

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2021

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT en sciences

Thème

**Etude des propriétés physico-chimiques de
composés inorganiques à base de métaux de
transitions**

Option : Chimie Catalyse

Par : M^r. DJEBLI Abdelkrim

Directeur de thèse	M ^r . BOUHEDJA Yacine	Professeur	Université d'Annaba
Co-directeur de thèse	M ^{me} . BOUDJEMAA Amel	Directeur de recherche	C. R. A. P. C Tipaza

Devant le jury :

Président

M ^r . LIACHA Messaoud	Professeur	Université d'Annaba
----------------------------------	------------	---------------------

Examineurs

M ^{me} . BERREDJEM Yamina	Professeur	Université Souk Ahras
M ^r . ZIATI Mounir	MCA	Université Boumerdes

Dédicace

A toute ma famille

A ma petite famille (ma femme et mon petit)

A tout ceux que j'aime

Et à tout ceux que j'estime

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire traitement des eaux et valorisation de déchets industriels de département de chimie - Université de Annaba, sous la direction de Monsieur **BOUHEDJA Yacine** Professeur à l'université d'Annaba. Je lui exprime toutes mes reconnaissances pour son soutien et pour m'avoir offert le meilleur encadrement de thèse que je pouvais souhaiter.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement **Dr BOUDJEMAA Amel** directeur de recherche au centre de recherche scientifique et technique en analyse physico-chimique Bou-Ismaïl, pour sa participation dans la réalisation de ce travail, et pour son aide précieuse notamment pour la caractérisation des composés.*

*J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le professeur **LIACHA Messaoud** pour avoir amiablement accepté d'assurer la présidence du jury de thèse.*

J'exprime mes respectueux remerciements aux membres du jury de thèse:

❖ *Monsieur le docteur **ZIATI Mounir***

❖ *Madame **BERREDJEM Yamina***

Pour avoir pris de temps de lire ce manuscrit et juger mon travail.

*Je tiens à remercier aussi Monsieur le professeur **REBBANI Nacer**, Monsieur le docteur **BENDJEFFAL Hacene**, et Monsieur le docteur **ZEGGAR Mehdi** pour leurs aides précieuses, conseils, et pour leurs encouragements.*

*Mes remerciements chaleureux vont également à Monsieur **METIDJI Toukif**, Mme **MAMINE Hadjer**, et Mme **BEKAKRIA Hamida** pour leurs contributions dans la réalisation de ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Abdulhalim BIN ABDULLAH** professeur de « Institute of Advanced Technology » pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de matériaux avancés-Universiti Putra.*

*Un grand merci au centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques et à son tête Monsieur le directeur **BACHARI Khaldoun**, pour l'ouverture de ces portes pour réaliser des caractérisations et analyses.*

Un grand merci au ministère de l'enseignement supérieure et de la recherche scientifique et les responsables du bureau de formation à l'étranger, qui m'a accordé une bourse PNE.

J'exprime aussi mes remerciements à tous ceux qui m'ont aide et m'ont encouragé, de prêt ou de loin pour finir ce travail.

خصص هذا العمل لدراسة مركبات غير عضوية مكونة من نيتروبروسيد الزنك و نيتروبروسيد المنغنيز باستعمال طريقة التحضير قطرة بقطرة. المركبات المتحصل عليها تم معاينتها و تحليلها باستخدام العديد من التقنيات الفيزيوكيميائية نذكر من بينها انكسار الأشعة السينية، المجهر الماسح الإلكتروني، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بالإضافة الى طريقة BET. لأجل تحديد طاقة الفجوة الضوئية و الإنتقال الإلكتروني للمركبات المدروسة قمنا بترسيب هذه الأخيرة على شكل طبقات رقيقة فوق سطح شرائح أكسيد القصدير والأنديوم (ITO). العوامل المؤثرة على عملية ترسيب الطبقات (تركيز المواد الأولية ودرجة حموضة الوسط وكذا وقت الترسيب) تمت دراستها باستخدام طريقة تصميم التجارب يسمى "box-behenken". و لدراسة الخواص التحفيزية للمركبات المحضرة، قمنا باستخدامها كمحفز في عملية التفكيك للمثيل البرتقالي في وسط مائي و تحت ضوء الشمس. عملية التفكيك الضوئي للمثيل البرتقالي تمت تحت تأثير عوامل فيزيوكيميائية نذكر منها كمية المحفز و تركيز الماء الأكسوجيني ودرجة حموضة الوسط، إضافة إلى التركيز الابتدائي للمثيل البرتقالي.

الكلمات المفتاحية: المركبات غير العضوية، نيتروبروسيد الزنك، نيتروبروسيد المنغنيز، الخواص الضوئية، التنشيط التحفيزي.

This work was devoted to the synthesis of inorganic compounds based on zinc nitroprusside and manganese nitroprusside by the drop by drop method. The compounds obtained were characterized by different techniques, namely: DRX, SEM, UV-Vis, FTIR, Raman, and BET. In order to determine their optical gap (E_g), as well as the various electronic transitions involved, the optical study of these compounds was carried out by deposition of zinc nitroprusside and manganese nitroprusside on indium tin oxide (ITO) substrates in the form of thin films. The optimization of different factors governing the deposition process (precursors concentration, medium pH, and deposition time) was studied using a box-behenken experimental design. The catalytic activity of these compounds was studied by the photocatalytic degradation of methyl orange in an aqueous solution under solar irradiation. The photodegradation of methyl orange has been studied under the influence of certain physicochemical parameters such as: catalyst dose, concentration of H_2O_2 , medium pH, and initial concentration of methyl orange.

Keywords: Inorganic compounds; nitroprusside; Zinc, Manganese; Optical properties, Catalytic activity.

Ce travail a été consacré à la synthèse de composés inorganiques à base du Nitroprussiate de zinc et de manganèse par la méthode de goutte à goutte. Les composés obtenus ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : DRX, MEB, UV-Vis, FTIR, Raman, et BET. Afin de déterminer leur gap optique (E_g), ainsi que les différentes transitions électroniques mis en jeu, l'étude optique de ces composés a été faite en déposant le Nitroprussiate de zinc, et le Nitroprussiate du manganèse sur des substrats en oxyde d'indium-étain (ITO) sous forme de couches minces. L'optimisation de différents facteurs gouvernants le processus de déposition (concentration des précurseurs, pH du milieu, et temps de déposition) a été étudiés en utilisant un plan d'expérience de type box-behenken. L'activité catalytique de ces composés a été étudiée par la dégradation photo-catalytique du méthyle orange dans une solution aqueuse sous irradiation solaire. La photodégradation du méthyle orange a été étudié sous l'influence de certain paramètres physico-chimiques tels que : dose du catalyseur, concentration de H_2O_2 , pH du milieu, et concentration initiale du méthyle orange.

Mots clés : Composés inorganiques, Nitroprussiate du Zinc, Nitroprussiate du Manganèse, Propriétés optiques, Activité catalytique.

Tableaux	Titre	Page
Tableau. I.1	Absorbance des composés synthétisés	11
Tableau. I.2	Propriétés physiques et compositions des complexes synthétisés	11
Tableau. III.1	Equations d'oxydation totale de 5 colorants	53
Tableau. IV.1	Composés utilisés dans la synthèse des composés à base du Zn et du Mn	63
Tableau. IV.2	Surface spécifique, volume et diamètre des poses de ZnNP	68
Tableau. IV.3	Surface spécifique, volume et diamètre des poses de MnNP	73
Tableau. V.1	Niveaux des facteurs à étudier	78
Tableau. V.2	Matrice des expériences de déposition à trois facteurs selon le plan 'box behenken'	78
Tableau. V.3	Coefficients des facteurs étudiés pour le modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'	82
Tableau. V.4	Analyse de variance (ANOVA) du modèle polynomial pour l'optimisation des paramètres de dépôt de films minces de nitroprussiate du zinc	83
Tableau. V.5	Coefficients des facteurs étudiés pour le modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'	90
Tableau. V.6	Analyse de variance du modèle polynomial pour l'optimisation des paramètres de dépôt de films minces de nitroprussiate du manganèse	91
Tableau. V.7	Observations inhabituelles (points aberrants) du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'	93
Tableau. VI.1	Propriétés physico-chimiques du méthyle orange	98
Tableau. VI.2	Réactifs utilisés dans cette étude	98
Tableau. VI.3	Caractéristiques physiques de Zn[Fe(CN) ₅ NO], et Zn[Fe(CN) ₅ NO]	99

Figure	Titre	Page
Figure. I.1	Structure du complexe du cobalt	07
Figure. I.2	Structure cristallographique du Bleu de Prusse	08
Figure. I.3	Réaction de formation du complexe Ni(CO) ₄	08
Figure. I.4	Structures chimiques du [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ proposées par (a): C.W. Blomstrad, (b): S.M. Jorgensen,(c): Alfred Werner	09
Figure. I.5	Structure du complexe Fe(C ₄ H ₆)(CO) ₃	09
Figure. I.6	Complexe du tris-(dithiocarbamate) ferrique	09
Figure. I.7	Polymérisation du propylène en présence des catalyseurs de Ziegler-Natta	10
Figure. I.8	Structure de (a) complexe de Cu avec TAAB et (b) complexe du Mn avec bpy	13
Figure. I.9	Spectre de ⁵⁷ Fe Mössbauer pour le complexe 2, T=300°K	14
Figure. I.10	Maille élémentaire de le Hg [Fe(CN) ₅ NO]	15
Figure. I.11	(a) UV-Vis de Hg[Fe(CN) ₅ NO], et inclus l'énergie de gap, (b) Courbe TG sous atmosphère de N ₂ pour Hg [Fe(CN) ₅ NO]. À titre de comparaison, la courbe TG pour Hg ₂ [Fe(CN) ₅ NO].2H ₂ O est incluse	16
Figure. I.12	Courbe analytique por la détermination du sulfite à l'aide de l'électrode de graphite modifiée par NCuNP (KCl 1.0mol L ⁻¹ ; 20mVs ⁻¹ ; 20% (w/w))	16
Figure. I.13	(a) Effet de la température sur le moment magnétique effectif (μ_{eff}) des composés M[Fe(CN) ₅ NO]·xH ₂ O, (b) Isothermes d'adsorption de H ₂ à 75 K et à basse pression de Co[Fe (CN) ₅ NO] (phases cubique et orthorhombique)	18
Figure. I.14	Types de complexes	19
Figure. I.15	Types de ligands ; (a) type L, (b) type X	20
Figure. I.16	Complexes de Cobalt, (a) : Co(bpy) ₃ ⁺² et(b) : Co(phen) ₃ ⁺²	21
Figure. I.17	Mécanisme de coordination d'éthylène diamine avec Cobalt (III)	22
Figure. I.18	Diagramme énergétique sous influence d'un champ octaédrique	23
Figure. I.19	Diagramme énergétique sous influence d'un champ tétraédrique	23
Figure. II.1	Couche mince d'un matériau déposée sur un support solide	30
Figure. II.2	Schéma descriptive de la déposition par pulvérisation cathodique	33
Figure. II.3	Schéma descriptive de pulvérisation magnétron	34
Figure. II.4	Schéma descriptive de la déposition par spin-coating	34
Figure. II.5	Deposition des monocouches de Langmuir Blodgett	35
Figure. II.6	Technique SILAR.	36
Figure. II.7	Dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement	37
Figure. II.8	Schéma d'ablation laser pulsé	37
Figure. II.9	Schéma montre la technique de spray pyrolyse	38
Figure. II.10	Fabrication des premiers miroirs à partir de la réduction du nitrate d'argent en solution par bain chimique (CBD)	39
Figure. III.1	Mécanisme de photodégradation d'un polluant par la photo-catalyse	44
Figure. III.2	Structures des complexes à base du plomb	54

Figure. III.3	Etapes de la synthèse de CaTiO ₃ /g-C ₃ N ₄ /AgBr	55
Figure. IV.1	Spectre DRX de nitroprussiate du zinc	65
Figure. IV.2	Images de microscope électronique à balayage de nitroprussiate du zinc à différents agrandissements	66
Figure. IV.3	Spectres (a) FTIR et (b) Raman de nitroprussiate du zinc	67
Figure. IV.4	Isothermes d'adsorption et de désorption de N ₂ par le nitroprussiate du zinc	69
Figure. IV.5	Spectre DRX de nitroprussiate du manganèse	70
Figure. IV.6	Images de microscope électronique à balayage du nitroprussiate de manganèse à différents agrandissements	71
Figure. IV.7	(a) Spectre FTIR, et (b) Spectre Raman de nitroprussiate du manganèse	72
Figure. IV.8	Isothermes d'adsorption et de désorption de N ₂ par le nitroprussiate du manganèse	73
Figure. V.1:	Etapes de nettoyage des substrats	77
Figure. V. 2	Images du microscope optique du ZnNP déposé sur des substrats en ITO	79
Figure. V.3	Spectre d'absorbance du nitroprussiate de zinc	80
Figure. V.4	Courbe de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, et la Reflectance de nitroprussiate du zinc	81
Figure. V.5	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie photonique de nitroprussiate du zinc	82
Figure. V.6	Courbe de probabilité normale (droite de Henry) du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'	84
Figure. V.7	Histogramme de normalité du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'	85
Figure. V.8	Résidus en fonction de l'ordre de réponses pour le modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'	86
Figure. V.9	Images du microscope optique de MnNP déposé sur des substrats en ITO	87
Figure. V.10	Spectre d'absorbance UV-Vis de nitroprussiate du manganèse	88
Figure. V.11	Courbe de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et la Reflectance de nitroprussiate du manganèse	89
Figure. V.12	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie photonique de nitroprussiate du manganèse.	90
Figure. V.13	Courbe de probabilité normale du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'	92
Figure. V.14	Histogramme de normalité du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'	93
Figure. V.15	Résidus en fonction de l'ordre de réponses du modèle obtenu par le plan expérimental 'box bhenken'	94
Figure. VI.1	Photo-réacteur utilisé pour la dégradation du méthyle orange sous irradiation solaire	99

Figure. VI.2	Spectres d'absorption UV-Vis du méthyle orange en solution aqueuse à différents milieux du pH, [MO]= 10 mg/l	100
Figure. VI.3	Courbe d'étalonnage pour le méthyle orange obtenue par spectrophotométrie UV-Visible : ([Colorant] = 5 - 20 mg/l, pH= 6,6)	101
Figure. VI.4	Spectres d'absorption UV-Vis du méthyle orange (pH 6,6), après photolyse, et après adsorption par le catalyseur	102
Figure. VI.5	Effet de la dose du catalyseur sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : pH=6,6, [H ₂ O ₂]=2,38.10 ⁻¹ mol/l, [MO] ₀ =10mg/l)	103
Figure. VI.6	Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : pH=6,6, C _{cat} =0,5g/l, [MO] ₀ =10mg/l)	104
Figure. VI.7	Effet du pH sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : C _{cat} = 0,5g/l, [H ₂ O ₂]= 1,91.10 ⁻¹ mol/l, [MO] ₀ = 10mg/l)	106
Figure. VI.8	Effet de la concentration initiale [MO] ₀ sur la photodégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : C _{cat} = 0,5g/l, [H ₂ O ₂]= 1,91.10 ⁻¹ mol/l, et pH=2)	107
Figure. IV.9	Effet de la dose du catalyseur sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : pH=6,6, [H ₂ O ₂]= 2,38.10 ⁻¹ mol/l, [MO] ₀ =10mg/l)	108
Figure VI.10	Effet de H ₂ O ₂ sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : pH=6,6, C _{cat} =0,5g/l, [MO] ₀ =10mg/l)	109
Figure.VI.11	Effet du pH sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : C _{cat} = 0,5g/l, [H ₂ O ₂]= 1,91.10 ⁻¹ mol/l, [MO] ₀ = 10mg/l)	110
Figure.VI.12	Effet de la concentration initiale [MO] ₀ sur la photodégradation du MO sous l'irradiation solaire (Conditions : C _{cat} = 0,5g/l, [H ₂ O ₂]= 1,91.10 ⁻¹ mol/l, et pH=2)	111
Figure.VI.13	Mécanisme probable pour la dégradation photocatalytique du méthyle orange en utilisant MNP sous irradiation solaire	112
Figure.An.1	Absorbances de couches minces de ZnNP élaborés à différentes conditions	118
Figure.An.2	Absorbances de couches minces de MnNP élaborés à différentes conditions	118
Figure. An.3	Principe de la caractérisation par un spectrophotomètre UV-Vis	119
Figure. An.4	Principe de l'analyse par un spectrophotomètre infrarouge	120
Figure. An.5	Processus de spectroscopie Raman	120
Figure. An.6	Principe de la caractérisation des couches minces par DRX	122

ALD :	Dépôt de couche atomique.
ANOVA :	Analyse de variance.
BV :	Bande de valence.
BC :	Bande de conduction.
BET :	Brunauer, Emmet et Teller.
BJH :	Barrett-Joyner-Hallender.
bpy :	2,2'-bipyridine.
CVD :	Déposition chimique en phase vapeur.
CBD :	Déposition par bain chimique.
CPE :	Electrode en pâte de carbone.
CCE :	Electrode en carbone céramique.
C_{cat} :	Dose du catalyseur.
CoNP :	Nitroprussiate du cobalt.
CuNP :	Nitroprussiate du cuivre.
DRX :	Diffraction des rayons X.
DbD :	Méthode de goutte à goutte
Eg :	Energie de gap.
FTIR :	Infrarouge à transformée de fourrier.
HOMO:	Orbitale moléculaire occupée la plus haute énergie.
ITO :	Oxyde d'indium étain.
LUMO:	Orbitale moléculaire vacante la plus basse énergie.
L :	Ligand.
LB	Langmuir–Blodgett
MEB :	Microscopie électronique à balayage.
M :	Métal.
MnNP :	Nitroprussiate du manganèse.
MO :	Méthyle orange.
n-CoNP :	Nanoparticules de nitroprussiate de cobalt.
NCuNP :	Nanoparticules de pentacyanonitrosyle de cuivre.
NiNP :	Nitroprussiate du nickel.
NP :	Nitroprussiate.
OMS :	Organisation mondiale de la santé.
PbNP :	Nitroprussiate du plomb.
PCNF :	Pentacyanonitrosylferrate.
phen :	Phénanthrène.
PPh :	Triphénylphosphine
ppm :	Partie par million.
RhB :	Rhodamine B.
RSM :	Méthode de surface de réponse.
ROS :	Agents oxydants/réducteurs.
SILAR:	Adsorption et réaction successives de couches ioniques.
TAAB :	Tetrabenzo[b,f,j,n][1,5,9,13]tetraaza-cyclohexadecine.
UV.Vis:	Ultraviolet-Visible.
ZnNP :	Nitroprussiate du zinc.

Symboles

A :	Absorbance.
h :	Constante de planck.
T :	Transmittance.
α :	Coefficient d'absorption.
ε :	Coefficient d'absorption molaire.
λ :	Longueur d'onde.
ν :	Fréquence.
ρ_m :	Densité calculée.
ρ_{ex} :	Densité expérimentale.

Sommaire

Introduction générale	1
Partie théorique	
Chapitre. I : Complexes des métaux de transition	
I.1. Les complexes	7
I.1.2. Types de complexes	19
I.1.3. Ligands	20
I.2. Complexes de métaux de transition	20
I.3. Principales théories de la complexation	21
I.3.1. Théorie de la liaison de valence	21
I.3.2. Théorie des orbitales moléculaires	22
I.3.3. Théorie du champ cristallin	22
I.4. Nitroprussiate de métaux	23
Références	25
Chapitre. II : Couches minces	
II.1. Introduction	30
II.2. Couches minces	30
II.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces	31
II.4. Techniques de déposition	32
II.4.1. Pulvérisation cathodique	32
II.4.2. Pulvérisation magnétron	33
II.4.3. Spin-coating	34
II.4.4. Technique de Langmuir–Blodgett (LB)	34
II.4.5. Méthode de déposition SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)	35
II.4. 6. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	36
II.4. 7. Ablation laser pulsé	37
II.4. 8. Spray pyrolyse	38
II.4. 9. Méthode de déposition par bain chimique (CBD)	38
II.5. Plan expérimental	40
Références	
Chapitre. III : Activité photocatalytique	
III.1. Photocatalyse	45
III.2. Photocatalyse hétérogène	46
III.3. Facteurs affectant la photocatalyse	47
III.3.1. Dose du photocatalyseur	48
III.3.2. Concentration du réactif (colorant)	48
III.3.3. Effet du pH	49
III.3.4. Effet de l'intensité de la lumière	49
III.3.5. Effet de la température	50
III.3.6. Effet de la surface spécifique	50
III.4. Application de la photocatalyse	51
III.4.1. Traitement des eaux	51
III.5. Etudes intérieures sur la dégradation photocatalytique	54
Références	

Partie expérimentale

Chapitre. IV : Complexes à base du zinc et du manganèse, synthèse et caractérisation

IV.1. Introduction	65
IV.2. Réactifs	65
IV.3. Protocole expérimental	65
IV.3.1. Préparation des solutions	65
IV.3.2. Synthèse des complexes	65
IV.4. Techniques de caractérisation	66
IV.5. Résultats et discussion	66
IV.5.1. Caractérisation du complexe de nitroprussiate du zinc	66
IV.5.1.1. Structure et cristallinité	66
IV.5.1.2. Morphologie de nitroprussiate du zinc	67
IV.5.1.3. Spectroscopie FTIR et Raman	68
IV.5.1.4. Caractérisation B.E.T	70
IV.5.2. Caractérisation du complexe de nitroprussiate du manganèse	71
IV.5.2.1. Structure et cristallinité	71
IV.5.2.2. Morphologie de nitroprussiate du manganèse	72
IV.5.2.3. Spectroscopie FTIR et Raman	73
IV.5.2.4. Caractérisation B.E.T	75
Références	

Chapitre. V : Etude des propriétés optiques

V.1. Introduction	78
V.2. Préparation et nettoyage du substrat	78
V.3. Activation de la surface du substrat	79
V.4. Dépôt par bain chimique	79
V.5. Influence des paramètres physico-chimique sur la déposition	80
V.6. Résultats et discussion	81
V.6.1. Dépôt de nitroprussiate du zinc	81
V.6.1.1. Transitions électroniques	82
V.6.1.2. Détermination de l'énergie de gap de nitroprussiate du zinc	82
V.6.1.3. Etude statistique	84
V.6.2. Dépôt de nitroprussiate du manganèse	89
V.6.2.1. Transitions électroniques	90
V.6.2.2. Détermination de l'énergie de gap denitroprussiate du manganèse	90
V.6.2.3. Etude statistique	92
V.7. Conclusion	96
Références	

Chapitre.VI : Photodégradation du méthyle orange par nitroprussiate du zinc et nitroprussiate du manganèse

VI.1. Méthodes et matériels	100
VI.1.1. Produits chimiques	100
VI.1.1.1. Colorant	100
VI.1.1.2. Réactifs	100

VI.1.1.3. Photocatalyseurs utilisés	100
VI.1.2. Dispositif expérimental	101
VI.1.3. Appareillages	101
VI.1.3.1. Spectrophotomètre UV-visible	101
VI.1.3.2. pH mètre	102
VI.2. Techniques expérimentales	102
VI.2.1. Etude spectrale du méthyle orange	102
VI.2.2. Préparation des solutions et courbe d'étalonnage	103
VI.3. Etude de la dégradation photocatalytique du méthyle orange	103
VI.3.1. Résultats et discussion	104
VI.3.1.1. Photodégradation du méthyle orange par le nitroprussiate du Zinc	105
a. Effet de la dose du catalyseur	105
b. Effet de la concentration initiale de $[H_2O_2]$	106
c. Effet du pH initial de la solution	107
d. Effet de la concentration initiale du $[MO]_0$	109
VI.3.1.2. Photodégradation du MO par le nitroprussiate du manganèse (MnNP)	110
a. Effet de la dose du catalyseur	110
b. Effet de la concentration initiale de $[H_2O_2]$	111
c. Effet du pH initial de la solution	112
d. Effet de la concentration initiale du méthyle orange $[MO]_0$	113
VI.4. Mécanisme proposé de la dégradation photocatalytique du MO	114
VI.5. Conclusion	115
Références	
Conclusion générale	118
Annexe	120
Publication	125

Introduction générale

Ces dernières années, l'idée de synthétiser des nanomatériaux a stimulé de plus en plus l'activité scientifique des laboratoires et des unités de recherche à l'échelle mondiale. Cette attention trouve son origine par la diversité des propriétés physico-chimiques de tels matériaux à savoir; les propriétés optiques, électriques, magnétiques, catalytiques et/ou biologiques ^[1-2].

