pur.


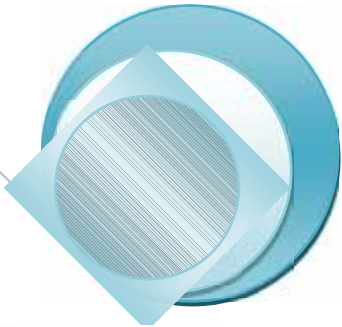

Les produits obtenus à partir de nitrates ou chlorures ont donné des spectres IR similaire cela suggère qu'ils ont des structures identiques

L'activité photocatalytique de MgAl_2O_4 (B_{800}) préparé en utilisant les sels nitrate et l'acide oxalique montre une dégradation de 90,45% et 92,01% du colorants de bleu de méthylène et orange de méthyle sous la lumière de solaire pendant 6 heures, respectivement. Ce processus de dégradation suit une cinétique de pseudo premier ordre avec des constantes de vitesse de $8,98 \times 10^{-3}$ et $8,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivement. Par contre, MgAl_2O_4 (C_{800}) préparé en utilisant l'acide citrique montre une dégradation de 88,70% et 90,09% avec des constantes $7,26 \times 10^{-3}$ et $6,98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, du colorants bleu de méthylène et orange de méthyle, respectivement.

L'activité photocatalytique de MgAl_2O_4 (B_{800}) préparé en utilisant les sels chlorure et l'acide oxalique montre une dégradation de 80,56% et 81,32% du colorants de bleu de méthylène et orange de méthyle sous la lumière de solaire pendant 6 heures, respectivement. Ce processus de dégradation suit une cinétique de pseudo premier ordre avec des constantes de vitesse $5,25 \times 10^{-3}$ et $5,09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivement. Par contre, MgAl_2O_4 (C_{800}) préparé en utilisant l'acide citrique montre une dégradation de 77,94% et 79,41% avec un mécanisme de pseudo premier ordre avec des constantes de vitesse $4,47 \times 10^{-3}$ et $4,87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, du colorants bleu de méthylène et orange de méthyle, respectivement.

A partir des résultats obtenus ci-dessus, nous pouvons conclure que la photodégradation des colorants BM et OM utilisant des nanoparticules d'aluminate de magnésium préparé à partir des sels de nitrate en tant que photocatalyseur sous l'irradiation de la lumière du soleil est plus efficace que sa dégradation photocatalytique en présence des nanoparticules d'aluminate de magnésium préparé à partir des sels de chlorure.

En perspective, il faut voir les diffractogrammes des $MgAl_2O_4$ préparé à partir de chlorure d'aluminium et chlorure de magnésium en présence de différents combustibles. Puis faire une étude comparative.



*Références
bibliographiques*

Bibliographie

Chapitre I

l1n : *G.L.Timp*, **2004**. L'expertise technique et scientifique de référence, les nanoparticules inorganiques. Article Nanotechnology. P : 5.

l2n : *O. Cintoragonzalez*, **2000**. Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de silice. Thèse de doctorat, université de Strasbourg. P : 142.

l3n : *R. Pugin*, 2001. Contribution à la chimie des clusters : de la molécule au métal. Thèse de doctorat, université de Strasbourg. P : 25.

l4n : *Sickafus, K. E., J. M. Wills, and N. W. Grimes*, **1999**. Structure of Spinel. Journal of the American Ceramic Society. P: 3279 – 3292.

l5n : *J.T.Bailey and R.Russel*, **2001**. Preparation and properties of dense spinel ceramics in the MgAl₂O₄-Al₂O₃ system. Journal of the British ceramic society. P: 159- 160.

l6n : *Finger, L. W., R. M. Hazen, and A.M. Hofmeister*, **1998**. High-Pressure crystal chemistry of spinel (MgAl₂O₄) and magnetite (Fe₃O₄) : Comparisons with silicate spinels. Physics and Chemistry of Minerals. P : 215 – 220.

l7n : *N. Benameur*, **2012**. Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge. Thèse de Magister. P: 26-30.