Les nitroprussiates de métaux (MNP; M= Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb, etc.) ont récemment reçu une grande attention de la part de la communauté scientifique notamment comme capteurs électrochimiques, en raison de leur polyvalences et de leurs activités électrocatalytique ^[3, 4]. Ces complexes sont préparés sous forme de films minces à la surface de diverses électrodes en utilisant différentes techniques. Ces électrodes ont été utilisées avec succès pour la quantification d'une large gamme d'analytes: acide ascorbique, hydrazine, L-cystéine, peroxyde d'hydrogène, sulfures,...etc ^[5-10]. Les MNPs ont été aussi préparés, et ont montré des propriétés fonctionnelles supérieures et avantageuses pour une large éventail d'applications technologiques, notamment la catalyse, optique, microélectronique, physique, ingénierie ...etc ^[11-14].

Une des stratégies, les plus prometteuses est basées sur la conception de matériaux moléculaires hybrides sous forme de couches minces, sensibles au changement des paramètres physiques tels que la lumière, la pression, et la température ^[15-18]. De nombreux auteurs ont abordé l'étude de la déposition des complexes des métaux de transitions (Ni(II), Co(II), Co(III), Cu(II), Zn(II)) sur des substrats solides (verre, quartz, silice et ITO) ^[16-22].

L'élaboration des couches minces peut être réalisée par plusieurs techniques tels que : Pulvérisation cathodique ^[23], Pulvérisation magnétron ^[24, 25], Technique de Langmuir-Blodgett ^[26, 27], SILAR ^[28, 29], CVD ^[30, 31], CBD ^[32, 33].

Dans notre travail, les complexes de nitroprussiate de Zinc et du Manganèse ont été synthétisés par une simple méthode de précipitation, goutte à goutte. Les composés synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques tels que ; DRX, MEB, FTIR, et Raman. Par ailleurs, des couches minces de ces composés ont été élaborées par bain chimique, afin d'étudier les propriétés optiques de ces composés. Un tel choix trouve son explication par la simplicité, et le faible coût de la technique utilisée. Cette dernière est une méthode chimique non destructive, douce, manipulation facile, et efficace. Ainsi nous avons pu élaborer des couches minces, homogènes, cristallines, et avec une épaisseur contrôlée.

La méthode de surface de réponse, utilisant le plan expérimental box-behenken, est largement utilisée en chimométrie ^[34] et dans les applications de déposition des couches minces. La principale motivation pour créer un modèle de surfaces de réponses, est de pouvoir prédire la sortie d'un système correspondant à un ensemble donné de conditions, ou de déterminer les conditions nécessaires qui donneraient une réponse souhaitée. L'obtention d'un modèle de surface de réponse comporte trois étapes. En premier lieu, une série d'expériences doit être conçue et réalisée de manière à recueillir des mesures adéquates et fiables de la réponse d'intérêt. Un modèle mathématique est ajusté aux données par une analyse de régression (généralement la méthode des moindres carrés). Enfin, le modèle empirique est soumis à une analyse d'erreur et à des tests statistiques pour vérifier sa validité. Il est à noter que si les modèles créés de cette manière sont de purs ajustements empiriques aux données expérimentales, la forme spécifique du modèle résultant peut, dans certains cas, être liée aux phénomènes physiques reliant les entrées aux sorties du processus ^[34, 35]. La méthode de surface de réponse a été choisie pour étudier l'influence des paramètres physico-chimiques à savoir : la concentration des précurseurs, pH du milieu, et le temps de déposition. L'énergie de gap est la réponse choisie dans cette étude.

L'étude de l'activité catalytique des complexes a été évaluée par la photodégradation du méthyle orange comme polluant modèle.

La photocatalyse présente un intérêt particulier. Elle a des applications très variées, l'une de ces applications est le traitement des eaux usées ^[36]. On distingue deux types de photocatalyse; hétérogène et homogène. La photocatalyse hétérogène pourrait être une technique potentielle de dégradation de composés organiques car elle permet la minéralisation des molécules organiques en CO₂ et H₂O, et évite la pollution secondaire. Dans ce processus, les propriétés photocatalytiques des matériaux jouent un rôle important. Ainsi, de nombreux photocatalyseurs ont été développés pour atteindre cet objectif ^[37]. Les caractéristiques structurales et morphologiques des matières photoactives se sont avérées déterminantes dans la dégradation des polluants modernes ^[38, 39].

La photocatalyse implique généralement le processus de photosensibilisation, où une réaction photochimique se produit en raison de l'absorption d'énergie photonique par une espèce appelée photosensibilisateur (catalyseur) ^[40], qui, dans la plupart des cas, se réfère à un semi-conducteur.

Le présent manuscrit se subdivise en trois parties :

- ❖ La première partie comporte trois chapitres :
 - ✓ Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur les complexes de métaux de transition, leurs propriétés et leurs différents domaines d'applications.
 - ✓ Le second chapitre est une étude bibliographique consacrée aux couches minces, englobant la définition, intérêt des couches minces ainsi les différentes méthodes de leurs préparations.
 - ✓ Le troisième chapitre aborde la photocatalyse : catalyse hétérogène, et son application dans la dégradation des colorants organiques.
- ❖ La seconde comporte trois chapitres :
 - ✓ Le premier est relatif au protocole opératoire adopté pour la synthèse des composés étudiés, ainsi que leurs caractérisations.
 - ✓ Le deuxième chapitre englobe l'élaboration des couches minces. Différentes techniques sont décrites notamment, celles relatives au nettoyage des substrats, et la méthode de déposition utilisée (CBD). Par ailleurs, cette même partie renferme l'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimique sur la déposition des complexes élaborés; ainsi que l'étude des propriétés optiques des couches déposées.
 - ✓ Le dernier chapitre rassemble les études de l'activité photocatalytique des composés synthétisés dans la dégradation du méthyle orange sous irradiation solaire,
 - ✓ Enfin, nous concluons notre travail en rappelant les différentes contributions que nous avons apportées au sujet et essayerons de dégager de nouvelles perspectives de recherches.
- ❖ La dernière partie est constituée d'une annexe rassemblant les différentes techniques d'analyses utilisées au cours de notre étude.

Références

- [1] D. A. Mazon-Montijo, Iron Pyrite Thin Films via Thermal Treatment of Chemically Deposited Precursor Films, *Journal of Solid State Science and Technology* 2 (2013) 465-470.
- [2] X. Zhou, Lin Ma, MnO₂/ZnO porous film: Electrochemical synthesis and enhanced super capacitor performances, *Thin Solid Films*, 597 (2015) 44-49.
- [3] L. L. Paim, N. R. Stradiotto, L. L. Paim, N. R. Stradiotto, Electrooxidation of sulfide by cobalt pentacyanonitrosylferrate film on glassy carbon electrode by cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4144-4147.
- [4] H. Razmi, H. Heidari, Nafion/lead nitroprusside nanoparticles modified carbon ceramic electrode as a novel amperometric sensor for L-cysteine, *Analytical Biochemistry* 388 (2009) 15–22.
- [5] H. Razmi, E. Habibi, Nanomolar detection of hydrogen peroxide at a new polynuclear cluster of tin pentacyanonitrosylferrate nanoparticle-modified carbon ceramic electrode, *Analytical biochemistry* 392 (2009) 126-132.
- [6] H. Razmi, M. Hossaini, B. Habibi, Electrochemical behavior of iodide at a nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode prepared by an electroless procedure, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574 (2005) 207-216.
- [7] H. Razmi, K. Heidari, Preparation and electrochemistry of cadmium pentacyanonitrosylferrate film modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4048-4056.
- [8] M. H. Pournaghi-Azar, H. Nahalparvari, Preparation and characterization of electrochemical and electrocatalytic behavior of a zinc pentacyanonitrosylferrate film-modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 583 (2005) 307-317.
- [9] A. Salimi, K. Abdi, G.R. Khayatiyan, Preparation and electrocatalytic oxidation properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step sol–gel technique: improvement of the catalytic activity, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 413-422.
- [10] M.H. Pournaghi-Azar, M. Hydarpour, H. Dastango, Voltammetric and amperometric determination of sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosylferrate film: Application to the analysis of some real samples, *Analytical chimica Acta* 497 (2003) 133-141.
- [11] S. Devaramani, P. Malingappa, Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nanoparticles: application to sulfite sensing in food and water samples, *Electrochimica Acta* 85 (2012), 579–587.
- [12] M. Najai, M. A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples, *Food Chemistry* 158 (2014) 125–131.

- [13] M. Elyasi, M. A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, High sensitive voltammetric sensor based on Pt/CNTs nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode for determination of Sudan I in food samples, *Food Chemistry* 141 (2013) 4311–4317.
- [14] M. Bijad, H. Karimi-Maleh, M. A. Khalilzadeh, Application of ZnO/CNTs nanocomposite ionic liquid paste electrode as a sensitive voltammetric sensor for determination of ascorbic acid in food samples, *Food Analytical Methods*, 6 (2013) 1639–1647.
- [15] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, John Wiley-VCH & Sons (2007).
- [16] G. B. Kauffman, *Comprehensive Coordination Chemistry*; Oxford 1 (1987).
- [17] A. Kraft, G. Gmb H, on the discovery and history of prussian blue, *Bulletin for the History of Chemistry* 2 (2008) 61-67.
- [18] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, The crystal structure of Prussian blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry* 16 (1977) 2704-2710.
- [19] E. Frankland, On a New Series of Organic Bodies Containing Metals, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 142 (1852) 417-444.
- [20] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, L-Action of carbon monoxide on nickel, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 57(1890) 749-753.
- [21] L. Mond, C. Langer, On iron carbonyls, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 59 (1891) 1090-1093
- [22] F. Mathey, *Chimie moléculaire des éléments de transition*, Ellipses, Paris (1991).
- [23] G. Atak, Ü. B. Pehlivan, J. Montero, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, Electrochromic tungsten oxide films prepared by sputtering: Optimizing cycling durability by judicious choice of deposition parameters, *Electrochimica Acta* (2020) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137233>.
- [24] J. Musil, J. Vlcek, P. Baroch, *Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, Elsevier (2006).
- [25] A. I. Kuzmichev, *Magnetron sputtering systems*, Avers (2008).
- [26] W. Xiao, G. Han, Z. Chen, Ratiometric Fluorescent Sensing of Copper Ion Based on a Pyrene Schiff Base Langmuir-Blodgett Film, *Sensor Letters* 13 (2015) 501-505.
- [27] A. Barraud, A. Ruaudel, M. Vandevyver, Procédé de fabrication d'un film mince comportant au moins une couche monomoléculaire de molécules non amphiphyles. Brevet français 84 (1984) 07213.
- [28] H. Cavusoglu, R. Aydin, Complexing agent triethanolamine mediated synthesis of nanocrystalline CuO thin films at room temperature via SILAR technique, *Superlattices and Microstructures* 128 (2019) 37–47.
- [29] M. A. Desai, V. Sharma, M. Prasad, S. Jadkar, G. D. Saratale, S. D. Sartale, Seed-layer-free deposition of well-oriented ZnO nanorods thin films by SILAR and their

- photoelectrochemical studies, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 5783-5792.
- [30] P. R. Jubu, F. K. Yam, K. T. Low, Feasibility study on synthesis of gallium oxide nanostructures on glass substrate by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 710 (2020) 138257.
- [31] N. C. Ou, X. Su, D. C. Bock, L. M. Elwee-White, Precursors for chemical vapor deposition of tungsten oxide and molybdenum oxide, *Coordination Chemistry Reviews* 421 (2020) 213459.
- [32] C. Ulutas, O. Erken, M. Gunes, C. Gumus, The effects of substrate on the physical properties of gamma-MnS thin films deposited by chemical bath deposition, *Physica B* 588 (2020) 412175.
- [33] J. H. Yu, S. H. Nam, Y. E. Gila, J. H. Boo, The effect of ammonia concentration on the microstructure and electrochemical properties of NiO nanoflakes array prepared by chemical bath deposition, *Applied Surface Science* 532 (2020) 147441.
- [34] E. Yücel, Y. Yücel, B. Beleli, Optimization of synthesis conditions of PbS thin films grown by chemical bath deposition using response surface methodology, *Journal of Alloys and Compounds* 642 (2015) 63–69.
- [35] E. Yücel, Y. Yücel, B. Beleli, Process optimization of deposition conditions of PbS thin films grown by a successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method using response surface methodology, *Journal of Crystal Growth* 422 (2015) 1–7.
- [36] A. Supsakulchai, G. H. Ma, M. Nagai, S. Omi, Performance of titanium dioxide microcapsules as a photo-oxidation catalyst for decolourization of methylene blue, *Journal of Microencapsulation* 20 (2003) 19-33.
- [37] R. Sasikala, K. Karthikeyan, D. Easwaramoorthy, I. Mohammed Bilal, S. Kutti Rani, Photocatalytic degradation of trypan blue and methyl orange azo dyes by cerium loaded CuO nanoparticles, *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management* 6 (2016) 45–53.
- [38] B. Subash, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, M. Shanthi, ZnS–Ag–ZnO as an excellent UV-light-active photocatalyst for the degradation of AV 7, AB 1, RR 120, and RY 84 dyes: synthesis, characterization, and catalytic applications, *Industrial & Engineering Chemistry. Research* 53 (2014) 12953–12963.
- [39] R. Georgekutty, M.K. Seery, S. C. A. Pillai, Highly efficient Ag–ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 13563–13570.
- [40] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 108 (1997) 1–35.

Partie théorique

Chapitre I

**Complexes des métaux de
transition**

I.1. Les complexes

Dès 1798, Tassaert observa que les solutions ammoniacales de chlorure de cobalt trivalent, laissent déposer au bout de quelques heures, des cristaux orangés $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, renfermant six molécules d'ammoniac pour une molécule de chlorure de cobalt trivalent ; l'ammoniac est si fortement lié qu'il est possible de chauffer ce composé jusqu'à 180°C ; sans en perdre les molécules d'eau. Ce complexe est de formule $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, chlorure d'hexa-ammine cobalt (III). Il a fallu attendre un siècle pour comprendre les curieuses propriétés de telles combinaisons minérales d'ordre supérieur, résultant de l'association de coordinats en nombre supérieur à celui fixé par la valence primaire de l'ion métallique ^[1]. Sophus Jorgensen a synthétisé des conjugués métalliques pour la première fois au milieu des années 1870.

En 1893, la percée majeure dans ce domaine s'est produite lorsque Alfred Werner a étudié une série de composés, qui contenaient du cobalt, du chlore et de l'ammoniac ^[2]. En effet, la théorie de la coordination fut proposée en 1893 par Alfred Werner (prix Nobel de chimie en 1913), ses travaux permirent de développer rapidement l'aspect structural conduisant à l'étude de nombreux cas d'isomérisation et de complexes minéraux doués d'activités optiques. Ces résultats ont été obtenus bien avant l'énoncé de la théorie électronique des atomes, d'autres concepts vinrent ensuite expliquer la liaison de coordination. Ces approches successives (théorie des liaisons de valence, théorie du champ cristallin, théorie des orbitales moléculaires), ont permis aujourd'hui d'aboutir à la notion du champ des coordinats ; qui permet d'interpréter de manière satisfaisante la plupart des propriétés magnétiques, spectroscopiques, structurales et thermodynamiques des complexes ^[1].

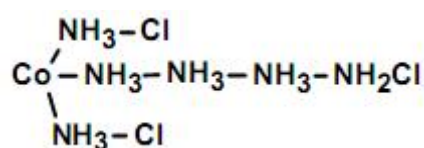


Figure. I.1: Structure du complexe du cobalt.

Dans la littérature, beaucoup de recherches ont été entreprises sur les complexes, notamment les complexes de métaux de transition ; synthèse, caractérisation, activité catalytique, électrodes...etc. Dans ce qui suit, nous citons les premières découvertes de complexes, ainsi que les travaux réalisés sur la synthèse et l'utilisation des composés de coordination.

L'histoire de la chimie de coordination a débuté grâce à de la découverte accidentelle du complexe de Bleu de Prusse par le chimiste allemand, J.J. Diesbach en 1706 ^[3]. Cette famille de complexes a été très utilisée au 18^{ème} siècle comme pigments dans l'industrie des peintures. En raison des difficultés de synthèse de ses cristaux, sa composition chimique « Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O » et sa structure cristallographique n'ont été élucidées qu'en 1977, par H.J. Buser ^[4], (**Figure. I.2**).

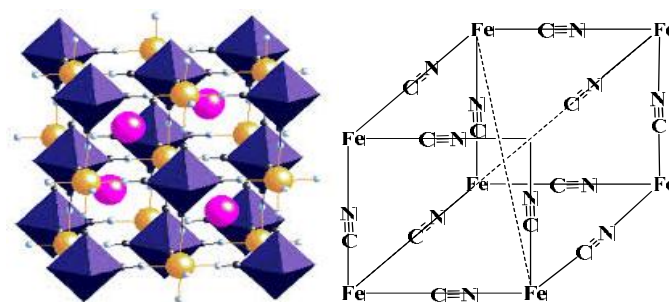


Figure. I.2: Structure cristallographique du Bleu de Prusse (H.J. Buser, 1977 ^[4]).

En 1827, le pharmacien danois W.C. Zeise a découvert le premier complexe de platine K[PtCl₃C₂H₄], E. Frankland synthétisa plusieurs complexes métal-alkyle très sensibles à l'air : ZnEt₂ (1849), HgMe₂ (1852), SnEt₄ et BMe₃ (1860), les dérivés du mercure et du zinc étant utilisés pour la synthèse de nombreux autres composés organométalliques ^[5, 6]. En 1888, L. Mond et C. Langer ^[7, 8], ont réussi à isoler le complexe du nickel-tétracarbonyle, suivant la réaction (**Figure. I.3**) :

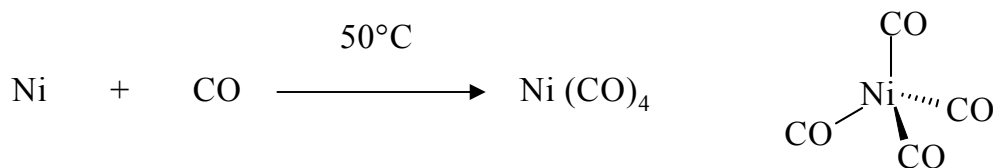


Figure. I.3: Réaction de formation du complexe Ni(CO)₄ (L. Mond, 1888 ^[8]).

En 1893, le chimiste suisse Alfred Werner créa les bases réelles de cette science, il développa les idées modernes de la chimie inorganique par l'explication des notions de valence primaire, et de valence secondaire. Pendant les vingt années suivantes, Werner proposa que l'ion métallique Co⁺³ soit entouré de six ligands dans un complexe octaédrique (**Figure. I.4**). Ceci va à l'encontre des idées proposées par les ténors de l'époque, en particulier C.W Blomstrad et S. M. Jorgensen, selon lesquels les ligands sont alignés en chaîne et seuls les bouts de chaînes devaient être liés au métal central ^[9].

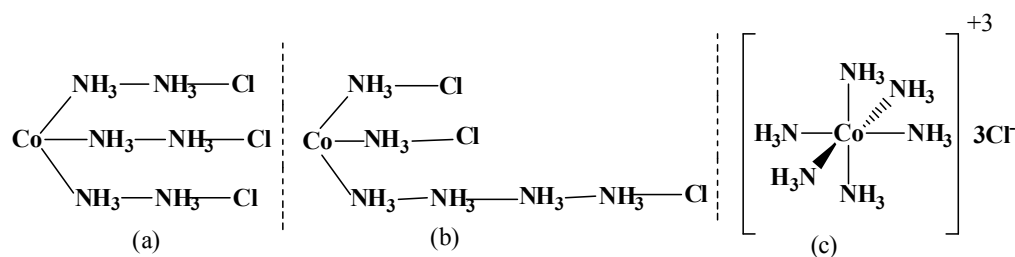


Figure. I. 4: Structures chimique du $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ proposées par (a): C.W. Blomstrad, (b):S.M. Jorgensen ,(c): Alfred Werner.

Après la découverte des complexes d'alcènes en 1827, puis d'arènes en 1919, c'est en 1930 que fut découvert par l'Allemand H. Reihlen, le complexe $\text{Fe}(\text{butadiène})\text{-(tricarbyonyle)}$ ($\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$), ce fut le premier complexe connu d'un diène avec un métal de transition (**Figure. I.5**)^[10].

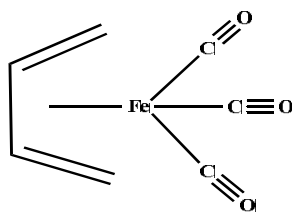


Figure. I.5: Structure du complexe de $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3]$.

Au début du 20^{ème} siècle, M. Delépine^[11] synthétisa plusieurs complexes de $\text{Fe}(\text{III})$, ce qui donna lieu à plusieurs publications de L. Cambi et al. Entre 1931 et 1937^[12, 13]. Ces travaux incluait l'étude des propriétés magnétiques des complexes à base de ligands dérivés de dithio-carbamates. L'étude détaillée des propriétés magnétiques des complexes de tris-(dithiocarbamate)-ferriques (**Figure. I.6**) a été menée par A. H. White vingt ans plus tard^[14].

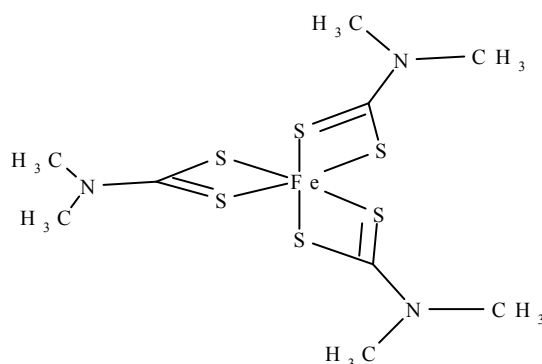


Figure. I.6: Complexe du tris-(dithiocarbamate) ferrique (A. H. White, 1964^[14])

En 1951, Henry Taube^[15] classa les complexes inorganiques en inertes et labiles vis-à-vis des réactions de substitutions des ligands.

En 1955, l'initiation de la polymérisation des oléfines par des dérivés solubles de titane et d'aluminium fut découverte ^[16]. La polymérisation stéréospécifique (iso- et syndio-tactique) du propylène, est attribuée à l'effet de surface de l'initiateur hétérogène (**Figure. I.7**).

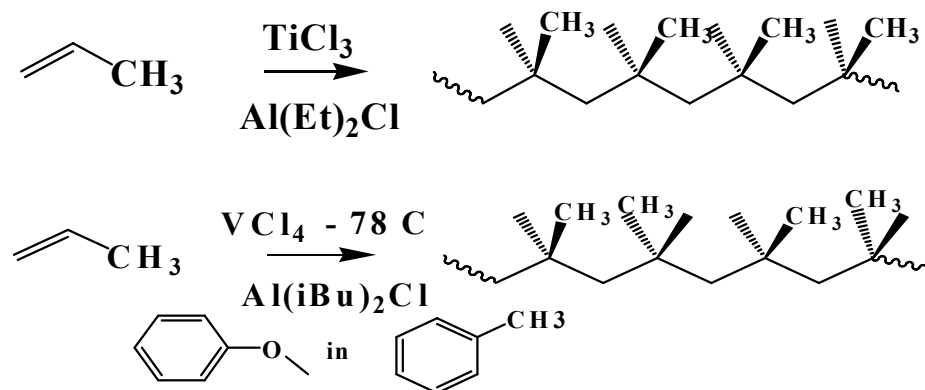


Figure. I.7: Polymérisation du propylène en présence des catalyseurs de Ziegler-Natta ^[16].

En 1962, Vaska publia le complexe $[\text{IrCoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, qui fixe réversiblement l'oxygène et peut subir une grande variété d'additions oxydantes. L'année 1964 a été marquée par la synthèse du premier complexe métal-carbène de Fischer, et la découverte de la métathèse des oléfines par Banks ^[17]. Une année après, Wilkinson proposa un catalyseur d'hydrogénation $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, efficace à basse température ambiante et à basse pression ^[18].

En 1967, Mohd et Naseer ont synthétisé des complexes de métaux de transition : $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}$ et Ti . Ils ont fait des analyses au moyen de titrages électrométriques et thermométriques ^[19].

En 1969, Jayers et Waggoner ont synthétisé une série de onze composés de nitroprussiate de métaux. La synthèse de ces composés se fait en mélangeant les deux solutions du nitroprussiate de sodium et la solution du sel du métal désiré et les mettre sous agitation mécanique. Le matériau précipité a été éliminé par filtration, lavé successivement avec des portions d'eau distillée, d'éthanol à 95% et d'éther, et séché à l'air. Des caractérisations ont été faites par la diffraction aux rayons X, infrarouge et spectrophotométrie UV-Visible, afin d'étudier les propriétés de ces composés (**Tableau. I.1**) ^[20].

Tableau. I.1: Longueurs d'onde d'absorption d'une matrice de nitroprussiate de métaux.

Composés	Longueurs d'onde d'absorption maximale
Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO].2H ₂ O	230
Cu ₂ [Fe(CN) ₅ NO].H ₂ O	255
Ag ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	Absorption progressive dans le domaine UV
Hg ₂ [Fe(CN) ₅ NO].2H ₂ O	248
Mn[Fe(CN) ₅ NO]	318
Co[Fe(CN) ₅ NO].5½H ₂ O	Absorption progressive dans le domaine UV
Ni[Fe(CN) ₅ NO]	217
Cu[Fe(CN) ₅ NO].H ₂ O	233
Zn[Fe(CN) ₅ NO].5H ₂ O	260
Cd[Fe(CN) ₅ NO]	Absorption progressive dans le domaine UV
Ti[Fe(CN) ₅ NO] ₂ .5H ₂ O	220

En 1976, Un travail similaire a été fait par Gentil et al. Ils ont synthétisé les composés suivants : Mn[Fe(CN)₅NO].2H₂O, Fe[Fe(CN)₅NO].4H₂O, Co[Fe(CN)₅NO].6H₂O, Ni[Fe(CN)₅NO].4H₂O, Cu[Fe(CN)₅NO].2H₂O, Zn[Fe(CN)₅NO].3H₂O, et Cd[Fe(CN)₅NO].2H₂O. Ces composés ont été analysés (**Tableau. I.2**) et caractérisés par différentes techniques à savoir ; spectrophotométrie infrarouge, diffraction aux rayons X, spectrophotométrie UV-Vis. Les résultats montrent que les structures de ces composés sont orthorhombique et tétragonale ^[21].

Tableau. I.2: Propriétés physico-chimiques des complexes de nitroprussiate de métaux.

Composés	Couleur	Composition (%)		Densité	
		Cal	Exp	Cal	Exp
Mn[Fe(CN) ₅ NO].2H ₂ O	Rose pale	Fe=18.21	Fe=18.46	1,73	1,75
		Mn =17.92	Mn =17.52		
		H ₂ O =11.79	H ₂ O =12.02		
Fe[Fe(CN) ₅ NO].4H ₂ O	Marron	Fe=32.48	Fe=32.64	1.98	1,99
		H ₂ O =20.92	H ₂ O =20.25		
Co[Fe(CN) ₅ NO].6H ₂ O	Rose	Fe=14.58	Fe=14.69	2,25	2,18
		Co =15.28	Co=15.46		
		H ₂ O =28.20	H ₂ O =27.51		
Ni[Fe(CN) ₅ NO].4H ₂ O	Grise	Fe=16.15	Fe=15.52	2,11	2,06
		Ni=16.90	Ni=16.03		
		H ₂ O =20.97	H ₂ O =21.15		
Cu[Fe(CN) ₅ NO].2H ₂ O	Bleu pale	Fe=17.70	Fe=17.40	1,90	1,92
		Cu =20.05	Cu=19.83		
		H ₂ O =11.40	H ₂ O =11.65		
Zn(Fe(CN) ₅ NO].3H ₂ O	Rose pale	Fe=16.65	Fe=16.82	2,01	1,98
		Zn=19.50	Zn=19.57		
		H ₂ O =16.11	H ₂ O =15.94		
Cd[Fe(CN) ₅ NO].2H ₂ O	Rose pale	Fe=15.37	Fe=15.26	2,66	2,72
		Cd =30.87	Cd =29.95		
		H ₂ O =9.89	H ₂ O =10.07		

En 1986, Kamisaki et al. ont utilisé le nitroprussiate de sodium comme activateur de la guanylatecyclase soluble, pour des études biologique ^[22].

En 1989, La méthode du «tube à diffusion lente» a été utilisée par Mullica et al, afin de synthétiser le complexe du nitroprussiate du zinc. Les tubes de diffusion ont été stockés dans l'obscurité pendant quatre à six mois, après cette période des cristaux sont apparus. Les cristaux ont été lavés avec l'eau distillée et laissés sécher à l'air. Le composé a été caractérisé par des techniques à savoir : diffraction à rayons X monocristallins, spectrométrie infrarouge, fluorescence à rayons x et gravimétrie thermique. Les résultats ont révélés que ce composé cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique, sur un réseau hexagonal, $a = 19,305$ et $c = 17,627 \text{ \AA}$, $Z = 18$, $\rho_m = 1,76 \text{ mg.m}^{-3}$ et $\rho_{ex} = 1,762 \text{ mg.m}^{-3}$. L'atome de fer est coordonné à cinq ligands cyanure et un groupe nitrosyle, tandis que l'atome de zinc est coordonné à cinq ligands cyanure et une molécule d'eau. Le pont Fe-C-N-Zn relie les atomes métalliques. Deux molécules d'eau non coordonnées, dont l'une est désordonnée occupent des canaux dans le cristal ^[23].

En 1990, le même auteur a étudié la structure cristalline de nitroprussiate du manganèse et nitroprussiate du cadmium. Les structures cristallines ont été résolues à partir de données de diffraction des rayons X monocristallines en trois dimensions utilisant le software 'MULTAN', révélant ainsi les emplacements initiaux des centres de métaux de transition. Ces cyanures polynucléaires cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$, avec quatre unités de formule par cellule. Les constantes de réseau sont : $a = 7,302$, $b = 14,783$, $c = 10,751 \text{ \AA}$, $\rho_m = 1,86 \text{ g.m}^{-3}$, $\rho_{ex} = 1,864 \text{ g.m}^{-3}$, pour le nitroprussiate du manganèse, et $a = 7,425$, $b = 14,963$, $c = 10,848 \text{ \AA}$, $\rho_m = 2,09 \text{ g.m}^{-3}$, $\rho_{ex} = 2,106 \text{ g.m}^{-3}$, pour le nitroprussiate du cadmium ^[24].

En 1996, Reguera et al. ont étudié la structure de composés de nitroprussiate de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} , en état vieillis et fraîchement précipités. Ils ont découvert que la structure de ces composés change en état vieillis ^[25].

En 2000, Carapuca et al. ont utilisé la voltamétrie cyclique afin d'étudier les propriétés électrochimiques d'ion nitroprussiate en présence du Cu^{2+} , ce dernier est réduit par le nitroprussiate pour former deux espèces de nitroprussiate réduites en Cu (I) à environ 0,050 V (pH 7,6). Ces espèces sont encore réduites à environ -0,60 V. Les deux espèces formées sont $[Cu^I Fe(CN)_4 NO]^-$ qui prédomine dans une solution acide, et $[Cu^I Fe(CN)_5 NO]^{2-}$ qui prédomine dans une solution alcaline ^[26].

En 2001, Gomez et al. ont refait la même étude que Reguera. Ils ont étudié la structure de deux composés ; nitroprussiate du zinc et du cadmium. La caractérisation structurale se fait par DRX en utilisant la méthode Rietveld qui montre que les structures de ces deux complexes sont orthorhombiques dihydratés avec quatre molécules dans la maille élémentaire. La structure devient polycristalline après la perte des molécules d'eau^[27].

En 2003, une méthode de modification d'une surface d'électrode vitreuse en carbone au moyen d'un film mince de pentacyanonitrosylferrate de cobalt (CoPCNF) à l'aide d'une procédure électrochimique décrit et expliquée par Naghi-Azar et R. Sabzi. L'effet de présence de différents cations de métaux alcalins et de certains anions dans l'électrolyte de support sur le comportement électrochimique de l'électrode modifiée a été étudié par la voltamétrie cyclique. La capacité electrocatalytique de l'électrode a été également examinée par l'électrooxydation de l'hydrazine comme exemple typique d'application^[28]. Mêmes études ont été refaites en 2005 sur une électrode vitreuse modifiée par un film mince de pentacyanonitrosylferrate de zinc (ZnPCNF). Des résultats similaires ont été obtenus^[29].

En 2007, Liang et al. ont synthétisé deux nouveaux complexes bimétalliques : $\text{Cu}(\text{TAAB})\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (TAAB = tetrabenzob[*b,f,j,n*][1,5,9,13]tetraaza-cyclohexadecine et bpy = 2,2'-bipyridine)^[30]. Les analyses de la structure des rayons X monocristallins ont révélé que le complexe de Cu a une structure binucléaire dans laquelle le centre Cu est coordonné avec le ligand TAAB tétraazacyclique, pour former une structure en forme intrigante, et le centre Fe forme avec le groupe nitrosyle trans une structure octaédrique (**Figure. I.8 (a)**). Dans le complexe de Mn, le centre Mn est lié au nitroprussiate via un groupe cyanure pour former une structure binucléaire, tandis que le groupe nitrosyle est cis au pont cyano (**Figure. I.8 (b)**).

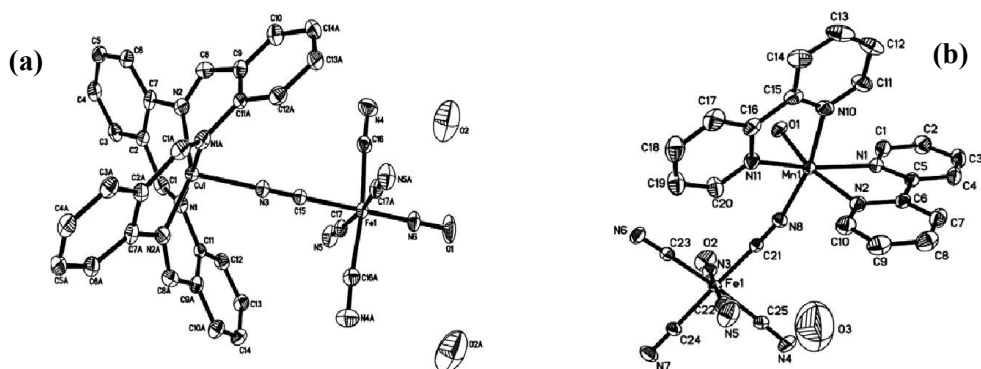


Figure. I.8: Structure de (a) complexe de Cu avec TAAB et (b) complexe du Mn avec bpy.

En 2009, Razmi décrit les propriétés électrochimiques et électrocatalytiques des électrodes en carbone céramique (CCE) modifiées avec des nanoparticules de nitroprussiate de plomb (PbNP). L'électrode modifiée a montré une activité électrocatalytique vers l'oxydation du L-cystéine. Elle a été utilisée comme capteur ampérométrique, la sensibilité du capteur était de $0,17 \mu\text{A}$, et certains avantages importants tels que ; une préparation simple, réponse rapide, bonne stabilité, des signaux sans interférence, et une bonne reproductibilité ont été observés ^[31].

En 2010, Travnicek et al. ont synthétisés trois complexes à base de nitroprussiate de cuivre (II) hétérobimétalliques de compositions: $[\text{Cu}(\text{tet})\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, où tet=N,N'-bis (3-aminopropyl) éthylènediamine, $[\text{Cu}(\text{hto})\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, où hto=1,3,6,9,11,14-hexaazatricyclo [12.2.1.1] octadécane et $[\text{Cu}(\text{nme})_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, où la nme = N-méthyléthylènediamine. Ces composés ont été caractérisés par ; spectroscopies ^{57}Fe Mössbauer (**Figure. I.9**), spectroscopie FTIR, analyses thermiques, analyse élémentaire, mesures magnétiques et rayons X monocristallins ^[32].

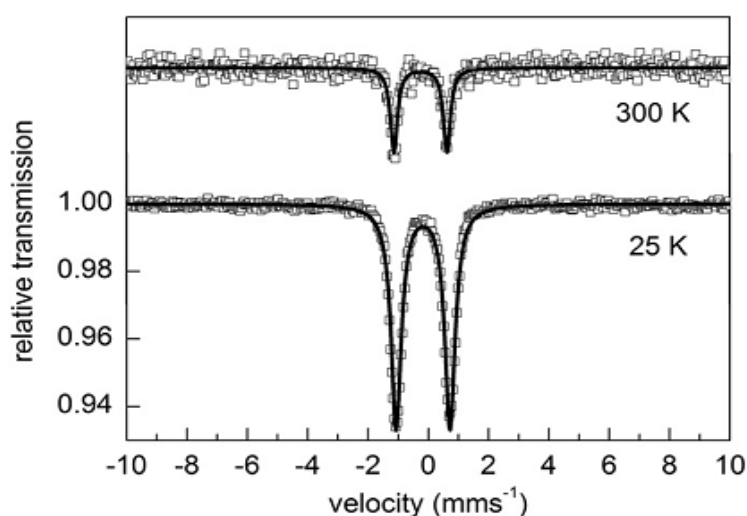


Figure. I.9: Spectres de ^{57}Fe Mössbauer du complexe 2 à $T=300^\circ\text{K}$.

En 2011, R. Roque-Malherbe et al. ont étudié la capacité d'adsorption du nitroprussiate de cuivre (CuNP). Le phénomène d'adsorption a été étudié par l'adsorption de dioxyde de carbone pour objectif d'utiliser l'adsorbant en tant que catalyseur, capteur...etc ^[33].

En 2012, un nouveau protocole pour la synthèse de nanoparticules de coordination du nitroprussiate de cobalt (CoNP) a été décrit par Devaramani et Malingappa, ce protocole se base sur la méthode goutte à goutte (DbD) sans utilisation des additifs. Le complexe a également été préparé par sonication, ainsi que des méthodes de mélange en vrac. Les complexes CoNP synthétisés par différentes approches synthétiques, ont été utilisés comme

molécules modificatrices pour fabriquer des électrodes en pâte de carbone (CPE) pour objectif de l'appliquer à l'oxydation électrochimique du sulfite. Les résultats expérimentaux ont révélés que les nanoparticules de nitroprussiate de cobalt (n-CoNP) synthétisé par la méthode goutte à goutte présentent une amélioration considérable de l'activité électrocatalytique par rapport à ses homologues préparées par d'autres approches. Le comportement électrochimique du n-CoNP CPE a été étudié, et utilisé comme capteur électrochimique pour la quantification du sulfure à l'état de trace ^[34].

En 2014, Devaramani et al. ont élaborés une électrode en pâte de carbone (CPE) utilisant le complexe de NiNP. L'activité éleccatalytique de cette électrode a été examinée par l'oxydation du sulfure. Cette électrode a été appliquée comme capteur électrochimique pour l'estimation du sulfure dans les échantillons d'eaux usées et d'eaux douces ^[35].

En 2015, le nitroprussiate de mercure a été préparé par la méthode de précipitation à partir d'une solution aqueuse diluée de nitroprussiate de sodium, et de nitrate de mercure (II) ^[35]. Une étude structurale a été révélée que le solide de couleur orange formé de formule $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, a une structure orthorhombique et cristallise dans le groupe d'espace Pmna (**Figure. I.10**) ^[36].

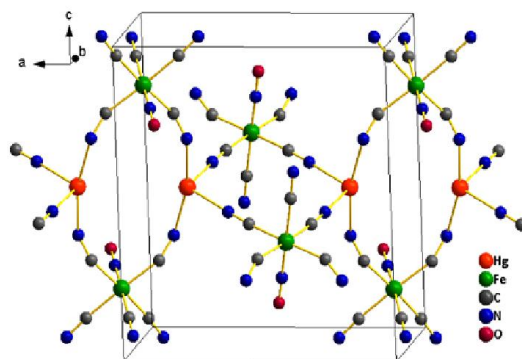


Figure. I.10: Maille élémentaire du $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ^[36].

L'étude structurale a été complétée par des données d'adsorption de N_2 et H_2 , TG, IR, et UV-vis (**Figure. I.11**).

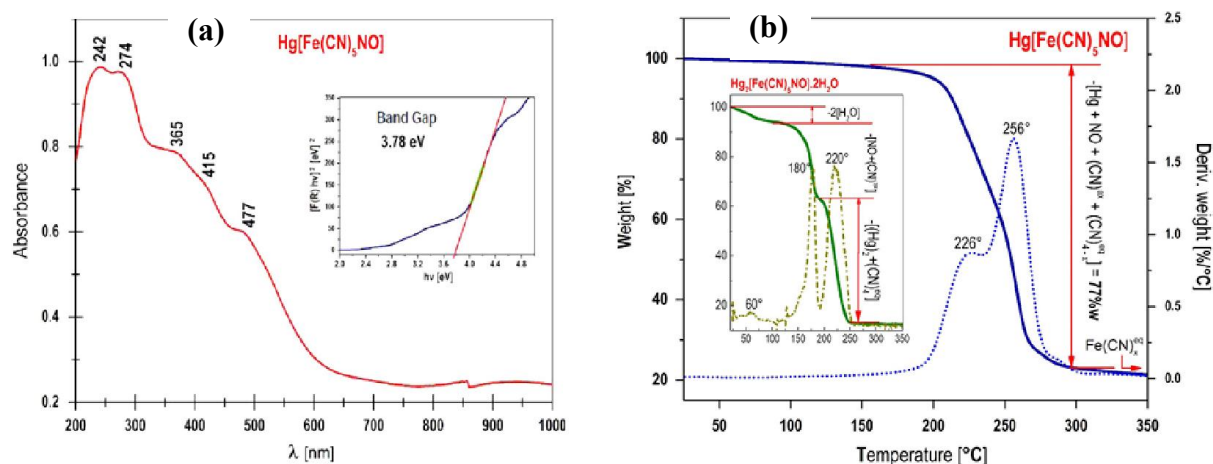


Figure. I.11: (a) UV-Vis de $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, et l'énergie de gap, (b) Courbe TG sous atmosphère de N_2 pour $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. À titre de comparaison, la courbe TG pour $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].2\text{H}_2\text{O}$ est incluse ^[36].

Dans la même année, des nanoparticules de pentacyanonitrosyle de cuivre (NCuNP) ont été synthétisées en utilisant l'eau désionisée et du formamide comme solvant ^[36]. Les résultats ont montré une diminution de la taille de particules lorsque le formamide est utilisé. Le voltammogramme cyclique menu d'une électrode en pâte de graphite modifiée avec NCuNP a montré deux paires redox avec des potentiels formels $E^0 = 0,36\text{V}$ et $E^0 = 0,78\text{V}$ ($v=20\text{mVs}^{-1}$; KCl 1,0M), attribués au processus redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]$, respectivement. L'électrode en pâte de graphite modifiée présente une réponse électrocatalytique pour la détermination du sulfite (**Figure. I.12**) ^[37].

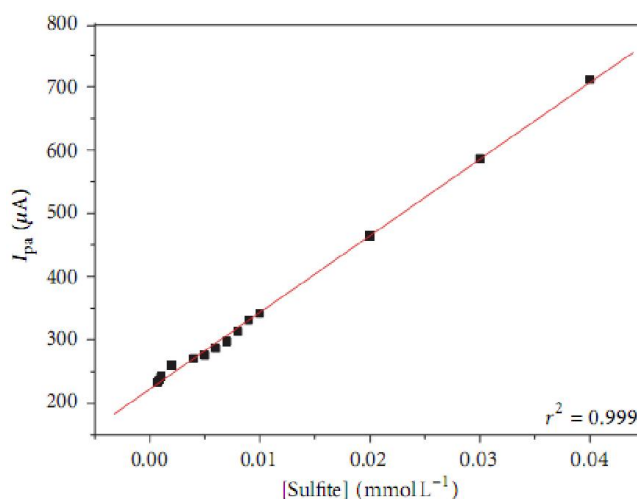
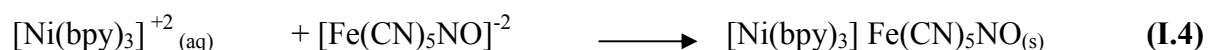
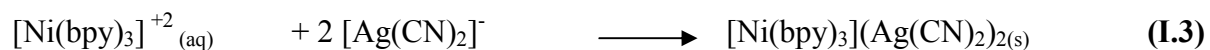
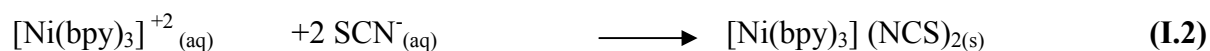
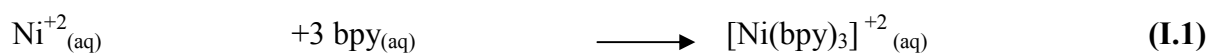


Figure. I.12: Détermination du sulfite à l'aide de l'électrode de graphite modifiée par NCuNP (KCl 1.0mol/l; 20mVs^{-1} ; 20% (w/w)).

En 2016, Bendjeffal et al. ont élaboré des couches minces de complexe de Ni(bpy)₃X, ou X = (NCS)₂, [Fe(CN)₅NO]⁻², et (Ag(CN)₂)₂, utilisant la technique SILAR(successive ionic layer adsorption and reaction) suivant les réactions ^[38].



L'influence des différents facteurs physico-chimiques à savoir : nombre de cycles, température, concentration des précurseurs, et la nature du contre anion, sur la déposition a été étudié. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées tels que : UV-Vis, MEB, FTIR, et XRD. L'épaisseur des couches minces élaborées varient entre 3.9 nm and 4.7 nm, ainsi qu'une grande absorbance dans le domaine UV (200–300 nm), correspond aux transitions électroniques π - π^* et n- π^* . Le composé élaboré montre un caractère de semi-conducteur à des valeurs d'énergie de gap de 3,0-4,6 eV ^[38].

En 2017, Zeggar et al. ont étudié les propriétés optiques du complexe de Ag₂[Fe(CN)₅NO], après déposition comme des couches minces sur des substrats en verre en utilisant la technique SILAR. Cette étude indique que les films minces déposés ont une structure polycristalline avec une granulométrie supérieure à 1 μm . L'étude optique utilisant la spectrométrie UV-Vis indique que les films minces obtenus ont une grande absorbance sur 209, 257, 350 et 500 nm correspondant aux transitions électroniques fondamentales (n \rightarrow π^* , π \rightarrow π^* , d \rightarrow π^* , et d \rightarrow d), ainsi qu'une énergie de bande interdite optique de 3,1 eV ^[39].

En 2018, Echevarría et al. ont étudié l'effet de la recristallisation hydrothermale sur la structure cristalline et les propriétés apparentées de poudres fines des composés de nitroprussiates de métaux de transition divalents, M[Fe(CN)₅NO]·xH₂O avec M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, préalablement synthétisés en utilisant le procédé de précipitation. Cette famille de composés forme une série intéressante de polymères de coordination nanoporeux avec une grande diversité structurale, liée à la voie de synthèse utilisée et au degré d'hydratation (x). Dans cette série de polymères de coordination, pour Fe, Co et Ni, les poudres précipitées sont obtenues en phase cubique, avec une porosité élevée liée à la présence de lacunes systématiques pour l'unité de construction [Fe(CN)₅NO]. Pour Ni, la

phase cubique reste stable même pendant un temps de chauffe important, ce qui est attribué au pouvoir polarisant élevé de ce composé. La porosité élevée de la phase cubique permet facilement la déformation locale autour de la sphère de coordination de l'atome Ni. Les informations structurales déduits à partir des spectres DRX, ont été complétées par des données d'adsorption et de TG de CO₂ et de H₂, des spectres IR et UV-vis et des mesures magnétiques (**Figure. I.13**) [41].