l8n : *Zawarh, M.F.*, **2004**. Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg-Al spinels. Materials Science and Engineering A. P: 362 – 370.

l9n : *Hallstedt, B.*, **1998**. Thermodynamic assessment of the Système MgO-Al₂O₃. Journal of the American Ceramic Society. P : 1497 – 1507.

l10n : *D. Viechniecki, F. Schmid and J. M. Maccauley*, **2000**. Liquidus-solidus determinations in the system MgAl₂O₄-Al₂O₃. Journal of the American Ceramic Society. P : 47 – 48.

l11n : *Nicolas NUNS*, **2005**. Caractérisation de la charge d'espace aux joints de grains du spinelle MgAl₂O₄ influence possible sur la superplasticité. Thèse de doctorat, université de Lille. P : 7- 8.

l12n : *R. L. Stewart and R. C. Bradt*, **1990**. Fracture of Single Crystal MgAl₂O₄. Journal of Materials Science. P : 67.

l13n : *R. L. Stewart and R. C. Bradt*, **1990**. Fracture of Polycrystalline MgAl₂O₄. Journal of the American Ceramic Society. P : 14.

- l14n** : D. Gosset, D. Simeone, M. Dutheil, S. Bouffard and M. Beauvy, **2005**. Structural evolution of spinels under ions irradiations. Journal of the European Ceramic Society. P : 677 –681.
- l15n** : D. Simeone, C. Dodane-Thiriet, D. Gosset, P. Daniel and M. Beauvy, **2002**. Order-disorder phase transition induced by swift ions in MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinels. Journal of Nuclear Materials. P : 151 – 160.
- l16n** : P. Thomas, **2003**. Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques : application à l'élaboration de nanocomposites. Thèse de doctorat, université Paul-Sabatier, Toulouse.
- l17n** : K. Bellon, **2000**. Élaboration de sols et de poudres nanométriques par hydrolyse forcée micro-onde. Application aux oxydes de fer (III) et de zirconium (IV). Thèse de doctorat, université de Dijon.

Chapitre II

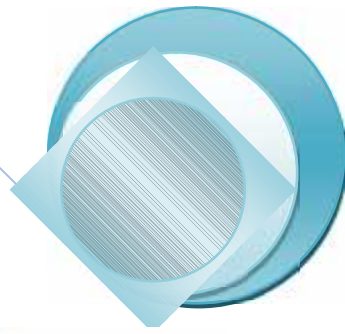
- l18n** : Brinker, C. J. and Scherer, G. W., **2001**. Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press. P : 18.
- l19n** : J. Chandradass *et al.*, **2009**. Effect of different fuels on the alumina–ceria composite powders synthesized by sol–gel auto combustion method. Journal of Alloys and Compounds. P : 363–367.
- l20n** : Kurian , Divya S.Nair, **2013**. Effect of preparation conditions on Nickel Zinc Ferrite nanoparticles: A comparison between sol–gel auto combustion and co-precipitation methods Manju. Journal of Saudi Chemical Society (India). P : 228- 300.
- l21n** : L. C. KLEIN, **1988**. Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes, Noyes Publications. P : 3- 4.
- l22n** : X. Duan *and al.*, **2004**. Preparation of Co₂:MAl₂O₄/SiO₂ (M : Zn, Mg) nanocomposites by sol–gel method. Shandong University, Inorganic Chemistry Communications. P : 62–64.
- l23n** : S. Kanagesana, M. Hashima, S. Tamilselvanb, **2013**. Sol-gel auto-combustion synthesis of cobalt ferrite and it's cytotoxicity properties. Journal of Nanomaterials and Biostructures. P : 1601 – 1610.
- l24n**: D. Soundararajan and Ki Hyeon Kim, **2014**. Synthesis of CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles by Thermal Decomposition. Journal of Magnetism (Korea). P : 712-749.