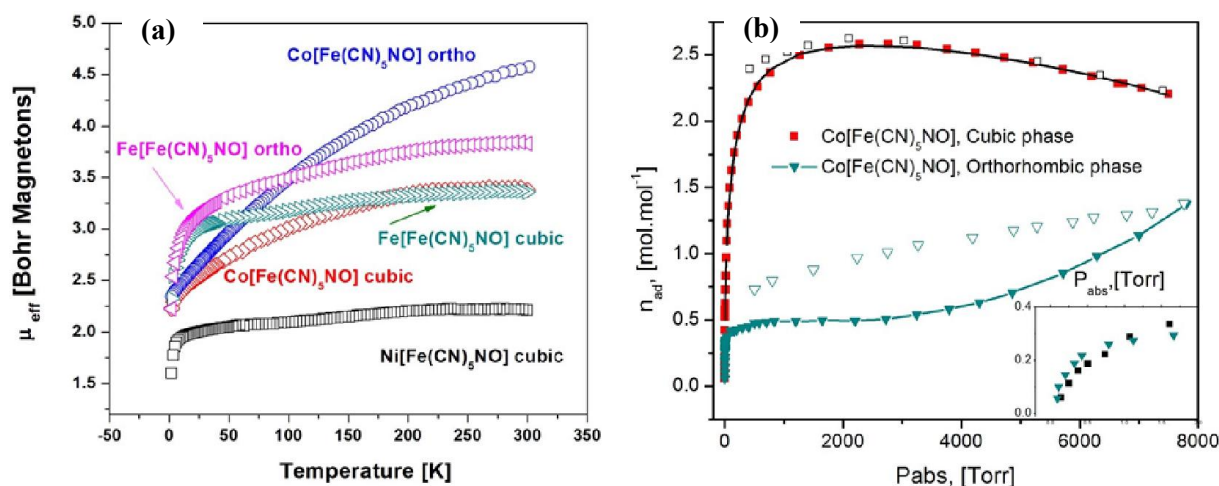


Figure. I.13: (a) Effet de la température sur le moment magnétique effectif (μ_{eff}) des composés $\text{M[Fe(CN)}_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (b) Isothermes d'adsorption de H₂ à 75 K et à basse pression de $\text{Co[Fe(CN)}_5\text{NO]}$ (phases cubique et orthorhombique).

En 2019, Mamine et al. ont élaboré des couches minces à base de matériaux hybrides déposés sur des substrats en verre. Les films minces de complexes Ni (II) -2,2-bipyridine ont été élaborés par la technique SILAR simple et peu coûteuse. Les expériences de dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre sous l'effet de plusieurs facteurs physico-chimiques, notamment le nombre de cycles d'immersion (30-120 cycles), température de la solution (293-323 K), et concentrations de précurseurs (10^{-3} - 10^{-1} mol/l), ainsi que l'effet du type des contre-anions $[\text{Fe(CN)}_5\text{NO}]^{2-}$ et $[\text{Ag(CN)}_2]^-$. L'énergie de bande interdite optique des films minces obtenus variant entre 3,1 eV et 4,6 eV. A température ambiante, la résistivité électrique des films minces des complexes Ni (II) -2,2-bipyridine variait entre $0,46 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ et $7,58 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Ainsi, Cette étude prouva que ces matériaux peuvent être utilisés comme absorbeurs sélectifs dans de nombreux domaines, (cellules solaires organiques, filtres optiques, ...etc.) en raison de leurs propriétés efficaces de semi-conducteur [40].

En 2020, Djebli et al. ont synthétisé le complexe de nitroprussiate du zinc ($\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) par la méthode de précipitation goutte à goutte. Ce complexe a été utilisé comme nouveau photo-catalyseur pour la dégradation du méthyle orange en solution aqueuse. Le nitroprussiate du zinc synthétisé, a été caractérisé par différentes techniques, telles que la diffraction à rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les propriétés optiques de ce complexe ont été étudiées par spectrophotomètre UV-visible, et l'énergie de la bande interdite optique s'est avérée de 1,51 eV. Le complexe synthétisé a été appliqué dans la photodégradation du méthyle orange sous irradiation solaire. Quatre paramètres principaux ont été étudiés à savoir : l'influence de la dose de photo-catalyseur (0,25-1,25) g/l, concentration de H_2O_2 (0,048-2,38) 10^{-1} mol/l, pH du milieu (2-9), et la concentration initiale du colorant (10-50) mg/l. À température ambiante, le taux de dégradation maximal a été obtenu à pH 2, en utilisant une concentration initiale du méthyle orange de 10 mg/l, concentration du peroxyde d'hydrogène de $1,91 \cdot 10^{-1}$ mol/l et 0,5 g/l de la dose du catalyseur ^[42].

I.1.2. Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires), bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), et polymétallique (polynucléaire ou cluster) ^[43] (**Figure. I.14**).

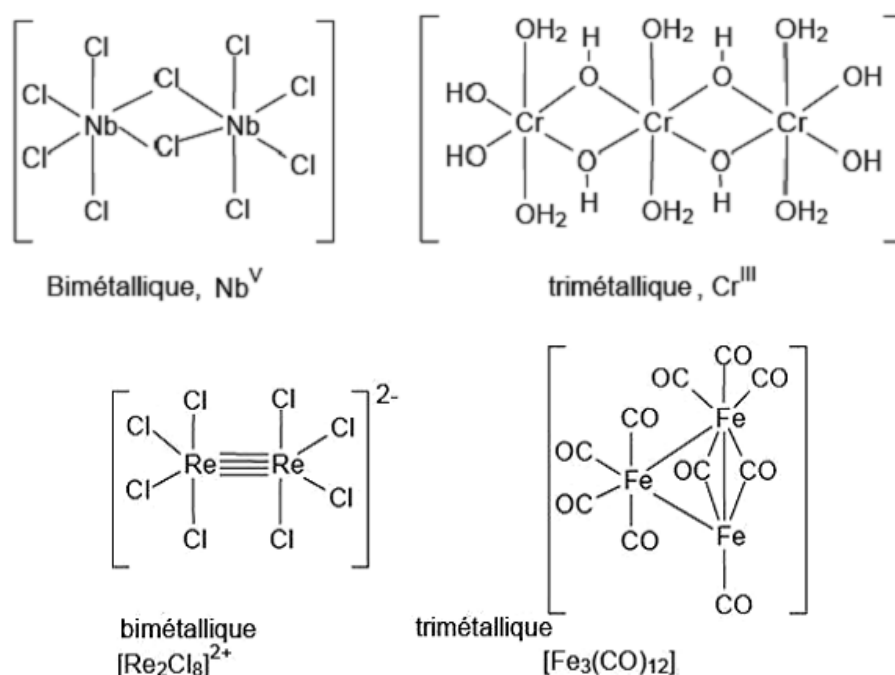


Figure. I.14: Classification des complexes selon le nombre d'atomes centraux.

I.1.3. Ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique (**Figure. I.15**).

Etant donné la convention selon laquelle tous les ligands sont considérés comme neutres, il existe deux classes de ligands. Premièrement, il y a des ligands apportant une ou plusieurs paires d'électrons aux métaux; ce sont même des ligands et sont désignés par L ou L_n , n étant le nombre de paires d'électrons données au métal. Ensuite, il y a des ligands apportant un électron ou un nombre impair d'électrons au métal, des ligands de type radicalaire; ils sont désignés par X (un électron) ou XL_n (nombre impair d'électrons). Les ligands L ou L_n n'acceptent pas d'électrons de valence du métal pour effectuer la liaison métal-ligand, car la liaison impliquée est du type donneur-accepteur. D'un autre côté, les ligands X ou XL_n nécessitent un électron de valence du métal pour former la liaison métal-ligand. Ainsi, la liaison M-X ressemble à la liaison covalente en chimie organique car chaque partenaire apporte un électron pour former la paire d'électrons de liaison ^[2].



Figure. I.15: Types de ligands ; (a) type L, (b) type X.

I.2. Complexes de métaux de transition

Les complexes des métaux de transition sont des matériaux moléculaires hybrides formés d'un centre métallique généralement oxydé (Zn(II), Co(II), Mn(II)...) entourés de molécules donatrices d'électrons, ayant les propriétés de bases de Lewis, et appelées ligands. Ces derniers sont généralement des composés organiques comportant un ou plusieurs hétéroatomes tels que : l'azote, le soufre, le phosphore et/ou l'oxygène. Ces atomes possèdent un ou plusieurs doublets électroniques libres permettant d'assurer les liaisons entre l'atome métallique et les ligands ^[44]. Les complexes de métaux de transition peuvent être électriquement neutres, chargés positivement ou négativement, tout cela dépend de la nature du ligand ainsi que la charge de l'atome centrale. (**Figure. I.16**) ^[45].

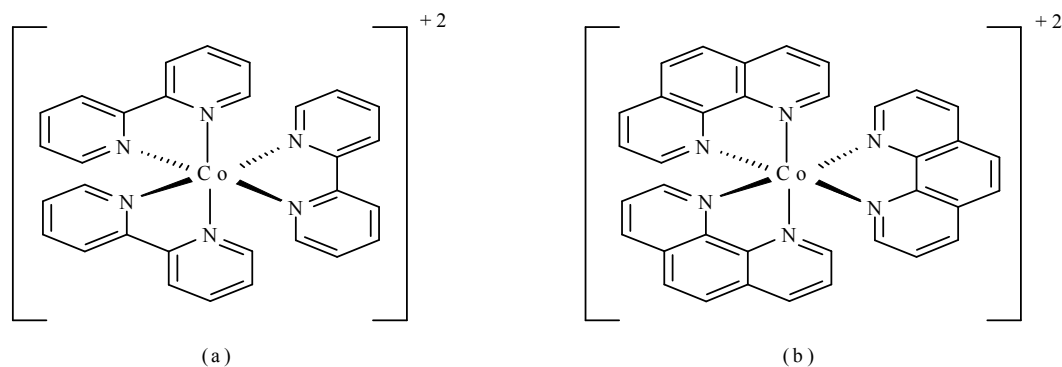


Figure. I.16: Complexes de Cobalt, (a) : $\text{Co}(\text{bpy})_3^{+2}$ et (b) : $\text{Co}(\text{phen})_3^{+2}$

Les composés de coordination, contrairement aux composés normaux, conservent leur identité même lorsqu'ils sont dissous dans l'eau ou tout autre solvant approprié. Les propriétés de ces composés sont totalement différentes de celles de leurs constituants ^[46].

I.3. Principales théories de la complexation

Plusieurs théories permettent d'expliquer la nature des liaisons dans les complexes des métaux de transition, le mode de leurs formations, ainsi que l'origine de leurs propriétés physico-chimiques (optiques, électriques et/ou magnétiques).

I.3.1. Théorie de la liaison de valence

Cette théorie a été développée au cours des années 1930, notamment par le chimiste américain Linus Pauling, prix Nobel de Chimie en 1954. C'est une théorie descriptive de la liaison chimique qui rend compte de faits expérimentaux, absolument incompréhensibles par la théorie de Lewis, tels que l'existence de liaisons σ et π . ses limites seront dépassées, du moins en partie par la théorie des orbitales moléculaires ^[44, 47].

La formation d'un complexe met en jeu une réaction entre le ligand apportant des doublets électroniques et le métal possédant des orbitales vides. La formation d'une liaison de coordination (**Figure. I.17**), est basée sur l'hybridation des orbitales, $(n+1) S$, $(n+1) P$, et $(n+1) d$ de l'ion de transition. En outre elle permet d'expliquer les structures et les propriétés magnétiques observées dans les complexes, mais ne peut pas expliquer la coloration des complexes ^[46, 47].

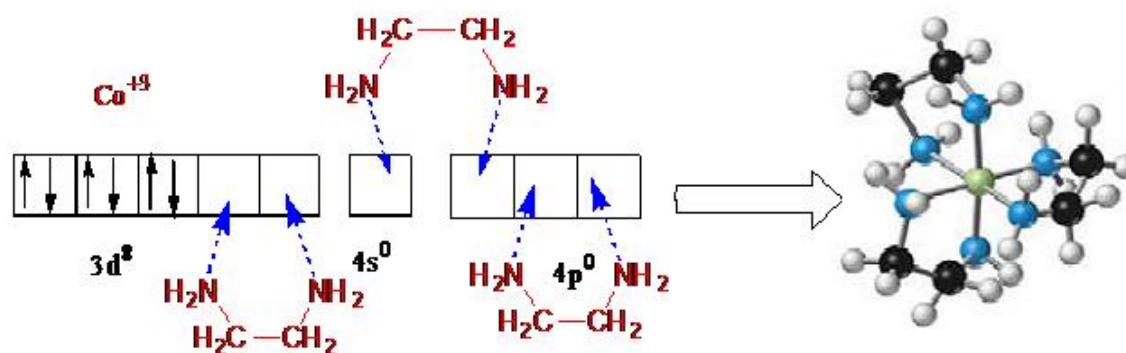


Figure. I.17: Mécanisme de coordination d'éthylène diamine avec Cobalt (III).

I.3.2. Théorie des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires fut développée en premier lieu par les travaux de Friedrich Hund, Robert Mulliken, John C. Slater, et John Lennard-Jones. Elle fut tout d'abord appelée théorie de Hund-Mulliken. En 1932 le terme d'orbitale fut introduit par Mulliken. La première utilisation quantitative de la théorie de l'orbital moléculaire, fut l'article de Lennard-Jones en 1929 [48, 49].

I.3.3. Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin est un modèle qui suppose que les liaisons métal – ligand sont de nature électrostatiques. Cette théorie étudie l'action des ligands sur l'orbital « d » de l'ion central. L'énergie de tous les électrons de l'orbital « d » appartenant à une même couche électronique est identique pour un même niveau énergétique. Lorsque le ligand est lié à l'atome central cela implique des forces de répulsions entre les nuages électroniques. Les forces répulsives qui se manifestent contribuent au renforcement de l'énergie des électrons « d » de l'atome central.

Toutefois l'action sur les différentes orbitales « d » n'est pas la même, les unes subissent un accroissement ($d\delta$) de l'énergie, les autres une diminution ($d\varepsilon$). L'écart entre les deux niveaux est l'énergie d'éclatement (Figures. I.18, I.19), désignée par (Δ), qui dépend de la nature des ligands et de la configuration du complexe. La détermination de (Δ) a montré que les ligands peuvent être classés dans l'ordre de décroissance de l'intensité du champ cristallin : $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{éthylène-diamine} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ [50, 51].

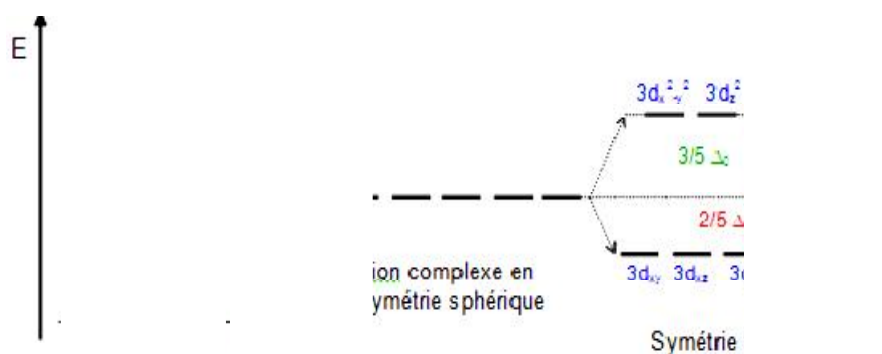


Figure. I.18: Diagramme énergétique sous influence d'un champ octaédrique.

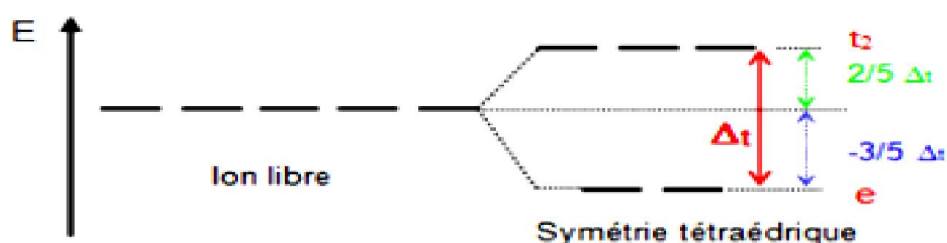


Figure. I.19: Diagramme énergétique sous influence d'un champ tétraédrique.

I.4. Nitroprussiate de métaux

Les réactifs complexants des polycyanures métalliques, de formule générale $[M(CN)_5L]^{n-}$ où $M = Fe, Ru, Os...$ et L un ligand variable (H_2O, CN^-, NH_3 , amines, $NO, NO_2^-,$ molécules N-hétérocycliques, CO , etc.), ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur structures électroniques et leur réactivités ^[52]. Le pentacyanonitrosylferrate $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, également appelé nitroprussiate (NP), est l'un des ligands importants de la famille susmentionnée en raison de sa capacité à se complexer avec divers ions métalliques de transition.

L'existence de l'anion complexe pentacyanonitrosylferrate $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, et ses sels ont été signalés pour la première fois par Playfair en 1848 ^[53]. Au cours du siècle suivant, la quasi-totalité des ouvrages publiés portaient sur ses sels solubles, notamment sur le nitroprussiate de sodium, liés à ses propriétés optiques et à ses applications médicales ^[54]. La préparation et la caractérisation des sels insolubles sont documentées à partir des années 1950 ^[55-61].

Les nitroprussiates de métaux (MNP) ont récemment reçu une grande attention de la communauté scientifique comme capteurs électrochimiques en raison de sa polyvalence et de son activité électrocatalytique ^[60-62]. Ces complexes ont été préparés sous forme de films

minces à la surface de diverses électrodes en utilisant différentes stratégies. Ils ont été utilisés avec succès pour la quantification d'une large gamme d'analytes comme l'acide ascorbique, l'hydrazine, l-cystéine, peroxyde d'hydrogène, sulfure, sulfure...etc ^[63-67]. Ils ont montré des propriétés fonctionnelles supérieures ou avantageuses pour un large éventail applications technologiques, notamment la catalyse, optique, microélectronique, physique, l'ingénierie en raison de nombreuses propriétés magnétiques, électriques, et les capteurs chimiques/biologiques ^[68-74].

Références

- [1] P. G. Romero, *Element Sanchez Functional Hybrid Inorganic-Organic Materials*, John Wiley-VCH & Sons (2004).
- [2] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg New York (2007).
- [3] A. Kraft, G. Gmb, On the discovery and history of prussian blue, *Bulletin for the History of Chemistry* 2 (2008) 61-67.
- [4] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, The crystal structure of Prussian blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry* 16 (1977) 2704-2710.
- [5] E. Frankland, Ueber die Isolirung der organischen Radicale, *Analytical Chemistry and Pharmaceutical* 71 (1849) 171-213.
- [6] E. Frankland, On a New Series of Organic Bodies Containing Metals, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 142 (1852) 417-444.
- [7] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, Action of carbon monoxide on nickel, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 57(1890) 749-753.
- [8] L. Mond, C. Langer, On iron carbonyls, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 59 (1891) 1090-1093.
- [9] F. Mathey, *Chimie moléculaire des éléments de transition*, Ellipses, Paris (1991).
- [10] F. Mathey, A. Sevin, *Chimie moléculaire des éléments de transition ; un dialogue entre théorie et expérience*, Ecole Polytechnique (2000).
- [11] M. Delpine, Réduction de chloro-iradate par l'acide oxalique, *bulletin de la société chimique de france* 3 (1908) 643-647.
- [12] L. Cambi, L. Szego, Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 64 (1931) 2591-2598.
- [13] L. Cambi, L. Malatesta, Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze: Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 70 (1937) 2067-2078.
- [14] A. H. White, R. L. Martin, R. Roper, The anomalous paramagnetism of iron (III) NN-dialkyldithiocarbamates, *Australian Journal of Chemistry* 17 (1964) 294-303.
- [15] R. M. Golding, W. C. Tennant, A. H. White, NMR Studies of a Series of Iron (III) Dithiocarbamate Complexes, *Journal of Chemical Physics* 45 (1966) 2688.
- [16] Z. Natta, P. Cossee, Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts, *Journal of Catalysis* 3 (1964) 80-88.
- [17] D. Astruc, *chimie organométallique*, EDP (2000) 15-25.
- [18] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts, *Chemical Communications* 7 (1965) 131-132.

- [19] M. M. Khan, N. Ahma, Nitroprusside Complexes of Divalent Cobalt, Nickel, Cadmium, Zinc, Copper, Manganese, Iron, and Trivalent Titanium, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* Band 354 (1967) 301-306.
- [20] J. B. Ayers, W. H. Waggoner, Synthesis and properties of a series of pentacyanoferrates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 3 (1969) 2045-2051.
- [21] L. A. Gentil, E. J. Baran, P. J. Aymonino, On Some Bivalent Transition- and Post-transition Metal Nitroprussides, *Inorganica Chimica Acta* 20 (1976) 251-262.
- [22] Y. Kamisaki, S. A. Waldman, F. Murad, The Involvement of Catalytic Site Thiol Groups in the Activation of Soluble Guanylate Cyclase by Sodium Nitroprusside, *archives of biochemistry and biophysics* 251 (1986) 709-714.
- [23] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, D. B. Tippin, D. H. Leschnitzer, Synthesis, Spectroscopic Studies and Crystal Structure Analysis of Zinc Nitrosylpentacyanoferrate Trihydrate, $ZnFe(CN)_5NO \cdot 3H_2O$, *Inorganica Chimica Acta* 164 (1989) 99-103.
- [24] D. I. Mullica, D. B. Tippin, E. L. Sappenfield, The Crystal Structures of Two Nitroprussides: $Mn[Fe(CN)_5NO] \cdot 3H_2O$ and $Cd[Fe(CN)_5NO] \cdot 3H_2O$, *Inorganica Chimica Acta* 174 (1990) 129-135.
- [25] E. Reguera, A. Dago, A. Gomez, J. F. Bertran, Structural changes in insoluble metal nitroprussides on ageing, *Polyhedron* 15 (1996) 3139-3145.
- [26] M. Helena, O. M. S. Filipe, J. E. J. Simao, A. G. Fogg, Electrochemical studies of nitroprusside in the presence of copper(II): formation of Cu(I) reduced nitroprusside species, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 480 (2000) 84-93.
- [27] A. Gomez, E. Reguera, L. M. D. Cranswick, The structure of two orthorhombic nitroprussides: $Cd[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ and $Zn[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, *Polyhedron* 20 (2001) 165-170.
- [28] M. H. Pournaghi-Azar, R. Sabzi, Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 543 (2003) 115-125.
- [29] M. H. Pournaghi-Azar, H. Nahalparvari, Preparation and characterization of electrochemical and electrocatalytic behavior of a zinc pentacyanonitrosylferrate film-modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 583 (2005) 307-317.
- [30] S. W. Liang, M.X. Li, M. Shao, H.J. Liu, Cyano-bridged bimetallic complexes based on nitroprusside $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ and $[Cu(TAAB-macrocycle)]^{2+}$: Synthesis, structure and thermal stability, *Journal of Molecular Structure* 841 (2007) 73-77.
- [31] H. Razmi, H. Heidari, Nafion/lead nitroprusside nanoparticles modified carbon ceramic electrode as a novel amperometric sensor for L-cysteine, *Analytical Biochemistry* 388 (2009) 15-22.
- [32] Z. Travníček, R. Herchel, J. Mikulík, R. Zboril, Copper(II) cyanido-bridged bimetallic nitroprusside-based complexes Syntheses, X-ray structures, magnetic properties, ^{57}Fe

- Mössbauer spectroscopy and thermal studies, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1046–1054.
- [33] R. Roque-Malherbe, C. Lozano, R. Polanco, F. Marquez, F. Lugo, A. Hernandez-Maldonado, J.N. Primera-Pedrozo, Study of carbon dioxide adsorption on a Cu-nitroprusside polymorph, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 1236–1244.
- [34] S. Devaramani, P. Malingappa, Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nano particles: Application to sulfite sensing in food and water samples, *Electrochimica Acta* 85 (2012) 579–587.
- [35] S. Devaramani, J. Malleshappa, S. Kempahanumakkagari, R. Thippeswamy, P. Mahalingappagari, Synthesis of Nickel Nitroprusside Coordination Nanoparticles by Simple Means: Its Characterization and Use as Electrochemical Sensor for Sulfide Estimation in Sewage and Water Samples, *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014) 4692 – 4708.
- [36] A. Cano, H. Osiry, L. Reguera, A.A. Lemus-Santana, E. Reguera, Mercury(II) nitroprusside: A framework with an unusual topology, *Journal of Solid State Chemistry* 225 (2015) 315–320.
- [37] D. R. Do Carmo, M.M. Souza, U. O. Bicalho, V. S. Dos Santos, J. P. Souza, and D. R. Silvestrini, Direct Preparation and Characterization of Copper Pentacyanonitrosylferrate Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials* 2015 (2015) 1-6.
- [38] H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J.-F. Letard, F. Djazi, A. Abbaci, K. Guerfi, Y. Bouhedja, SILAR Deposition of Ni(bpy)₃X: {X D (NCS)₂, (Fe(CN)₅NO), and (Ag(CN)₂)₂} Thin Films on Glass Substrates, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* 0 (2016) 1–10.
- [39] M. Zeggar, H. Bendjeffal, H. Mamine, A. Djebli, Y. Bouhedja, Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Deposition and Optical Study of Ag₂[Fe(CN)₅NO] Thin Films Deposited on Glass Substrate, *Materials focus* 6 (2017) 1–5.
- [40] H. Mamine, H. Bendjeffal, T. Metidji, A. Djebli, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Structural, optical and electrical properties of Ni(II)-2,2-bipyridine complexes thin films deposited on glass substrates, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 4 (2019) 459-466.
- [41] F. Echevarría, L. Reguera, M. González M, J. Galicia, M. Ávila, E. Reguera, Hydrothermal recrystallization of transition metal nitroprussides. Formation of the most stable phases, *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018), 566–572.
- [42] A. Djebli, A. Boudjemaa, H. Bendjeffal, H. Mamine, T. Metidji, H. Bekakria, Y. Bouhedja, Photocatalytic degradation of methyl orange using Zn@[Fe(CN)₅NO] complex under sunlight irradiation, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* (2020), 1-8.
- [43] J. C. Bünzli, *Chimie de coordination*, *Chimie de coordination* (2005) 6 Ch.1.
- [44] G. B. Kauffman, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Oxford 1 (1987).
- [45] J. Rose, *molécularité complexe*, Dunod Paris (1967).

- [46] B. L. Khandelwal, *Inorganic Chemistry*, Disha Institute of Management and Technology. 492 (2003) 101.
- [47] B. Fosset, *Chimie générale et minérale*, Dunod Paris (2000).
- [48] A. Coulson, *Valence*, Oxford at the Clarendon Press (1952).
- [49] R. Mulliken, *Spectroscopy, Molecular Orbitals*, Discours Nobel de (1966).
- [50] A. F. Williams, *A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry*, Springer Science & Business Media (2013).
- [51] C. A. Tolman, The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chemical Society Reviews* 1 (1972) 337-353.
- [52] L. M. Baraldo, P. Forlano, A. R. Parise, L. D. Slep, J. A. Olabe, *Coordination Chemistry Reviews* 881 (2001) 219–221.
- [53] L. Playfair, *On the Nitroprussides, a New Class of Salts*, Royal Society London 139 (1849) 477–518.
- [54] A. R. Butler, I. L. Megson, Non-heme iron nitrosyls in biology, *Chemical reviews* 102 (2002) 1155-1166.
- [55] E. Reguera, J. F. Bertran, J. Miranda, A. Dago, On the structure and Mössbauer spectra of ferrous nitroprusside, *Hyperfine Interactions* volume 77 (1993) 1–10.
- [56] L. A. Gentil, E. J. Baran, P. J. Aymonino, Kristallographische Daten einiger Nitroprussiate, *Z. Naturforsch* 23b (1968) 1264.
- [57] J. B. Ayers, W. H. Waggoner, Synthesis and properties of two series of heavy metal hexacyanoferrates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 33 (1971) 721-733.
- [58] A. N. Garg, P. S. Goel, Moessbauer spectroscopic studies of the alkali metal and transition metal nitroprussides, *Inorganic Chemistry* 10 (1971) 1344-1347.
- [59] H. Inoue, H. Iwase, S. Yanagisawa, Bonding nature of coordination polymers, $MII[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, *Inorganica Chimica Acta* 7 (1973) 259-263.
- [60] L. L. Paim, N. R. Stradiotto, Electrooxidation of sulfide by cobalt pentacyano nitrosylferrate film on glassy carbon electrode by cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4144-4147.
- [61] X. Zhiyin, C. Cai, T. Lu, Effects of a surfactant on the electrocatalytic activity of cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode towards the oxidation of dopamine, *Electroanalysis, An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* 16 (2004) 674-683.
- [62] H. Razmi, E. Habibi, Nanomolar detection of hydrogen peroxide at a new polynuclear cluster of tin pentacyanonitrosylferrate nanoparticle-modified carbon ceramic electrode, *Analytical biochemistry* 392 (2009) 126-132.

- [63] H. Razmi, M. Hossaini, B. Habibi, Electrochemical behavior of iodide at a nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode prepared by an electroless procedure, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574 (2005) 207-216.
- [64] H. Razmi, K. Heidari, Preparation and electrochemistry of cadmium pentacyanonitrosylferrate film modified glassy carbon electrode, *Electrochimica acta* 50 (2005) 4048-4056.
- [65] M. H. Pournaghi-Azar, H. Nahalparvari, Preparation and characterization of electrochemical and electrocatalytic behavior of a zinc pentacyanonitrosylferrate film-modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 583 (2005) 307-317.
- [66] A. Salimi, K. Abdi, G.R. Khayatiyan, Preparation and electrocatalytic oxidation properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step sol-gel technique: improvement of the catalytic activity, *Electrochimica acta* 49 (2004) 413-422.
- [67] M. H. Pournaghi-Azar, M. Hydarpour, H. Dastango, Voltammetric and amperometric determination of sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosylferrate film: Application to the analysis of some real samples, *Analytica chimica acta* 497 (2003) 133-141.
- [68] M. G. Lines, Nanomaterials for practical functional uses, *Journal of Alloys and Compounds* 449 (2008) 242-245.
- [69] S. Devaramani, P.Malingappa, Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nano particles: application to sulite sensing in food and water samples, *Electrochimica Acta* 85 (2012), 579-587.
- [70] D. D. Guo, C.H. Wu, X.M. Wang, B.A. Chen, Electrochemical study of the effect of functionalized nickel nanoparticles on cellular uptake of leukemia cancer cells in vitro, *Chinese Chemical Letters* 19 (2008) 577-588.
- [71] M. Najai, M. A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples, *Food Chemistry* 158 (2014) 125-131.
- [72] M. Elyasi, M. A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, High sensitive voltammetric sensor based on Pt/CNTs nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode for determination of Sudan I in food samples, *Food Chemistry* 141 (2013) 4311-4317.
- [73] M. Bijad, H. Karimi-Maleh, M. A. Khalilzadeh, Application of ZnO/CNTs nanocomposite ionic liquid paste electrode as a sensitive voltammetric sensor for determination of ascorbic acid in food samples, *Food Analytical Methods* 6 (2013) 1639-1647.
- [74] S. Kharian, N. Teymoori, M. A. Khalilzadeh, Multi-wall carbon nanotubes and TiO₂ as a sensor for electrocatalytic determination of epinephrine in the presence of p-chloranil as a mediator, *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012) 563-568.

Chapitre II

Couches minces

II.1. Introduction

La technologie des couches minces est à la fois l'un des arts les plus anciens, et l'une des sciences plus récentes. L'implication des films minces remonte à l'âge des métaux, ils ont d'abord été utilisés à des fins décoratives. Cette technologie de dépôt peut très bien être considérée comme la clé majeure de la création de dispositifs tels que; les ordinateurs, la microélectronique à semi-conducteurs basée sur des structures créées par dépôt en couches minces ^[1].

II.2. Couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support solide appelé substrat, dont l'une des dimensions (épaisseur) a été fortement réduite (<100 μm environ) (**Figure. II.1**). Cette faible mensuration donne la première caractéristique d'une couche mince. L'effet des interfaces joue un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau déposé. Une couche mince d'un même matériau déposée sur un substrat pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes ^[2].

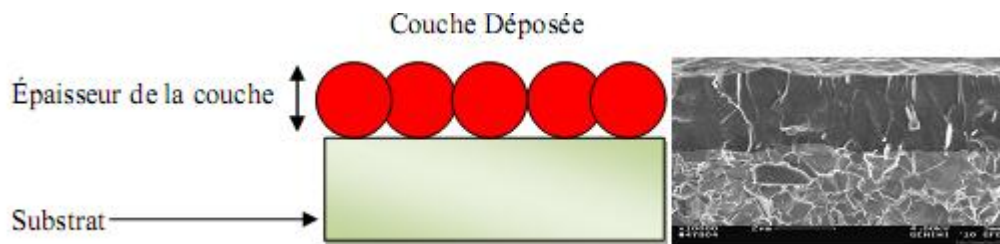


Figure. II.1: Couche mince d'un matériau déposée sur un support solide.

Les films minces sont utilisés à des fins décoratives ou protectrices, former des conducteurs, des résistances et d'autres types de films dans des circuits microélectroniques, former des dispositifs photovoltaïques pour la conversion de l'énergie solaire, et pour de nombreuses autres applications. Une raison importante de la croissance rapide de la technologie de dépôt est l'amélioration de la compréhension de la physique et de la chimie des films, interfaces et des microstructures des films, rendue possible, des progrès remarquables de l'instrumentation analytique au cours des dernières années ^[1].

Un film mince peut être constitué de différents types de matériau, y compris des métaux, oxydes métalliques, nitrures métalliques ou des matériaux mixtes. Les films minces généralement sont fabriqués par dépôt d'atomes ou de molécules individuels, tandis que les films épais sont fabriqués par dépôt de particules. Des exemples de techniques de couches

épaisses sont la peinture, sérigraphie, revêtement sur verre et la pulvérisation au plasma. Les techniques à couches épaisses sont importantes et relativement peu coûteuses, mais elles n'offrent pas autant de contrôle de la qualité des matériaux que les techniques à couches minces ^[1].

Pour qu'un film mince soit utile, il doit posséder toutes ou la plupart des propriétés suivantes:

- a) Doit être chimiquement stable dans l'environnement dans lequel il doit être utilisé.
- b) Adhère à la surface qu'il recouvre (le substrat).
- c) Avoir une épaisseur uniforme.
- d) Être chimiquement pur ou de composition chimique contrôlée.
- e) Avoir une faible densité d'imperfection. En plus de ces caractéristiques générales, des propriétés spéciales peuvent être requises pour certaines applications ^[1].

Les avantages des dispositifs à couches minces par rapport aux matériaux massifs se résument en: faible consommation de matériaux, traitement facile, une utilisation possible de substrats flexibles, ainsi que des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points ^[3]. Il est bien connu que les propriétés des films minces dépendent de la méthode de dépôt utilisée, les propriétés et la flexibilité requises peuvent être obtenues en choisissant la méthode de dépôt appropriée. Les méthodes de dépôts des couches minces peuvent être largement classées en méthodes physiques et chimiques ^[4].

Les méthodes physiques présentent des inconvénients majeurs tels qu'une pression de travail élevée, la nécessité d'équipements sophistiqués, un coût élevé, un nettoyage après chaque dépôt...etc. Parmi les avantages, peut être utilisé pour déposer des films métalliques des composés, des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs, ou encore des polymères. Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie aérospatiale, électronique, optique et la mécanique. Les méthodes chimiques sont simples, économiques et pratiques pour le dépôt de divers matériaux tels que les chalcogénures métalliques, oxydes métalliques, hydroxydes métalliques et matériaux à compositions chimiques complexes ^[5, 6].

II.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces est due essentiellement à l'utilisation économique des matériaux en rapport avec leurs propriétés physico-chimiques, la simplicité,

et le coût des technologies mises en œuvre pour leur élaboration. Une grande panoplie de matériaux est utilisée pour élaborer ces couches minces: métaux, metalloïdes, alliages (binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), composés organo-métalliques, et les polymères ^[7].

La procédure employée pour l'élaboration d'une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle soit déposée sur un substrat amorphe, ou un substrat monocristallin de silicium. Il en résulte qu'une couche mince est anisotrope par construction ^[8].

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface: ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface, ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique). L'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises. Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie ^[9].

II.4. Techniques de déposition

Il existe plusieurs dizaines de techniques de dépôt de couches minces, ces techniques sont soit purement physiques, comme les méthodes d'évaporation, soit purement chimiques, comme les processus chimiques en phase gazeuse et liquide. On cite ci-dessous quelques processus de déposition des couches minces.

II.4.1. Pulvérisation cathodique

Une technique ancienne existe depuis le XIX^{ème} siècle ^[10]. Ce procédé de dépôt utilise l'énergie cinétique d'ions créés par une décharge électrique dans un gaz de faible pression pour casser les liaisons atomiques entre les atomes d'un matériau massif qui est porté à un potentiel négatif (cathode). Ce matériau qui subit le bombardement des ions est appelé cible. L'application d'une différence de potentiel entre cette cible et les parois d'un réacteur provoque le déplacement d'électrons qui ionisent les atomes d'un gaz neutre (généralement

L'argon) raréfié et produit un gaz partiellement ionisé que l'on appelle plasma (**Figure. II.2**). Pour qu'il y ait dépôt il faudra que les ions possèdent des énergies supérieures aux énergies "seuils de pulvérisation" des matériaux constituant la cible ^[11].

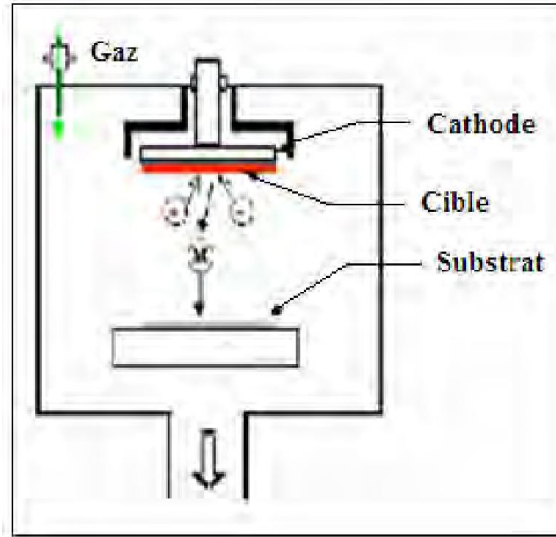


Figure. II.2: Schéma descriptif de la déposition par pulvérisation cathodique ^[11].

II.4.2. Pulvérisation magnétron

Cette évolution technologique permet de travailler à des pressions et tensions plus faibles et conduit à des taux de pulvérisation plus forts.

Les électrons émis par la cible en raison du bombardement d'argon sont confinés par combinaison des champs électriques et magnétiques et restent piégés le long des lignes de champs (**Figure. II.3**) et ionisent les atomes d'argon neutres en raison de collisions ^[12, 13]. Les ions chargés du gaz de travail accélèrent vers la cible et éjectent des atomes du matériau pulvérisé, ces atomes métalliques traversent le champ magnétique et se déposent sur le substrat qui est situé devant la cible ^[12, 13].

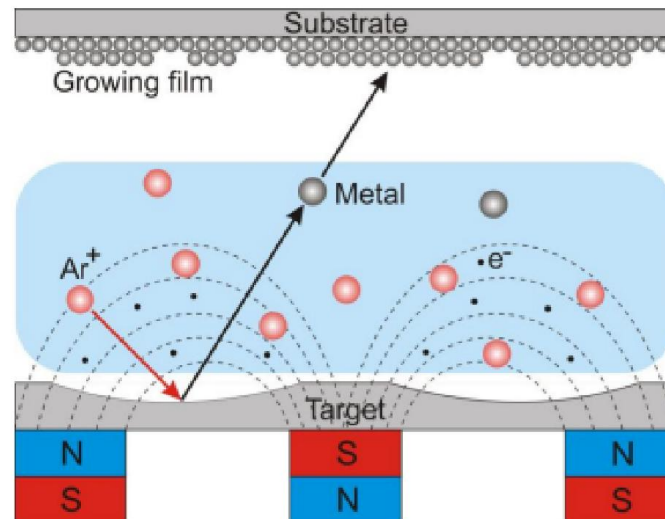


Figure. II.3: Schéma descriptive de pulvérisation magnétron.

II.4.3. Spin-coating

La technique spin-coating consiste à déposer un fluide sur un support puis évaporer le solvant par centrifugation (**Figure. II.4**). Néanmoins, dans le cas de fluides peu visqueux la surface obtenue est très irrégulière. Pour palier à ce problème le complexe peut être mélangé avec un polymère qui augmente la viscosité, mais l'inconvénient de cette méthode réside dans la perte d'une grande partie des propriétés électriques et optiques de ces films ^[14].

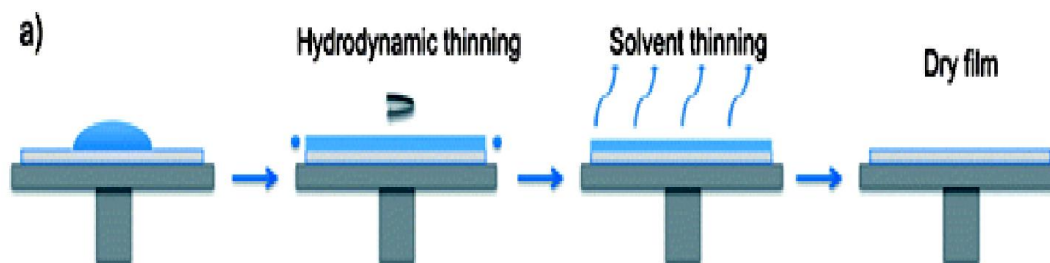


Figure. II.4: Schéma descriptive de la déposition par spin-coating.

II.4.4. Technique de Langmuir–Blodgett (LB)

Les monocouches de Langmuir Blodgett sont formées à l'interface aqueuse et transférées sur un support (**Figure. II.5**). Après évaporation du solvant, ce matériau forme un film mono-moléculaire à la surface de l'eau. Une barrière mobile permet de comprimer ce film afin de ne laisser aucun espace libre sur la surface ^[15, 16].

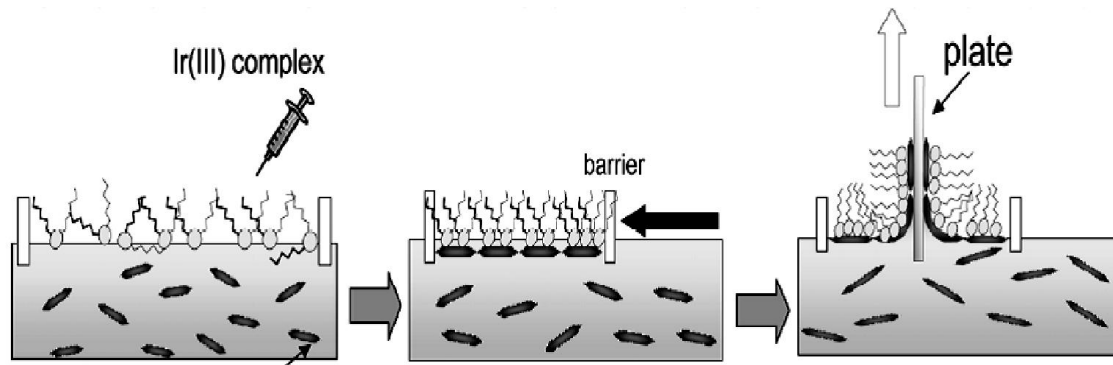


Figure. II.5: Deposition des monocouches de Langmuir Blodgett.

Toutes les molécules de complexes se disposent parallèlement les unes aux autres et de manière schématique, perpendiculairement au plan de la surface liquide, avec l'extrémité hydrophile au contact de l'eau. La surface du substrat est immergée perpendiculairement puis retirée doucement ^[15, 16].

II.4.5. Méthode de dépôt SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)

L'une des méthodes récentes les plus utilisées pour le dépôt de couches minces. Elle est également connue sous le nom de version modifiée de dépôt par bain chimique ^[17, 18]. La méthode SILAR est relativement nouvelle, qui a été rapportée pour la première fois en 1985 par Ristov et al ^[19]. Le nom SILAR a été attribué à cette méthode par Nicolau et Mernard (1985) et discuté dans leurs articles ultérieurs ^[20], qui traitent des couches minces de ZnS, CdZnS et CdS.

Dans le procédé SILAR (**Figure. II.6**), le substrat est d'abord immergé dans une solution contenant le cation métallique, rincé, puis immergé dans une solution contenant l'anion souhaité, puis rincé à nouveau. Cela donne (idéalement) une monocouche du dépôt. Le processus est ensuite répété autant de fois que nécessaire pour obtenir l'épaisseur requise. Il n'est probablement pas important que l'anion ou le cation soit adsorbé en premier (après le premier cycle, le processus devrait être le même, bien qu'il soit concevable que des différences d'adhérence au substrat puissent en résulter, selon l'ordre initial). Cette technique est lente et fastidieuse, mais l'automatisation du processus peut être effectuée, par laquelle le substrat est attaché à un moteur pas à pas qui le plonge et le retire alternativement d'une série de béciers ^[21].

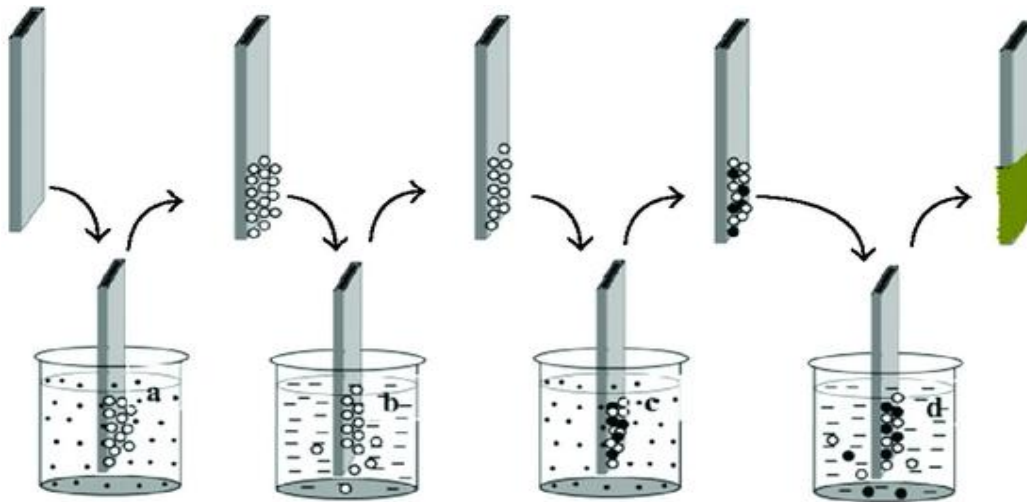


Figure. II.6: Différentes étapes de la technique SILAR.

Le procédé SILAR présente plusieurs caractéristiques intéressantes tels que : basse température de dépôt évitant ainsi, l'interdiffusion, contamination, et la redistribution des dopants. Outre les avantages évidents en termes d'économie d'énergie, le principal avantage est un taux de croissance relativement bon du film ^[21].

II.4. 6. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux, qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les précurseurs utilisés sont des organométalliques, qui sont éventuellement dilués dans un gaz porteur, et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Plusieurs réactions chimiques sont provoquées, donnant un produit solide. Les autres produits sont gazeux et doivent être acheminés hors réacteur (**Figure. II.7**).

Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs ^[22, 23].

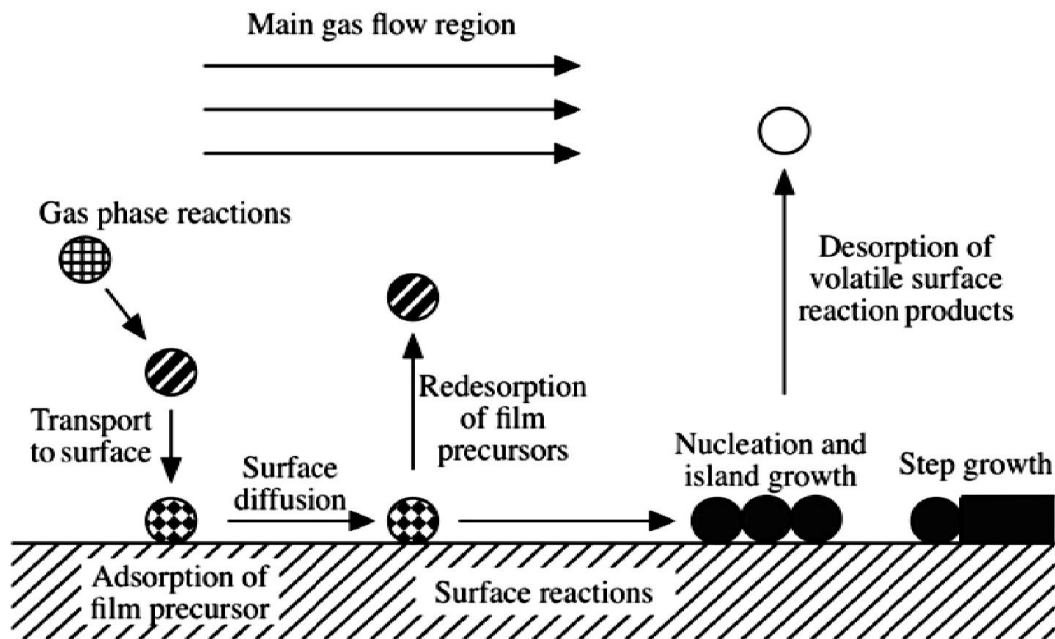


Figure. II.7: Dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement.