- l25n : *I.V. Vasylenko*, **2014**. Solvothermal preparation and magnetic properties of monodisperse superparamagnetic nanosized Ferrites MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$). Theoretical and Experimental Chemistry. P : 226.
- l26n : *Rabah AZOUANI*, **2009**. Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. Thèse de doctorat de l'université Paris. P : 43.
- l27n : *J. C. Doubois*, **1993**. Thèse de Magister. Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires, France.
- l28n : *IDIRI Naima*, **2011**. Elaboration d'électrode modifiée à base des nanoparticules $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ dans une matrice de polypyrrole. Application en électrochimie. Thèse de magister TIZI-OUZOU. P : 31.
- l29n : *R. Jenkins, RL Snyder*, **1996**. L'analyse chimique: Introduction à rayons X sur poudre Diffraction (New York).
- l30n : *R. Azouani*, **2010**. Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible (Sciences-New York).
- l31n : Cet article est partiellement ou en totalité issu de l'article de Wikipédia en anglais intitulé (Spectroscopie Ultraviolet-visible).
- l32n : *Hachani Soumaya*, **2012**. Thèse de License. Quantification et caractérisation des proanthocyanidines dans les feuilles de pistacia atlantica (spectrophotométrie UV-Vis). P : 26.
- l33n : *J.Umber*, **2004**. Cours de chimie organique, minérale et structural (article spectrophotomètre IR).

Chapitre III

- l34n : *Mostafa Y. Nassar, Ibrahim S. Ahmed , Ihab Samir*, **2014**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 131. Benha University, Egypt. P : 329–334.
- l35n : *Talidi Abdellah*, **2013**. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Thèse de Magister. P : 12- 13.
- l36n : *S. M. Olhero, I. Ganesh, P.M.C. Torres, J.M.F. Ferreira*, **2008**. Infrarouge caractérisations. Journal of the American Society. P : 14.
- l37n : *J. Puriwat, W. Chaitree, K. Suriye, S. Dokjampa, P. Praserttham*, **2010**. Elaboration et caractérisation d'un matériau inorganique hybride. Article scientifique. P : 80-85.