II.4. 7. Ablation laser pulsé

Cette technique dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous atmosphère gazeuse ou sous vide) afin de vaporiser une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat. Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet à l'infrarouge. La PLD est plus simple, utilisée pour la déposition des hétérostructures, et même avantageuse pour un transfert stœchiométrique de la cible au substrat ^[24].

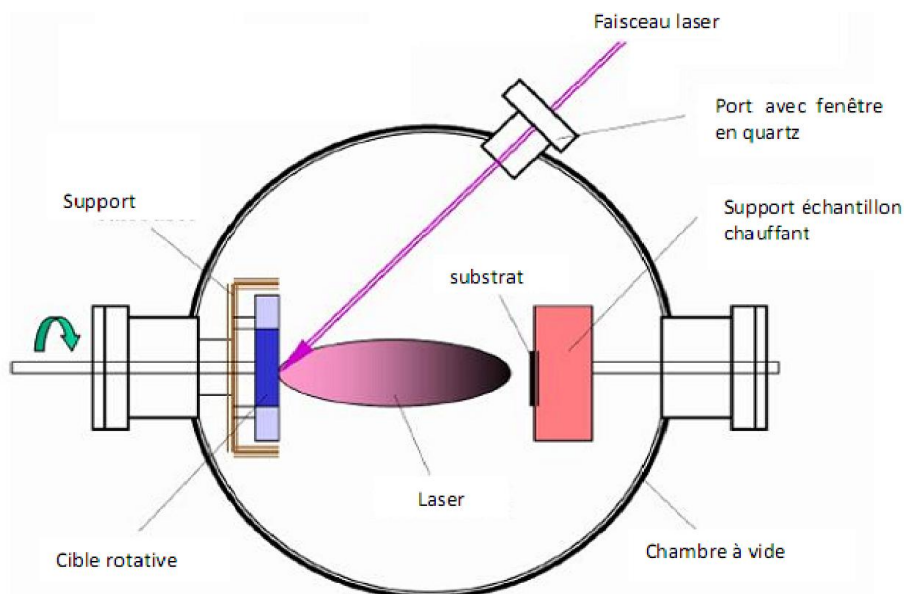


Figure. II.8: Schéma d'ablation laser pulsé.

II.4. 8. Spray pyrolyse

Une technique de dépôt utilisée pour préparer des couches minces et épaisses. Elle très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. L'équipement utilisé dans cette technique se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, substrat chauffé avec un régulateur de température. Dans un atomiseur ultrasonique les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.

Cette technique de déposition se base sur la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. Les particules du composé tombent sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [25].

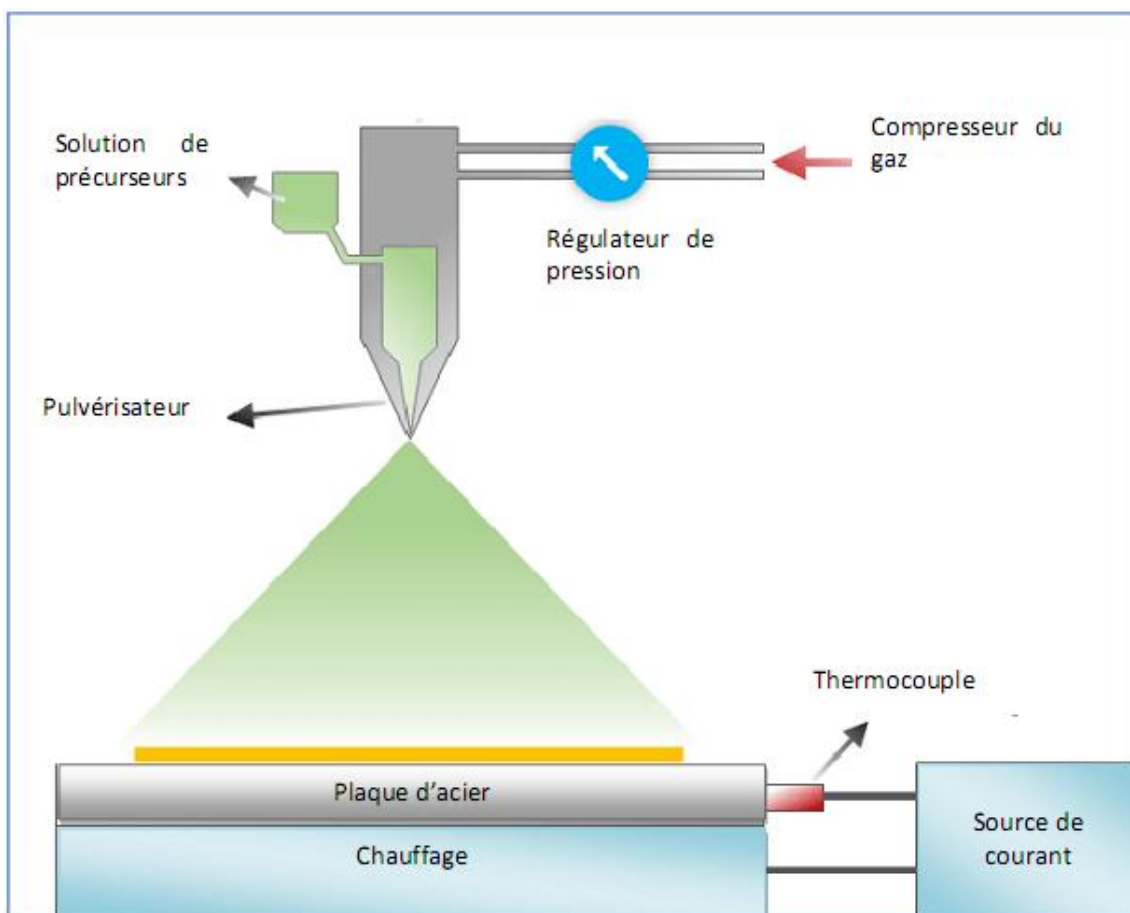


Figure. II.9: Schéma montre la technique de spray pyrolyse.

II.4.9. Méthode de déposition par bain chimique (CBD)

Dans notre travail, la méthode de déposition par bain chimique a été utilisée comme méthode de déposition pour l'élaboration de dépôts sous forme de couches minces, à base de complexes de Zn(II) et Mn(II).

Le dépôt par bain chimique provient des travaux du chimiste allemand Justus Von Liebig en 1835 ^[26, 27], lorsqu'il élabora des premiers miroirs d'argent obtenus par dépôt par bain chimique (CBD). La technique a été réalisée par la déposition d'une fine couche d'argent métallique sur du verre, par réduction du nitrate d'argent en solution (**Figure. II.8**).

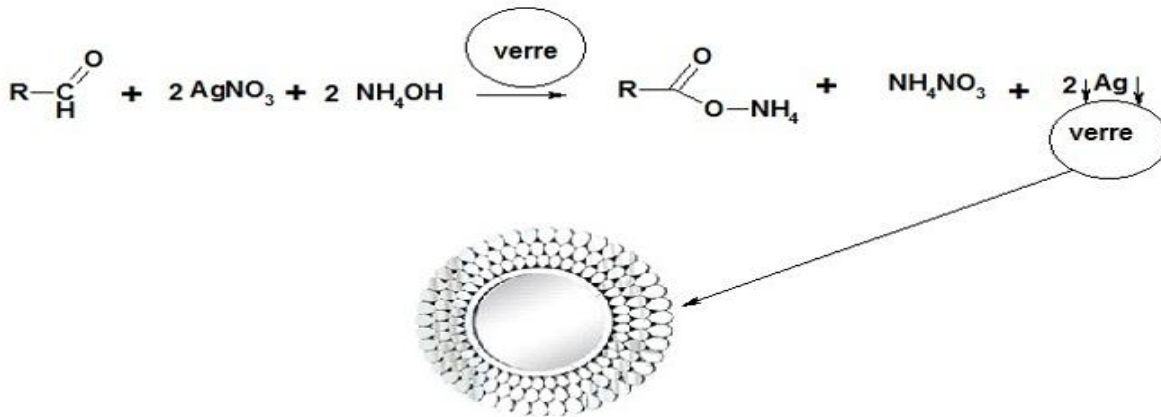


Figure. II.10: Fabrication des premiers miroirs à partir de la réduction du nitrate d'argent en solution par bain chimique (CBD) (Liebig, 1835) ^[26, 27].

Le principe général du CBD implique la dissolution d'un sel soluble du métal requis dans une solution aqueuse pour libérer des cations tandis que les anions sont générés à partir d'un composé approprié de l'élément non métallique, ensuite une réaction des anions et des cations (précurseurs) résulte un composé sous forme de couche mince sur un substrat plongé dans la solution. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous généralement à température modérée ($T < 100^\circ\text{C}$). En principe, le CBD peut être utilisé pour déposer tout composé qui satisfait aux quatre exigences de base suivantes ^[28].

- Le composé peut être fabriqué par simple précipitation.
- Le composé doit être relativement (et de préférence fortement) insoluble dans la solution utilisée.
- Le composé doit être chimiquement stable dans la solution. Si la réaction se déroule via l'anion libre, alors cet anion doit être lentement généré (pour éviter une précipitation soudaine).
- Si la réaction est du type à décomposition complexe, la décomposition du complexe métallique devrait également se produire lentement.

Cette technique attire actuellement une attention considérable car elle ne nécessite pas d'instruments sophistiqués, simple peu coûteuse ainsi qu'elle offre une bonne reproductibilité

une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain du pH de la solution chimique ou encore de la concentration des précurseurs ^[29, 30].

Dans ce travail nous avons utilisé une méthode 'surface de réponse' en exploitant un plan expérimental 'box behneken' afin d'étudier l'influence des facteurs sur le processus de déposition, ainsi sur la réponse choisie, dans notre cas est l'énergie de gap.

II.5. Plan expérimental

La méthode traditionnelle à un facteur à la fois, ne permet pas d'étudier les effets combinés de deux ou plusieurs variables sur une réponse mesurée. De plus, la méthode traditionnelle présente certains inconvénients tels que la durée et le coût plus élevé. Les méthodes chimio-métriques sont très utiles pour déterminer les effets d'interaction des paramètres, et aussi pour optimiser les paramètres efficaces avec un nombre minimum d'expériences ^[31]. Le RSM a été appliqué pour évaluer les effets de plusieurs facteurs et leurs interactions sur les réponses. Il a également été largement utilisé pour optimiser différents processus chimiques ^[32-34].

La méthode a été introduite par Box-Wilson, Box-Hunter, Bradley, Davies et Hunter ^[31]. L'idée principale de RSM est d'utiliser une séquence d'expériences conçues pour obtenir une réponse optimale.

RSM est couramment utilisé pour la conception expérimentale, la construction de modèles, pour obtenir des conditions optimales et la prise en compte de différents facteurs. L'évaluation d'une grande zone expérimentale peut être fournie par optimisation avec RSM et cette méthode montre également le rôle de chaque variable.

La représentation graphique de la fonction RSM est appelée réponse de surface et elle est utilisée pour décrire les effets individuels et cumulatifs des paramètres sur la réponse ^[35]. Le processus de plan peut être considéré comme suit ^[36]:

1. Formulation du problème.
2. Fixer les exigences de précision.
3. Sélectionner le modèle statistique pour la planification et l'analyse.
4. Construire la conception (optimale) de l'expérience.
5. Réalisation de l'expérience.
6. Analyse statistique des résultats observés.
7. Interpréter les résultats.

L'application de méthodologies de conception expérimentale sur des matériaux semi-conducteurs a augmenté ces dernières années. Ainsi sur des études des films minces, Sun et al.^[35] ont utilisé RSM pour optimiser et modéliser les conditions de préparation de nanoparticules de TiO₂ revêtues sur des microsphères de verre creuses. Saikaew et al.^[37] ont étudié l'optimisation du procédé de revêtement en couche mince d'oxyde de molybdène dopé au carbone en utilisant des expériences conçues. Tien et Lin^[38] ont étudié l'optimisation des paramètres de processus des films de dioxyde de titane par RSM. Yücelet al ont utilisé avec succès le RSM pour optimiser les conditions de dépôt de films minces de CdS préparés sur des substrats en verre par la technique de dépôt par bain chimique^[33].

Références

- [1] K. Seshan, Handbook of thin-film deposition processes and techniques principles, Methods, Equipment and Applications, William Andrew Publishing Norwich, 2nd edition, New York U.S.A (2001).
- [2] A. Ferdi, Synthèse et Propriétés électriques et optiques des composés du type Cu(In,Ga)Se₂, Thèse de doctorat, Université d'Annaba, (2009).
- [3] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solarenergy related applications, Solar Energy Materials and Solar Cells, 52 (1998) 313-344.
- [4] D. M. Mattox, "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing", William Andrew. (2010).
- [5] T. P. Niesen, M. R. De Guire, Review: deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions, Solid State Ionics 151 (2002) 61-68.
- [6] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, Materials Chemistry and Physics 65 (2000) 1-31.
- [7] S. Hariach, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2009).
- [8] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), Thèse de doctorat, Université de Constantine. (2010).
- [9] J. Liebig, Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols, Annalen der Chemie und Pharmacie 14 (1835) 133.
- [10] W. R. Grove, On the electro-chemical polarity of gases, Royal Society 142 (1852) 87.
- [11] H-J. Kim, H-C. Choe, Magnesium, silicon, and hydroxyapatite deposition on the Ti-xNb-2Ag-2Pt alloy by co-sputtering after nanotube formation, Surface & Coatings Technology 404 (2020) 126487
- [12] J. Musil, J. Vlcek, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques (2006) 67-110.
- [13] A. I. Kuzmichev, Magnetron sputtering systems, Avers Kiev 1 (2008).
- [14] W. Xiao, G.Han, Z. Chen, Ratiometric Fluorescent Sensing of Copper Ion Based on a Pyrene Schiff Base Langmuir-Blodgett Film, Sensor Letters 13 (2015) 501-505.
- [15] S. Acharya, J.P. Hill, Ariga, Soft Langmuir-Blodgett Technique for Hard Nanomaterials, Advanced Materials 21 (2009) 2959-2981.
- [16] A. Barraud, A. Ruaudel, M. Vandevyver, Procédé de fabrication d'un film mince comportant au moins une couche monomoléculaire de molécules non amphiphyles, Brevet français, 84 (1984) 07213.

- [17] V. D. Patake, C. D. Lokhande, Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO_2) thin films for supercapacitor application *Applied Surface Science* 254 (2008) 2820-2824.
- [18] R. R. Salunkhe, D. S. Dhawale, T. P. Gujar, C. D. Lokhande, Structural, electrical and optical studies of SILAR deposited cadmium oxide thin films: Annealing effect, *Material Research Bulletin* 44 (2009) 364-368.
- [19] M. Ristov, G. J. Sinadinovskia, I. Grozdanov, Chemical deposition of Cu_2O thin films, *Thin Solid Films* 123 (1985) 63-67.
- [20] Y. F. Nicolau and J. C. Mernard, Solution growth of ZnS , CdS and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism *Journal of Crystal Growth* 92 (1988) 128-142.
- [21] Gary Hodes, chemical solution deposition of semiconductor films, Marcel Dekker New York (2003).
- [22] N. Kamoun Allouche, T. Ben Nasr, N. T. Kamoun,. Synthesis and properties of chemical bath deposited ZnS multilayer films *Materials, Chemical Physics* 123 (2010) 620-624.
- [23] J. Zhao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, Organometallic chemical vapor deposition of high T_c superconducting films using a volatile, fluorocarbon based precursor, *Applied Physics Letters* 53 (1988) 1750.
- [24] Yimin Lu, Guojun Huang, Sai Wang, Chaowei Mi, Shangfang Wei, Fangtao Tian, Wei Li, Haiyuan Cao, Yong Cheng, A review on diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science* 541 (2021) 148573.
- [25] S.K. Shinde, S.M.Mohite, A.A.Kadam, H.M.Yadav, G.S. Ghodake, K.Y.Rajpure, D.S.Lee, D.-Y.Kim, Effect of deposition parameters on spray pyrolysis synthesized CuO nanoparticle thin films for higher supercapacitor performance, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 850 (2019) 113433.
- [26] J. Liebig, Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols, *Annalen der Chemie und und Pharmacie* 14 (2) (1835) 133.
- [27] J. Liebig, Ueber Versilberung Und Vergoldung Von Glas, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 98 (1) (1856) 132-139.
- [28] G. Hodes, M. Dekker, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Inc. New York (2003).
- [29] G. B. Devidas, S. A. Kadam, T. Sankarappa, Effect of Deposition Period and pH on Chemical Bath Deposited of PbSe Thin Films, *Advances in Applied Science Research* 7 (2016) 200-204.
- [30] W. L. Liu, C. S. Yang, S. H. Hsieh, W. J. Chen, C. L. Fern, Effect of deposition variables on properties of CBD ZnS thin films prepared inchemical bath of $\text{ZnSO}_4/\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7/\text{NH}_4\text{OH}$, *Applied Surface Science* 264 (2013) 213– 218.
- [31] R. G. Brereton, *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley & Sons Ltd (2003).

- [32] E. Yücel, Y. Yücel, I. Belenli, Optimization of fabrication conditions of MgB₂/Fe superconducting tapes using response surface methodology, *Journal of Material Science: Materials in Electronics* 23 (2012) 1284–1292.
- [33] E. Yücel, N. Güler, Y. Yücel, Optimization of deposition conditions of CdS thin films using response surface methodology, *Journal of Alloys and Compounds* 589 (2014) 207–212.
- [34] Y. Yücel, Optimization of immobilization conditions of *Thermomyces lanuginosus* lipase on olive pomace powder using response surface methodology, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 1 (2012) 39–44.
- [35] L. Sun, S. Wanb, Z. Yu, L. Wang, Optimization and modeling of preparation conditions of TiO₂ nanoparticles coated on hollow glass microspheres using response surface methodology, *Separation and Purification Technology* 125 (2014) 156–162.
- [36] D. Rasch, j. pilz, R. verdooren, A. gebhardt, *Optimal experimental design with R*, Taylor & Francis Group, Parkway NW, US (2011).
- [37] C. Saikaew, A. Wisitsoraat, R. Sootticoon, Optimization of carbon doped molybdenum oxide thin film coating process using designed experiments, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 1493–1502.
- [38] C. L. Tien, S. W. Lin, Optimization of process parameters of titanium dioxide films by response surfaces methodology, *Optics Communications* 266 (2006) 574–581.

Chapitre III

Photocatalyse

III.1. Photocatalyse

Le terme photocatalyse peut être défini comme le processus de catalyse d'une photoréaction souhaitée. La photocatalyse présente un intérêt particulier car l'un des réactifs est la lumière. Elle a des applications très variées, l'une de ces applications est le traitement des eaux usées ^[1]. Le catalyseur utilisé dans ce cas peut être soit en phase homogène, ou hétérogène de réactifs. Par conséquent, la photocatalyse peut être divisée en deux grandes catégories de catalyse homogène et hétérogène ^[2,3].

III.2. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène à base d'un photocatalyseur peut offrir une voie meilleure pour la conversion directe de l'énergie incidente en espèces catalytiquement actives, qui sont capables d'effectuer des réactions de réduction et d'oxydation ^[4]. La définition des réactions photocatalytiques hétérogènes demeure vague en raison de l'inclusion d'une grande variété de réactions: oxydations, déshydrogénation, transfert d'hydrogène, et échange isotopique deutérium-alcane, dépôt de métaux, détoxification de l'eau, élimination des polluants...etc ^[2]. La photocatalyse hétérogène pourrait être une technique potentielle de dégradation de composés organiques car elle permet la minéralisation des molécules organiques en CO₂ et H₂O, et elle évite la pollution secondaire. Dans ce processus, les propriétés photocatalytiques des matériaux jouent un rôle important, et ainsi, de nombreux photocatalyseurs ont été développés pour atteindre l'objectif ^[5]. En plus, les caractéristiques structurales et morphologiques de ces matières photoactives sont avérées cruciales dans la dégradation des polluants modernes ^[6,7].

La photocatalyse hétérogène peut être réalisée dans différents milieux ; phase gazeuse, phases liquides, organiques, pures, ou solutions aqueuses ^[8]. Elle ne peut se produire qu'en présence de trois composants de base : un photon émis, une surface de catalyseur, et un agent oxydant ^[9]. Elle se produit en cinq étapes ^[10]: (i) diffusion des molécules réactives à la surface, (ii) adsorption sur la surface, (iii) réaction sur la surface, (iv) désorption des produits de la surface, et (v) diffusion des produits. Cependant, cette méthode souffre de plusieurs inconvénients ; (i) l'agglomération du photocatalyseur entraîne une diminution de l'activité photocatalytique ; et (ii) le processus de récupération est difficile, et coûteux en raison de l'étape de filtration post-traitement...etc. Ces problèmes pourraient être surmontés en immobilisant les particules de catalyseur sur un support ou un film mince et en même temps, en améliorant la recyclabilité des photocatalyseurs ^[11].

La photocatalyse implique généralement le processus de photosensibilisation, où une réaction photochimique se produit en raison de l'absorption d'énergie photonique par une espèce appelée photosensibilisateur (catalyseur) ^[12], qui, dans la plupart des cas, se réfère à un semi-conducteur. Lorsque des photons entrants avec d'énergies supérieure ou égales à l'énergie de bande interdite (E_g) du photocatalyseur (**Figure. III.1**), ils sont absorbés par ce dernier, les électrons dans la bande de valence (BV) du photocatalyseur sont excités dans la bande de conduction (BC), laissant derrière eux un nombre égal de trous dans la BV. En dehors de la recombinaison qui peut se produire dans la masse ou à la surface du catalyseur, les paires électron/trou photo-générées se séparent les uns des autres et migreront vers des sites catalytiquement actifs à l'interface catalyseur/liquide, puis réagiront avec toutes les espèces adsorbées. Alternativement, si l'électron/trou n'a pas suffisamment de temps ou d'énergie pour migrer, la paire de charges peut se recombiner pour produire un phonon.

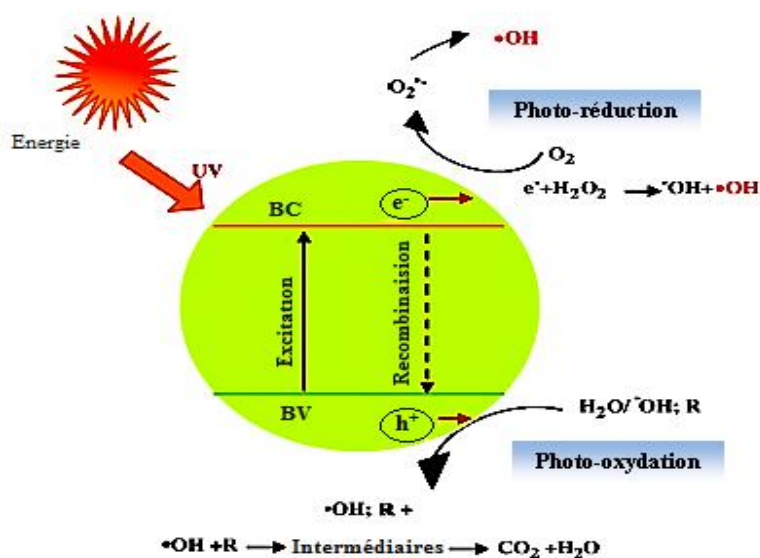


Figure. III.1: Mécanisme de photodégradation d'un polluant par la photo-catalyse ^[13].

Les équations (III.1) - (III.7) résument les réactions chimiques ultérieures qui ont lieu à la surface d'un photocatalyseur dans un milieu aqueux.



Les électrons de la bande de conduction peuvent être rapidement piégés par l'oxygène moléculaire absorbé à la surface, qui est réduit pour former un anion radical superoxyde (O_2^-). Cet anion superoxyde peut en outre réagir avec (H^+) pour générer un radical hydroperoxyde (HOO^*). Ces espèces réactives de l'oxygène peuvent également contribuer aux voies oxydatives, telles que la dégradation d'un polluant. Ainsi, tant des réactions photocatalytiques d'oxydation que de réduction génèrent de puissants radicaux de dégradation de polluants en milieu aqueux ^[14, 15].

III.3. Facteurs affectant la photocatalyse

Tous les photons incidents interagissant avec le photocatalyseur n'entraînent pas la génération des paires électron/trou. La majorité des paires générées pourraient être piégées sous forme d'ions ou se recombiner pour générer de la chaleur (phonon) dans le processus ^[16]. L'interaction catalyseur-photon elle-même dépend d'un certain nombre de facteurs, dont, la section transversale moyenne et la surface de la particule ainsi que la longueur d'onde de la lumière incidente. Les photons de plus petites longueurs d'onde sont absorbés plus près de la surface, tandis que la lumière visible (400-800 nm) peut pénétrer beaucoup plus profondément dans le matériau (jusqu'à quelques microns) avant de générer une paire électron/trou.

Des précautions doivent être prises lors de la sélection de la morphologie du catalyseur désigné. Une taille de particule inférieure augmente la surface spécifique, augmentant ainsi le nombre de photons incidents et réduisant la distance de migration des électrons et des trous. Cependant, une section transversale plus grande améliore le rapport de conversion photon en électron/trou. Autre facteur important, est la durée de vie de paire de charges et leur capacité de migration dans le matériau ^[16].

Pour concevoir un photocatalyseur efficace et stable pour l'utilisation de l'énergie solaire, plusieurs exigences critiques doivent être satisfaites. Principalement, le catalyseur responsable de la collecte de lumière doit posséder une bande interdite suffisamment grande pour fournir des électrons énergétiques, de sorte que $E_g > 1.23$ eV, et typiquement $E_g > 2.0$ eV ^[17, 18]. Cependant, la bande interdite doit également être suffisamment petite pour permettre un chevauchement d'absorption efficace avec le spectre solaire, de sorte que $E_g < 3,2$ eV ^[17, 18].

Le choix d'une bande interdite appropriée est un compromis entre une bande interdite basse (potentiel Redox plus faible, absorption élevée) et une bande interdite plus élevée (potentiel Redox plus élevé, absorption réduite).

Tous les catalyseurs hétérogènes peuvent être classés dans les catégories suivantes : (a) semi-conducteur dopé ; (b) semi-conducteur-semi-conducteur ; (c) molécule-semi-conductrice; (d) nano-hybride; (e) métal-semi-conducteur. Chacune de ces catégories a son propre ensemble d'avantages et inconvénients.

Il existe autres facteurs physico-chimiques affectant la performance de la photocatalyse.

III.3.1. Dose du photocatalyseur

La dose du catalyseur est l'un des paramètres importants lors de la conception d'une photoréaction, en particulier pour un système aqueux.

L'efficacité de la photocatalyse augmente avec l'augmentation de la dose du catalyseur jusqu'à ce qu'il atteigne une dose optimale. En augmentant la dose du catalyseur, la surface spécifique totale augmente, multipliant les sites actifs totaux pour que les réactions aient lieu sur la surface du catalyseur. En conséquence, il y aura une amélioration significative du nombre de radicaux hydroxyle et superoxyde qui accélèrent énormément la dégradation des contaminants organiques ^[19, 20].

Au fur et à mesure que davantage de catalyseur est ajouté à la solution, il contribuera progressivement aux effets de tamisage et de diffusion de la lumière ; ceci est dû à l'augmentation de la turbidité de la solution, augmentant ainsi l'opacité de la suspension, et affecte grandement la pénétration de la lumière dans la solution ^[21, 22]. Une surdose de catalyseur crée une agglomération entre les particules du catalyseur qui conduit à une baisse significative de la surface spécifique totale, et réduit considérablement l'absorption de la lumière, et l'adsorption des contaminants, et l'efficacité photocatalytique se trouve fortement affectée ^[23-25] ; en conséquence, le nombre de sites actifs disponibles diminue.

III.3.2. Concentration du réactif (colorant)

Généralement, les réactions photocatalytiques ont lieu à la surface du photocatalyseur. Le degré de concentration de contaminants organiques dans les solutions aqueuses a un impact significatif sur la performance de le processus photocatalyse. L'adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur et la quantité de photons arrivés à la surface du catalyseur pour photogénérer les radicaux HO[•] sont très importantes pour obtenir un processus photocatalytique à haut rendement ^[26, 27]. Il est bien entendu avec l'augmentation de la concentration de contaminants, cela entraînera une baisse du rendement de la photocatalyse après une certaine limite de concentration. Cela est dû à l'augmentation de la quantité de contaminants cibles qui sont adsorbés sur la surface du catalyseur. La pénétration de la

lumière dans la solution sera également affectée, réduisant ainsi la quantité de photons arrivés avec succès à la surface du catalyseur [28, 29]. En revanche, seule la quantité de contaminant adsorbée à la surface du photocatalyseur contribuera au processus photocatalytique et non celles de la majeure partie de la solution [26, 28].

Au fur et à mesure que de plus en plus les réactifs sont adsorbés, la demande d'espèces oxydantes et réductrices pour le processus de photocatalyse augmente également. Puisque d'autres facteurs, comme la dose du catalyseur, l'intensité lumineuse, et la période d'irradiation sont fixes, et le nombre de sites actifs disponibles sur la surface du catalyseur reste constant, En conséquence, les quantités disponibles des radicaux sont limitées et l'adsorption d'ions hydroxyle pour générer davantage de radicaux HO[•] ultérieurs est considérablement réduite [29].

Dans l'étude rapportée par Guettai et al, la dégradation photocatalytique a diminué de 100 à moins de 70% lorsque la concentration initiale de méthylorange (MO) augmente de 5 à 75 mg/l [30].

III.3.3. Effet du pH

Le pH de la solution doit être pris en compte lors du processus photocatalytique car il influence de manière critique les propriétés des particules de photocatalyseur, contribue ainsi de manière significative au processus photocatalytique, comme la vitesse de réaction. Par conséquent, cela affecte fortement le processus d'adsorption puisque les réactions photocatalytiques sont dites réactions de surface [31]. Les caractéristiques de la charge de surface sont fortement influencées par le pH du milieu, qui affecte considérablement les processus d'absorption et de désorption à la surface du photocatalyseur [32]; en outre la vitesse de la photocatalyse est également influencée par le pH de la solution en raison de la stabilité de dispersion du catalyseur [33].

III.3.4. Effet de l'intensité de la lumière

Pour lancer un processus de photocatalyse, la source lumineuse doit être à une certaine longueur d'onde. A une longueur d'onde donnée, la quantité de photon lumineux absorbée par le photocatalyseur dépend également de l'intensité de la source lumineuse. L'intensité lumineuse est l'un des facteurs importants influençant la vitesse de la photocatalyse ; car l'irradiation lumineuse fournit une certaine quantité de photons nécessaires pour le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction du photocatalyseur. Avec une plus grande quantité de radiations atteignant la surface du

catalyseur, plus de radicaux sont produits, engendrant une augmentation du taux de photodégradation ^[34, 35]. Cela montre que l'intensité lumineuse détermine grandement la vitesse à laquelle le photocatalyseur doit être initié, et la photogénération d'électron/trou ^[36, 37]. Il a également été montré qu'une trop grande intensité lumineuse peut entraîner des effets indésirables et favorise une recombinaison électron / trou plus rapide ^[31], concurrençant ainsi la formation de radicaux HO^{*} ^[38]. Avec une intensité encore plus élevée, le taux de dégradation ne dépend plus du rayonnement reçu, et il reste constant bien que le rayonnement augmente. Cela pourrait être dû à la limitation du transfert de masse au sein de la réaction, ce qui pourrait être dû au manque de piègeurs d'électrons, ou au manque de molécules organiques à proximité des surfaces du photocatalyseur ^[39].

III.3.5. Effet de la température

L'une des particularités du procédé photocatalytique est sa capacité à fonctionner à température ambiante et pression atmosphérique. Comme a été rapporté par Malato et al. (2003), la température optimale de fonctionnement du procédé photocatalytique est de l'ordre de 20-80°C ^[40], la température ne joue pas un rôle important dans le processus global de dégradation photocatalytique. Par conséquent, la photocatalyse hétérogène n'est pas très sensible à la température ^[21]. Il a également été montré que la température de la solution peut contribuer à un certain impact sur la vitesse de photodégradation des contaminants organiques. Bien que la photocatalyse ne dépend généralement pas de la température une augmentation de cette dernière ; peut augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques, mais elle peut entraîner une réduction des capacités d'adsorption des espèces réactives, et de l'oxygène dissous ; ce qui réduit considérablement le taux de photodégradation [2, 21, 23].

III.3.6. Effet de la surface spécifique

En général, une surface spécifique élevée présente un avantage au procédé de photocatalyse, car elle fournit une meilleure interaction, et des sites actifs plus larges par unité de surface. Ainsi, plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est grande, l'activité attendue est plus élevée. Cela signifie qu'avec l'augmentation de la surface, engendre une augmentation du nombre de sites actifs par unité de surface, améliorant ainsi l'adsorption des matières organiques récalcitrantes sur la surface du catalyseur ^[41]. Toutefois, il existe une limite inférieure pour la taille des particules du catalyseur (10 nm) ^[42].

III.4. Application de la photocatalyse

La photocatalyse est utilisée dans différents domaines notamment dans le traitement des eaux, production d'hydrogène, photosynthèse...etc.

III.4.1. Traitement des eaux

Même si l'eau pure ne contient pas des nutriments, elle est essentielle pour soutenir toutes les formes de vie connues sur notre planète. Sur les 3,5% d'eau douce dans notre planète, 1,74% est stockée sous forme de pergélisol (neige, glace et glaciers), tandis que les ~1,69% restants, constitue l'eau souterraine potable; utilisée pour subvenir aux besoins de l'ensemble de la population mondiale (7,6 milliards de personnes). Selon l'OMS, un être humain a besoin en moyenne d'au moins 20 L d'eau potable par jour; pour répondre aux besoins de base en matière d'hygiène et d'alimentation ^[43]. L'eau est également nécessaire à d'autres fins telles que la production alimentaire, nettoyage, cuisson, et processus industriels par conséquent, il est très important de s'assurer une qualité minimale acceptable d'eau. En 2018, environ 844 millions de personnes (~11% de la population mondiale) n'ont pas accès à l'eau potable.

La pollution de l'eau est liée à plus de 14000 décès chaque jour et est considérée comme l'une des principales causes de décès et de maladies dans le monde ^[44]. En outre, la majorité de la population touchée par cette crise mondiale de l'eau est concentrée dans les économies en développement. On estime que 580 personnes meurent chaque jour en Inde à cause de la pollution de l'eau, tandis que 90% de l'eau des grandes villes de Chine est gravement polluée. Les économies, la population et l'industrie en croissance dans ces régions sont toutes responsables de ces niveaux dangereux de pollution de l'eau. D'autres pratiques telles que le ruissellement de surface, les rejets agricoles, le manque d'assainissement adéquat et les usines de traitement de l'eau contribuent également à la pollution des sources d'eau douce ^[44].

Les contaminants ou polluants englobent un large éventail d'agents pathogènes et de composés chimiques, dont la majorité peut être naturellement présents dans les plans d'eau. Par conséquent, un polluant peut être défini comme toute substance au-dessus/au-dessous d'une certaine concentration de sorte que sa présence/absence peut présenter un danger environnemental et biologique. Néanmoins, les polluants de l'eau peuvent être principalement classés comme biologiques (agents pathogènes) ou chimiques (composés).

Les agents pathogènes sont des micro-organismes (bactéries, virus et vers) responsables de l'apparition et de la propagation de maladies chez les plantes, les animaux et les êtres humains. Quelques exemples courants comprennent E. coli, Salmonella et Norovirus.

Inversement, tout composé chimique qui est toxique, ou provoque des effets indésirables peut être classé comme un polluant chimique, y compris les détergents, les insecticides, les pesticides, les produits pharmaceutiques et les sous-produits industriels, y compris les colorants textiles.

Les méthodes traditionnelles d'élimination des polluants telles que le traitement chimique et la filtration mécanique sont gourmandes en énergie et coûtent cher, et tout retour direct sur investissement n'est récupéré qu'à plus long terme ^[45, 46].

L'un des principaux défis liés à l'utilisation de tels systèmes est la vaste infrastructure requise pour la collecte et la redistribution des polluants et des produits traités ^[47]. Le problème est encore aggravé par la génération de sous-produits chimiques qui nécessitent une élimination spécialisée ^[48, 49]. Il serait économiquement et énergétiquement avantageux que le traitement in situ d'une majorité de polluants puisse être entrepris avec un apport énergétique minime et des sous-produits indésirables.

Parmi les technologies actuellement disponibles et recherchées, la photocatalyse solaire est potentiellement capable de répondre à ces exigences ^[50, 51]. Le traitement photocatalytique de l'eau repose sur la génération des agents oxydants/réducteurs (ROS) puissants tels que les radicaux hydroxyles, les superoxydes, et les peroxydes qui peuvent oxyder/minéraliser une variété de contaminants organiques, inorganiques et biologiques. La plupart des polluants dissous peuvent être dégradés par une attaque avec ces agents à condition que leur potentiel de réduction/oxydation se situe dans les limites de bande du semi-conducteur utilisé.

L'avantage d'utiliser la photocatalyse pour le traitement des eaux réside dans sa simple structure, sa portabilité, le besoin d'infrastructures minimales et la disponibilité d'une énergie solaire gratuite et abondante ^[52].

Un autre aspect important favorisant le développement des stations de traitement photocatalytique des eaux est la non-sélectivité des agents actifs vis-à-vis des polluants chimiques et biologiques ^[50]. Ainsi, un seul traitement peut être appliqué pour éliminer et / ou inactiver une multitude de polluants ; par conséquent, le développement et l'intégration appropriés du traitement photocatalytique de l'eau sont considérés comme une étape importante vers le développement d'un avenir plus propre et durable. La dégradation du

colorant en phase aqueuse est l'un des tests les plus couramment utilisés pour discerner l'activité catalytique de tout semi-conducteur ^[50].

Les colorants organiques comme polluants, sont employés dans l'industrie textile et l'impression, mais une grande partie de la solution de colorants non traitée est souvent rejetée sous forme d'effluent industriel. La présence de colorants même à de faibles concentrations peut nuire la qualité de l'eau ^[50]. La majorité de ces colorants n'étant pas biodégradables, un traitement chimique est souvent utilisé pour leur élimination. La photocatalyse peut être utilisée pour minéraliser / dégrader des solutions aqueuses de colorant en présence de lumière solaire réelle ou simulée ^[53]. Si suffisamment de temps est prévu, la plupart des polluants organiques peuvent être oxydés pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau en tant que produits ultimes. La présence de colorants aqueux peut être facilement identifiée en raison de leur absorbance dans la région visible. Il existe d'autres classes de composés chimiques qui sont invisibles à l'œil nu.

Les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et les produits agricoles comme les engrais / insecticides peuvent avoir des effets désastreux tels que l'eutrophisation, perturbations endocriniennes et développement d'une résistance antimicrobienne ^[50]. Ceux-ci sont souvent difficiles à détecter à l'œil nu car ils n'absorbent pas dans la zone visible. De plus, comme ces produits chimiques proviennent d'une source diffuse contrairement aux rejets industriels, leur collecte et leur traitement sont difficiles. À cet égard, la non-sélectivité des agents oxydants/réducteurs générés dans la photocatalyse aqueuse peut prêter un avantage stratégique vers leur élimination en utilisant la lumière naturelle du soleil ^[54, 55].

La dernière catégorie de polluants des eaux est constituée de microbes tels que les bactéries, les virus, et les champignons, qui peuvent propager des maladies d'origine hydrique en entrant en contact avec de l'eau contaminée ^[56]. Contrairement aux polluants chimiques et aux rejets industriels, la croissance des microbes dans les eaux usées est principalement liée à une mauvaise manipulation de ces eaux, et des produits d'assainissement. Le rejet direct d'eaux usées non traitées dans les milieux récepteurs donne à ces microbes un environnement idéal pour une croissance incontrôlée, dans lequel ils peuvent se multiplier rapidement et perturber l'écosystème. Le traitement photocatalytique des eaux usées pour l'élimination des impuretés microbiennes a déjà été étudié à grande échelle ^[56]. La désinfection photocatalytique des agents pathogènes se fait soit par la génération de ROS, soit par la formation d'ions métalliques. Les ROS et les ions métalliques attaquent la membrane externe et la paroi cellulaire affectant la perméabilité de la cellule. La rupture de la paroi cellulaire est

suivie d'une peroxydation lipidique de la membrane cytoplasmique, provoquant finalement la désactivation de la cellule [56, 57].

Dans la présente étude nous avons utilisé les complexes de nitroprussiate de zinc et nitroprussiate de manganèse comme nouveaux photocatalyseurs pour la dégradation, sous irradiation solaire du méthyle orange, choisi comme polluant modèle.

Les nitroprussiates de métaux (MNP) ont récemment reçu une grande attention de la part de la communauté scientifique comme capteurs électrochimiques en raison de leur polyvalence et de leur activité électrocatalytique [58, 59]. Ainsi ces composés ont montré des propriétés fonctionnelles supérieures ou avantageuses pour un large éventail d'applications technologiques, notamment la catalyse, optique, microélectronique, physique, l'ingénierie... etc [60-62].

Le méthyle orange appartient à la catégorie des colorants azoïques, découvert en 1863 par Mitscherlich. Ces colorants sont rejetés comme effluents [63]. Ces effluents causent des problèmes environnementaux majeurs, ils influencent l'aspect naturel des rivières et ont un impact négatif sur la vie aquatique, et sont considérés comme une source de pollution non désirable car une faible concentration de colorants est clairement visible et réduirait l'action de la photosynthèse, causant des ravages majeurs à l'écologie, l'agriculture, l'aquaculture, et la santé publique [64, 65].

III.5. Etudes antérieures sur la dégradation photocatalytique

La plupart des études antérieures relatives à la dégradation photocatalytique ont ciblés des colorants ioniques (colorants basiques et/ou acides), utilisant le catalyseur TiO_2 comme catalyseur disponible commercialement [53, 66-68]. Le TiO_2 , nommé Degussa P25 est le plus utilisé, sa surface spécifique est de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et une taille moyenne de particules environ 30 nm [68].

Lachheb et al. [53] ont rapportés que Degussa P25 pouvait photodégrader cinq types de colorants différents (**Tableau. III.1**), dont quatre sont des colorants modèles simples, généralement utilisés comme indicateurs de pH.

Tableau. III.1 : Equations d'oxydation total de 5 colorants

Colorants	Réaction d'oxydation
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}N_3S^+ + 51/2O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 3NO_3 + SO_4^{2-} + 6H^+ + 6H_2O$
Orange G	$C_{16}H_{11}N_2O_3S + 20 O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 2NO_3 + SO_4^{2-} + 9H^+ + H_2O$
Alizarine S	$C_{14}H_7O_7S + 14 O_2 \longrightarrow 14CO_2 + SO_4^{2-} + 3 H^+ + 2H_2O$
Rouge de méthyle	$C_{15}H_{15}N_3O_2 + 43/2 O_2 \longrightarrow 15CO_2 + 3NO_3 + 3H^+ + 6H_2O$
Rouge de congo	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2 + 91/2 O_2 \longrightarrow 32CO_2 + 6NO_3 + 2SO_4^{2-} + 8H^+ + 7H_2O$

Une minéralisation complète de ces colorants (dans lesquels tout le carbone est converti en CO_2) a été atteint après 60 minutes sous irradiation.

Arbuj et al. ^[69] ont rapporté en 2010 une méthode de synthèse de TiO_2 de photoactivité comparable à Degussa P25. La synthèse a été réalisée par hydrolyse du précurseur de tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) suivie d'un séchage à 100 °C. La calcination à 750°C a donné un rapport 80:20 anatase: rutil, qui a donné de meilleure dégradation photocatalytique du colorant de bleu de méthylène.

Très peu de recherches ont été rapportées sur la dégradation photocatalytique des colorants à l'aide de nano-ferrites.

Li et al. ^[70], ont évalué la dégradation photocatalytique de la rhodamine B sous lampe au xénon et rapporté que le radical hydroxyle joue un rôle important dans la réaction photocatalytique.

Autres recherches ont été rapportés sur la dégradation des colorants organiques tels que ; la dégradation du méthyle orange par $Zn(0)$ supporté par le gel de silice sous différentes conditions. Les résultats montrent que la dégradation par $Zn(0)$ seul était lente et incomplète en raison de la corrosion rapide des particules de $Zn(0)$. La dégradation peut nettement augmenter lorsque $Zn(0)$ et le gel de silice coexistent dans des conditions neutres et alcalines. L'élimination du colorant a été améliorée avec la diminution du pH, et l'augmentation de la quantité initiale de gel de silice et de $Zn(0)$. La dégradation peut être décrite par une cinétique de premier ordre ^[71].

Yizhu Wang et al. ont synthétisé des nanotubes de $\gamma-Fe_2O_3/TiO_2$ magnétiquement séparable. Les nanotubes ont été systématiquement caractérisés et ont montré de forte absorption dans la région visible. Sous lumière solaire, 91% de méthyle orange a été dégradé

par les nanotubes. Le catalyseur γ -Fe₂O₃/TiO₂ peut être recyclé par un champ magnétique externe afin de le réutiliser sans perte évidente de son efficacité photocatalytique ^[72].

Des nano-composites mésoporeux de TiO₂ dopé par N, supportés par des couches de ZnAl ont été facilement synthétisés par une méthode d'adsorption-sol-gel. Les nano-composites ont été utilisés à la dégradation du méthyle orange sous irradiation ultraviolet et visible respectivement. Les résultats catalytiques ont montré un taux de dégradation plus élevé atteint 96,2% à 0,5 h sous irradiation UV, alors qu'une dégradation atteint 87,6% à 1 h sous la lumière visible ^[73].

Tripathy et al. ^[74] ont utilisé des sphères poreuses d'oxyde de zinc (ZnO) à la dégradation du méthyle orange sous irradiation ultraviolet. Une décomposition rapide du méthyle orange a été observée avec un taux de dégradation de 96,3% dans les 120 minutes initiales, ce qui est attribué à la grande surface spécifique (114,6 m²g⁻¹) de ZnO, et à la distribution étroite de la taille des pores (2,5 à 25 nm).

Wang et al. ^[75] ont développé une méthode hydrothermale pour préparer SnO_x/Zn₂SnO₄ (SZTO-H), afin de l'appliquer à la dégradation du méthyle orange et du benzène gazeux.

Guguloth et al. ^[76] ont synthétisé de nouveaux complexes à base du plomb utilisant la base de Schiff comme ligand macrocyclique (TPTTP : Tetraphenyl-1,5,12,16-tetraaza-tricyclo [14.2.2.06,11] eicosa-4,6(11),7,9,12-pentaene).

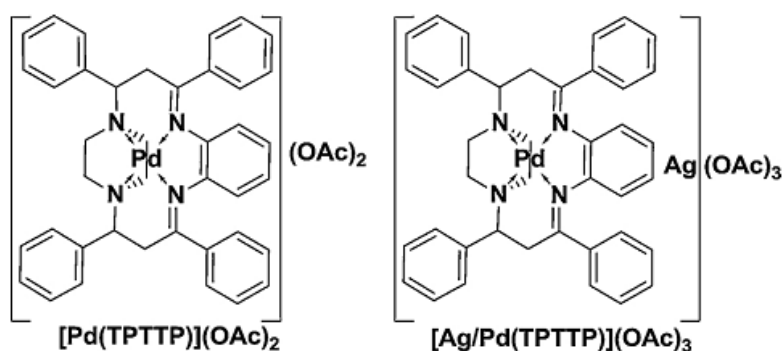


Figure. III.2: Structures des complexes à base du plomb.