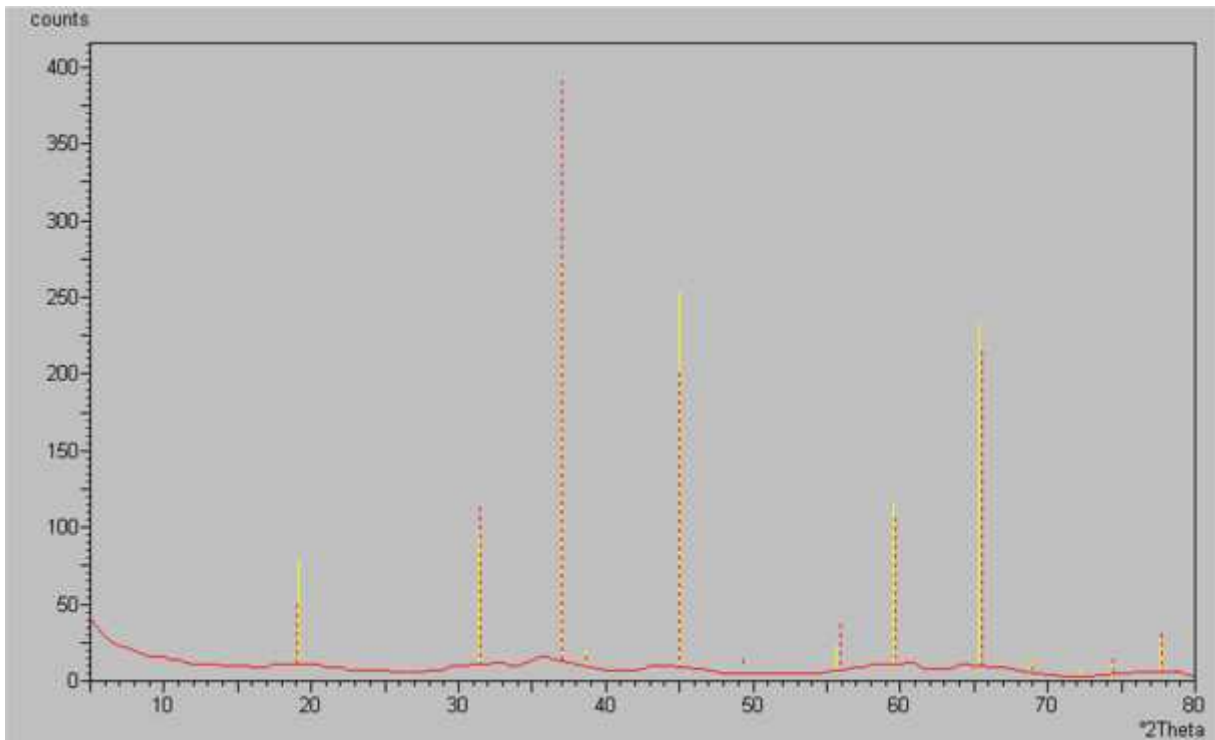
- 138n : *K. Nakamoto, 2009*. Infrarouge et Raman Spectres de chimie inorganique et de coordination. Les composés. Partie B: Applications en matière de coordination, organométallique, et Bioinorganique, sixième éd. (USA).
- 139n : *M.Y. Nassar, I.S. Ahmed, Polyhedron, 2011*. Sonochemistry: Historical developments and modern aspects. Ultrasonics, 25, 6-16. P : 6- 16.
- 140n : *M. Huuhtanen, K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, RL Keiski, 2005*. Infrarouge et UV-Vis Spectres de chimie inorganique. Catal. Aujourd'hui 100. P : 321-325.
- 141n : *A. Queffeuilou, 2009*. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatile (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, Thèse de doctorat d'université Nancy.
- 142n : *J. Laurent, 1992*. Traitement des eaux par photocatalyse et photolyse VUV : dégradation oxydative de polluants organiques, Thèse de doctorat, lausanne, EPEL.
- 143n : *Chergui S., Bouafia et Alloune R., 2007*. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux urées : Principe et applications, Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen. P : 163 – 170.
- 144n : *P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigne, 2006*. Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64. P : 693–697.
- 145n : *J. Cenens, R. A. Schoonheydt, 1988*. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. Clays and Clay Minerals. P : 214-224.
- 146n : *T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, 2012*. The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. Phys. Chem. Chem. Phys. 14. P : 8074–8082.
- 147n : *Jiamei Wang and al., 2013*. Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of Gram-negative bacteria by TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension. USA. P : 372- 377.
- 148n : *Raphaël HUCHON, 2006*. Activite photocatalytique de catalyseurs deposees sur differents supports (medias) application à la conception d'un photoreacteur pilote. Diplome de doctorat. P : 102- 103.



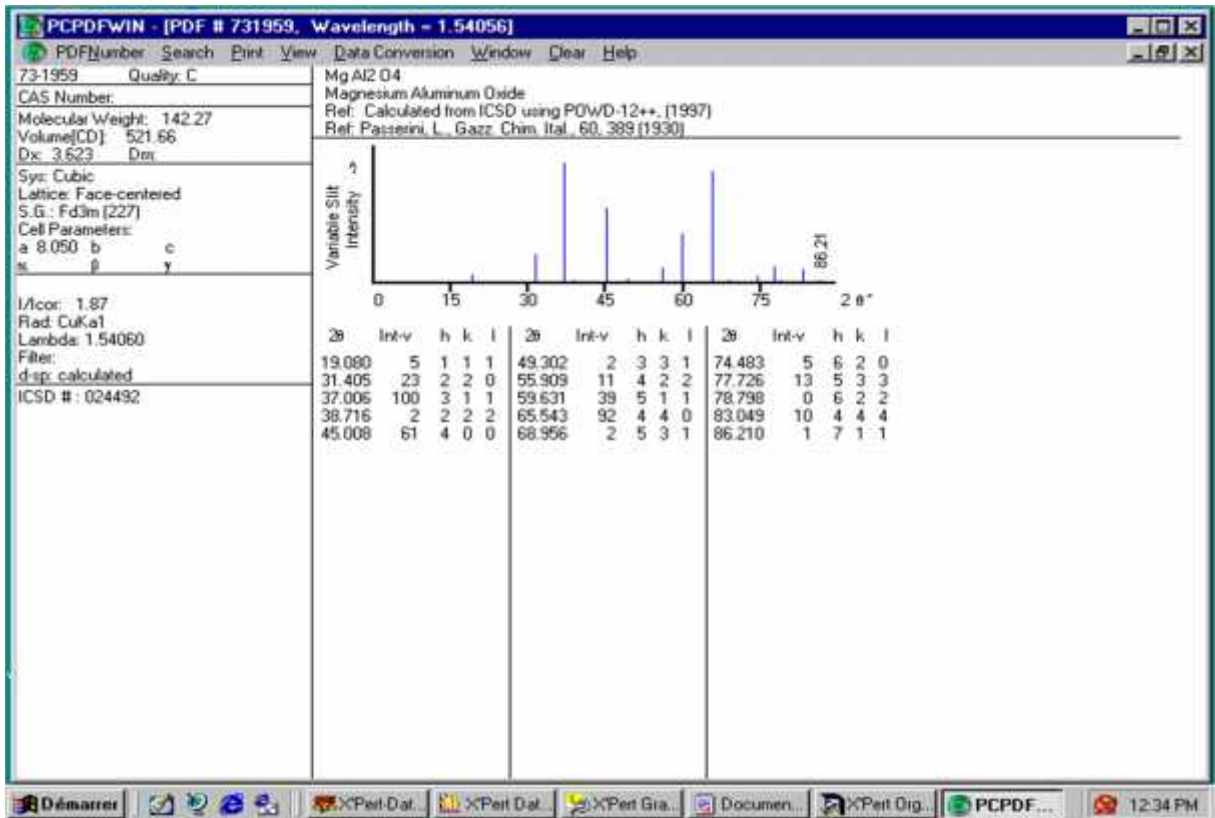
Annexes



Annexe



Annexe 1 : Spectre de comparaison entre DRX d'échantillon et de référence.



Annexe 2 : Les données de DRX de spinelle MgAl₂O₄.

Résumé :

Dans ce travail, une nouvelle voie et peu coûteuse pour la préparation de nanoparticules de spinelle d'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$) est proposé. Aluminate de magnésium photocatalyseur a été synthétisé par l'intermédiaire d'un procédé sol-gel d'auto-combustion en utilisant les carburants d'acide oxalique, l'urée et l'acide citrique à des températures différentes. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X et l'infrarouge à transformée de Fourier. L'activité photocatalytique de $MgAl_2O_4$ a été étudiée en effectuant la décomposition de colorants du bleu de méthylène et orange de méthyle sous irradiation par la lumière du soleil pendant 6 heures.

Mots clés : nanoparticule, sol-gel d'auto-combustion, activité photocatalytique.

In this work, a new and inexpensive way for the preparation of magnesium aluminate spinel nanoparticles ($MgAl_2O_4$) is proposed. Magnesium aluminate photocatalyst was synthesized via sol-gel auto combustion method using fuels oxalic acid, urea and citric acid at different temperatures. The samples obtained were characterized by X-ray diffraction and infrared Fourier transform. The photocatalytic activity of $MgAl_2O_4$ was studied by performing the methylene blue and methyl orange dyes decomposition under irradiation with sunlight for 6 hours.

Keywords: nanoparticle, sol-gel auto combustion, photocatalytic activity.

في هذا العمل تم اقتراح طريقة جديدة وغير مكلفة اسبينيل الومينات المغنيسيوم $MgAl_2O_4$. - -
تحضير الومينات المغنيسيوم عن طريق عملية صول-جل باستخدام الوقود حمض الاكساليك, اليوريا
حمض الستريك عند درجات حرارة مختلفة. - تمييز العينات الناتجة باستخدام الأشعة السينية والأشعة -
- . - دراسة - التحفيز ل $MgAl_2O_4$ - طريق - صبغ الميثيلين والميثيل