Le composé présente une géométrie plane carrée avec une coordination des ligands via l'azométhine et des atomes d'azote. Les nouveaux complexes [Pd(TPTTP)](OAc)₂ et [Ag/Pd(TPTTP)](OAc)₃ sont utilisés à la dégradation sous lumière visible des colorants suivants : méthyle orange, rouge Congo et du rouge Alizarin S, comme polluants standard

modèles rejetés par les industries textiles. $[\text{Ag}/\text{Pd}(\text{TPTTP})](\text{OAc})_3$ présente une activité plus élevée que $[\text{Pd}(\text{TPTTP})](\text{OAc})_2$ en raison de la faible énergie de la bande interdite, de la surface spécifique élevée et de la nature plus induite par la lumière pour la génération de radicaux $^{\circ}\text{OH}$ tout au long de la réaction catalytique ^[76].

Yuxiang et al. ^[77] ont développé un nouveau type de photocatalyseur ternaire hétérostructuré ($\text{CaTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{AgBr}$) (**Figure. III.3**), par l'assemblage des nanofeuilles de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ et des nanoparticules de AgBr à la surface des nano-cubes de CaTiO_3 . La structure, morphologie, composition chimique, états de valence des éléments, propriétés optiques, groupes fonctionnels de surface et le potentiels de bande interdite du photocatalyseur ont été étudiés par DRX, MEB, TEM, XPS, FT-IR, spectrophotométrie UV et mesure électrochimique. Le RhB a été utilisé comme polluant modèle pour évaluer la performance photocatalytique du composé sous une lumière du soleil simulé. Le composite $\text{CaTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{AgBr}$ a présenté une excellente capacité de photodégradation concernant le RhB, en particulier, CTO/10%CN/50% AgBr peut éliminer 99,6% de RhB après 30 min, il possède une activité photocatalytique d'environ 28,3, 19,9 et 2,0 fois plus grande que celle du CaTiO_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ et AgBr , respectivement.

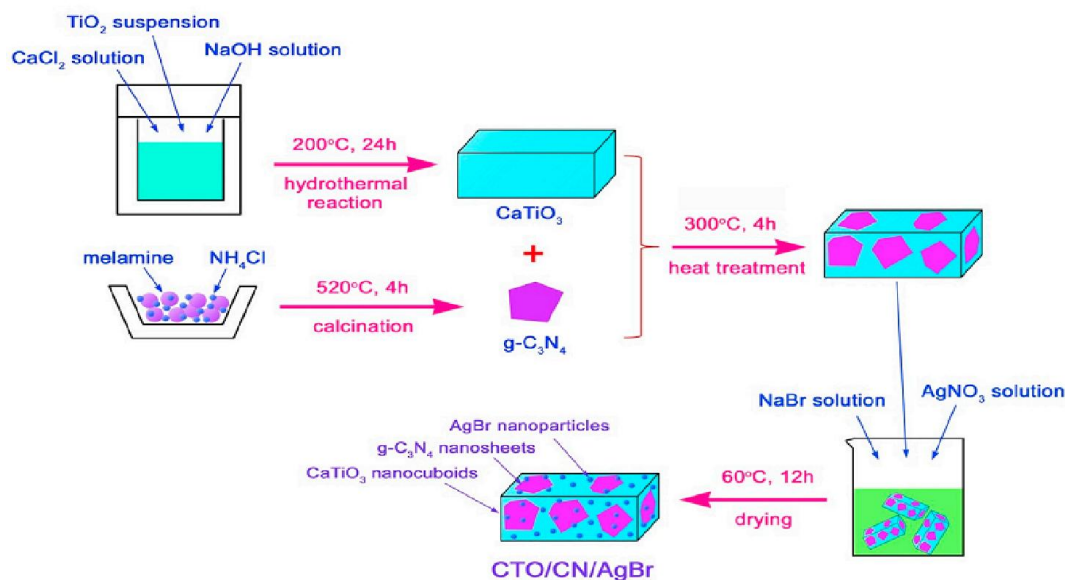


Figure. III.3: Etapes de la synthèse de $\text{CaTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{AgBr}$ ^[77].

Djebli et al. ^[78] ont synthétisé le nitroprussiate du zinc par une simple méthode de précipitation de goutte à goutte, ce composé a été utilisé comme nouveau photocatalyseur. Il a été caractérisé par différentes techniques à savoir : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier, spectroscopie

Raman et spectrophotométrie UV-Vis. La performance catalytique de ce catalyseur a été testée par la photodégradation du méthyle orange sous irradiation solaire en étudiant l'influence des paramètres physico-chimiques tels que : la dose du catalyseur, concentration de $[H_2O_2]$ ajoutée, pH du milieu, et la concentration initiale du méthyle orange. Le catalyseur a présenté une activité photocatalytique excellente en dégradant un taux du méthyle orange atteint $\sim 100\%$ au premier 20 min de temps de contact.

Références

- [1] A. Supsakulchai, G. H Ma, M. Nagai, S. Omi, Performance of titanium dioxide microcapsules as a photo-oxidation catalyst for decolourization of methylene blue, *Journal of Microencapsulation* 20 (2003) 19-33.
- [2] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [3] L. Hao, S. Weina, H. Wenchao, Y. En-Ping, H. Junbo, C. Zhifan, L. Shuangshuang, S. Yan, W. Mingkui, Y. Yang, Carbon quantum dots/TiO₂ electron transport layer boosts efficiency of planar heterojunction perovskite solar cells to 19%, *Nano Letters* 17 (2017) 2328.
- [4] K. M. Sung, C. Kangwoo, J. Boyoung, L. Jaesang, L. Yunho, L. Changha, J. C. Kyoung, W. H. Seok, Substrate-immobilized electrospun TiO₂ nanofibers for photocatalytic degradation of pharmaceuticals: the effects of pH and dissolved organic matter characteristics, *Water Research* 86 (2015) 25-34.
- [5] R. Sasikala, K. Karthikeyan, D. Easwaramoorthy, I. Mohammed Bilal, S. Kutti Rani, Photocatalytic degradation of trypan blue and methyl orange azo dyes by cerium loaded CuO nanoparticles, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 6 (2016) 45–53.
- [6] B. Subash, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, M. Shanthi, ZnS–Ag–ZnO as an excellent UV-light-active photocatalyst for the degradation of AV 7, AB 1, RR 120, and RY 84 dyes: synthesis, characterization, and catalytic applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 12953–12963.
- [7] R. Georgekutty, M.K. Seery, S.C.A. Pillai, Highly efficient Ag–ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 13563–13570.
- [8] A. Sobczynski, A. Dobosz, Water Purification by Photocatalysis on Semiconductors, *Polish Journal of Environmental Studies* 10 (2001) 195-205.
- [9] T. Chao Min, M. Abdul Rahman, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1648-1660.
- [10] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere* 48 (2002) 1047–1060.
- [11] A. Mohd Hir, P. Moradihamedani, A. H. Abdullaha, M. Azuwa Mohamed, Immobilization of TiO₂ into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye, *Materials Science in Semiconductor Processing* 57 (2017) 157–165.
- [12] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry Photobiology A* 108 (1997) 1–35.

- [13] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, M. a. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination* 261 (2010) 3–18.
- [14] Z. Dandan, C. Xu-Ning, W. Xinchen, Precise Formation of a Hollow Carbon Nitride Structure with a Janus Surface To Promote Water Splitting by Photoredox Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016) 11512.
- [15] C. Wan-Ting, C. Andrew, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss, G. I. N. Waterhouse, Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol–water mixtures, *Journal of Catalysis* 326 (2015) 43-53.
- [16] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications, *Chemical reviews* 112 (2011) 1555.
- [17] D. D. Dionysiou, G. Li Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann, *Photocatalysis: applications* Royal Society of Chemistry (2016).
- [18] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A. A Al-Ghamdi, Heterojunction photocatalysts, *Advanced Materials* 29 (2017) 1601694.
- [19] J. A. Byrne, B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McKinney, M Rouse, Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1998) 25-36.
- [20] I. Mazzarino, P. Piccinini, L. Spinelli, Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors, *Catalysis Today* 48 (1999) 315-321.
- [21] M. Kositzi, I. Poulios, K. Samara, E. Tsatsaroni, E Darakas, Photocatalytic oxidation of Cibacron Yellow LS-R, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 680-685.
- [22] M. Mrowetz, E Selli, Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 180 (2006) 15-22.
- [23] A. Chatzitakis, C. Berberidou, I. Paspaltsis, G. Kyriakou, T. Sklaviadis, I. Poulios, Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol, *Water Research* 42 (2008) 386-394.
- [24] K. Hayat, M. A. Gondal, M. M. Khaled, S. Ahmed, A. M Shemsi, Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 122-129.
- [25] C. Lu, Y. Wu, F. Mai, W. Chung, C. Wu, W. Lin, C Chen, Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 310 (2009) 159-165.
- [26] M. Mahalakshmi, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 240-245.

- [27] W. Wu, S. Gao, W. Tu, J. Chen, P. Zhang, Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles, *Particuology* 8 (2010) 453–457.
- [28] S. Rabindranathan, S. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides, *Journal of Hazardous Materials* 102 (2003) 217–229.
- [29] C. Sirtori, P. K. Altvater, A. M. de Freitas, P. G Peralta-Zamora, Degradation of aqueous solutions of camphor by heterogeneous photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials* 129 (2006) 110–115.
- [30] N. Guettaï, H. A. Amar, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study, *Desalination* 185 (2005) 427–437.
- [31] M. I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 89–114.
- [32] A. Piscopo, D. Robert, J. V. Weber, Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 117–124.
- [33] A. Dyk, A. Heyns, Dispersion Stability and Photo-activity of Rutile (TiO₂) Powders, *Journal of Colloid and Interface Science* 206 (1998) 381–391.
- [34] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials* 133 (2006) 226–232.
- [35] A. Shafaei, M. Nikazar, M. Arami, Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: comparative study, *Desalination* 252 (2010) 8–16.
- [36] A. E. Cassano, O. M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catalysis Today* 58 (2000) 167–197.
- [37] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, I. Di Somma, Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Applied Catalysis B: Environmental* 170 (2015) 90–123.
- [38] D. Beydoun, R. Amal, G. K. C. Low, S. McEvoy, Novel photocatalyst: titania-coated magnetite. Activity and photodissolution, *Journal of Physical Chemistry. B* 104 (2000) 4387–4396.
- [39] A. N. M. T. Silva, E. Nouli, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂-assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 11–22.
- [40] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J. M. Herrmann, A. R. Fernandez-Alba, Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 349–357.

- [41] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M. Z.-C. Hu, Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 373–379.
- [42] D. W. Bahnemann, Ultrasmall Metal Oxide Particles: Preparation, Photophysical Characterization, and Photocatalytic Properties, *Israel Journal of Chemistry* 33 (1993) 115–136.
- [43] R. Reed, S. Godfrey, S. Kayaga, B. Reed, J. Rouse, J. Fisher, K. Vilholth, F. Odhiambo, Technical notes on drinking-water, sanitation and hygiene in emergencies, Southborough (UK): World Health Organization, Water, Engineering and Development Centre (2013).
- [44] P. J. Landrigan, R. Fuller, N. JR. Acosta, O. Adeyi, R.t Arnold, A. Bibi Baldé, R.Bertollini, S. Bose-O'Reilly, J. I. Boufford, P. N Breyse, The Lancet Commission on pollution and health, *The lancet* 391 (2018) 462-512.
- [45] Y. Jiang, P. Hellegers, Joint pollution control in the Lake Tai Basin and the stabilities of the cost allocation schemes, *Journal of Environmental Management* 184 (2016) 504-516.
- [46] T. H. Tietenberg, L. Lewis, *Environmental and natural resource economics*, Routledge (2016).
- [47] A. V Kneese, *The economics of regional water quality management*, Routledge, (2013).
- [48] Z. Qi, Y. Xiaoqiu, D. Wenchao, L. X Chris, L. Xing-Fang, Characterization of natural organic matter in water for optimizing water treatment and minimizing disinfection by-product formation, *Journal of Environmental Sciences* 4 (2016) 1-5.
- [49] X. Hangzhou, P. Haiyan, J. Yan, X. Hongdi, M. Chunxia, S. Jiongming, L. Hongmin, Characteristics of water obtained by dewatering cyanobacteria-containing sludge formed during drinking water treatment, including C, N-disinfection byproduct formation, *Water Research* 111 (2017) 382-392.
- [50] D. Shuying, F. Jinglan, F. Maohong, P. Yunqing, H. Limin, H. Xiao, L. Menglin, S. Jingyu, S. Jianhui, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review, *Rsc Advances* 5 (2015) 14610-14630
- [51] L. Seul-Yi, P. Soo-Jin, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1761-1769.
- [52] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar energy* 77 (2004) 445-459.
- [53] K. K. Ioannis, A. A. Triantafyllos, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1-14.
- [54] A. Jing, Z. Qixing, Degradation of some typical pharmaceuticals and personal care products with copper-plating iron doped Cu₂O under visible light irradiation, *Journal of Environmental Sciences* 24 (2012) 827-833.
- [55] L. Guisheng, Z. Ya, W. Ling, W. Fang, W. Rong, Z. Dieqing, Z. Jian, . Hexing, An efficient round-the-clock La₂NiO₄ catalyst for breaking down phenolic pollutants, *RSC advances* 2 (2012) 4822-4828.

- [56] P. Venkata Laxma Reddy, Beluri Kavitha, Police Anil Kumar Reddy, Ki-Hyun Kim, TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: a review, *Environmental research* 154 (2017) 296-303.
- [57] I. Bano, R. V. Kumar, A. Hameed, In vitro bactericidal and TEM study of the interaction of Ag-modified titania with coliform bacteria, *International journal of environmental health research* 23 (2013) 407-418.
- [58] H. Razmi, H. Heidari, Nafion/lead nitroprusside nanoparticles modified carbon ceramic electrode as a novel amperometric sensor for L-cysteine, *Analytical Biochemistry* 388 (2009) 15–22.
- [59] X. Zhiyin, C. Cai, T. Lu, Effects of a surfactant on the electrocatalytic activity of cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode towards the oxidation of dopamine, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* 16 (2004) 674-683.
- [60] S. Devaramani, P. Malingappa, Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nano particles: application to sulite sensing in food and water samples, *Electrochimica Acta* 85 (2012) 579–587.
- [61] M. Najai, M. A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples, *Food Chemistry* 158 (2014) 125–131.
- [62] M. Bijad, H. Karimi-Maleh, M. A. Khalilzadeh, Application of ZnO/CNTs nanocomposite ionic liquid paste electrode as a sensitive voltammetric sensor for determination of ascorbic acid in food samples, *Food Analytical Methods* 6 (2013) 1639–1647.
- [63] N. Guettai, H Ait, Amar, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study, *Desalination* 185 (2005) 427-437.
- [64] K. Ioannis, A. Triantafyllos, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis B-Environmental* 49 (2004) 1-14.
- [65] C. You-Peng, S.Y. Liu, Y. Han-Qing, H. Yin, L. Qian-Rong, Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions, *Chemosphere* 72 (2008) 532-536.
- [66] H. Lachheb, P. Eric, H. Ammar, M. Ksibi, E. Elaloui, G. Chantal, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B-Environmental* 39 (2002) 75-90.
- [67] N. M. Mahmoodi, M. Arami, Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 94 (2009) 20-24.
- [68] U. G. Akpan, B. H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review, *Journal of hazardous materials* 170 (2009) 520-529.

- [69] S. S. Arbu, R. R. Hawaldar, U. P. Mulik, B. N. Wani, D. P. Amalnekhar, S. B. Waghmode, Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ towards methylene blue degradation, *Materials Science and Engineering: B* 168 (2010) 90-94.
- [70] X. Li, Y. Hou, Q. Zhao, L. Wang, A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation, *Journal of colloid and interface science* 358 (2011) 102-108.
- [71] J. Guo, D. Jiang, Y. Wu, P. Zhou, Y. Lan, Degradation of methyl orange by Zn(0) assisted with silica gel, *Journal of Hazardous Materials* 194 (2011) 290–296.
- [72] W. Yizhu, F. Xiaobin, W. Shulan, Z. Guoliang, Z. Fengbao, Magnetically separable g-Fe₂O₃/TiO₂ nanotubes for photodegradation of aqueous methyl orange, *Material Research Bulletin* 48 (2013) 785–789.
- [73] A. Xia, G. Chengyun, L. Jiayou, X. Wu, X. Xianmei, Synthesis of mesoporous N-doped TiO₂/ZnAl-layered double oxides nanocomposite for efficient photodegradation of methyl orange, *Material Science of Semiconductor Processing* 34 (2015) 162–169.
- [74] N. Tripathy, R. A. HyeonKuk, D. H. Lee, H. Yoon-Bong, G. Khang, Rapid methyl orange degradation using porous ZnO spheres photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology B* 161 (2016) 312–317.
- [75] W. Jinghui, L. Hui, M. Sugang, L. Zhang, F. Xianliang, C. Shifu, One-pot hydrothermal synthesis of highly efficient SnO_x/Zn₂SnO₄ composite photocatalyst for the degradation of methyl orange and gaseous benzene, *Applied Catalysis B-Environmental* 200 (2017) 19–30.
- [76] G. Venkanna, A. Jakeer, S. Mahesh, C. G. Vijaya, C. Prabhakar, P. Someshwar, A very fast photodegradation of dyes in the presence of new Schiff's base N4-macrocyclic Ag-doped Pd(II) complexes under visible-light irradiation, *Journal of Photochemistry Photobiology A* 382 (2019) 111975.
- [77] Y. Yuxiang, Y. Hua, Y. Zao, L. Ruishan, X. Tao, Design of ternary CaTiO₃/g-C₃N₄/AgBr Z-scheme heterostructured photocatalysts and their application for dye photodegradation, *Solid State Sciences* 100 (2020) 106102 1-11.
- [78] A. Djebli, A. Boudjemaa, H. Bendjeffal, H. Mamine, T. Metidji, H. Bekakria, Y. Bouhedja, Photocatalytic degradation of methyl orange using Zn@[Fe(CN)₅NO] complex under sunlight irradiation, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 50 (2020) 1115–1122.

Partie expérimentale

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation

des composés à base du Zn et

du Mn

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, une description de la méthode de précipitation utilisée sera faite pour la synthèse des composés à étudier, en outre les résultats de différentes techniques de caractérisation utilisés seront présentés tels que, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge à transformée de fourier, spectroscopie Raman, et analyse textural.

IV.2. Réactifs

Les solutions des composés ont été préparées dans l'eau distillée. Les différents réactifs ont été utilisés sans purification préalable (**Tableau. IV.1**) :

Tableau. IV.1 : Produits utilisés dans la synthèse des composés à base du Zn et du Mn.

Produit	Formule	Provenance	Pureté ≥%
Nitroprussiate du sodium	Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	Sigma Aldrich	99,00
Chlorure du zinc	ZnCl ₂	Sigma Aldrich	98,00
Chlorure du manganèse	MnCl ₂	Sigma Aldrich	99,99
Méthanol	CH ₃ OH	Sigma Aldrich	99,60

IV.3. Protocole expérimental

La synthèse des complexes de nitroprusside du zinc Zn[Fe(CN)₅NO] et de nitroprusside du manganèse Mn[Fe(CN)₅NO], se fait par la méthode de précipitation goutte à goutte ^[1, 2].

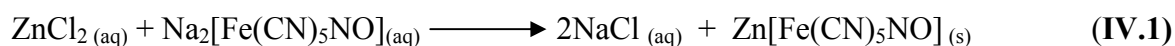
IV.3.1. Préparation des solutions

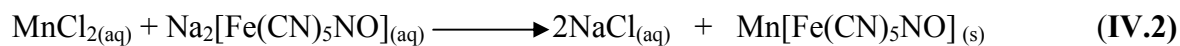
La solution des ions de nitroprussiate ([Fe(CN)₅NO]²⁻) a été préparée par dissolution d'une quantité bien définie de nitroprussiate de sodium Na₂[Fe(CN)₅NO], dans l'eau distillée. Le même protocole opératoire a été réalisé lors de la préparation des solutions du Zn⁺², et du Mn⁺² par dissolution séparément du chlorure de zinc, et du chlorure de manganèse dans l'eau distillée.

IV.3.2. Synthèse des complexes

Les complexes à base de zinc et à base de manganèse ont été obtenus par ajout, goutte à goutte d'une quantité précise de solution de nitroprussiate à une quantité équivalente de solution de Zn⁺² ou Mn⁺². Le tout est mis sous agitation pendant 24h à température ambiante.

Le précipité obtenu a été recueilli par filtration, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, et séché sous vide. La formation des complexes s'est faite selon les réactions :





IV.4. Techniques de caractérisation

De nombreuses techniques d'analyse peuvent être utilisées pour caractériser les matériaux préparés à savoir ; la microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et la technique d'adsorption et désorption du gaz N₂.

IV.5. Résultats et discussion

IV.5.1. Caractérisation du complexe de nitroprussiate du zinc

IV.5.1.1. Structure et cristallinité

La diffraction des rayons X révèle des informations sur la structure cristalline, la composition chimique, et les propriétés physiques des matériaux et des couches minces. Le matériau analysé est finement broyé, homogénéisé et la composition moyenne est ainsi déterminée.

La cristallinité et les phases cristallines ont été faites par un diffractomètre de rayon X de la nouvelle gamme D8 Advance A 25 de la marque BRUKER, mesuré avec le rayonnement de Cu-K α ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$) dans la gamme de 5-60° (**Figure. IV.1**). Nous avons observé que le modèle cristallin de ce matériau correspond à une cellule orthorhombique (Pnma) ^[1, 3]. Ceci est en accord avec les données du centre international de JCPDS de diffraction, le dossier N° 00-052-0340.

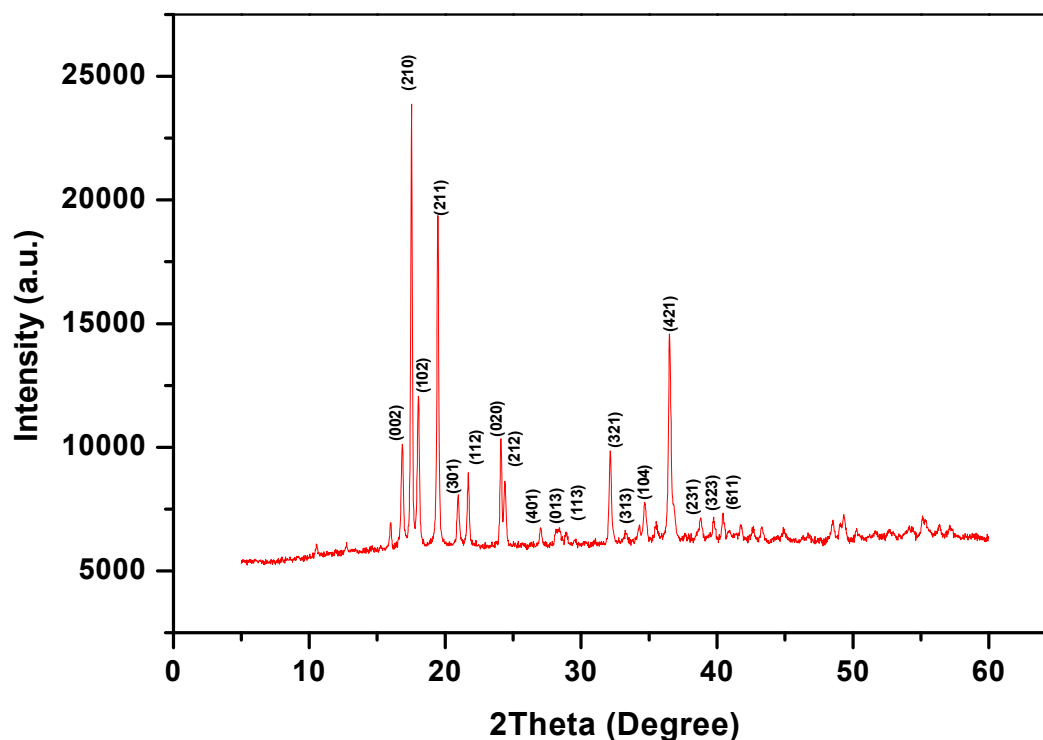


Figure. IV.1: Spectre DRX du nitroprussiate du zinc.

Cellule de cristal: orthorhombique (Pnma), $Z=4$ quatre unités pour la cellule, $\rho_m=2.05\text{ gcm}^{-3}$, $\rho_c=2.08\text{ gcm}^{-3}$. Paramètres de cellule (Å): $a=13.9040$, $b=7.3793$, $c=10.4974$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, volume= 1077.05Å^3 .

IV.5.1.2. Morphologie de nitroprussiate du zinc

Pour déterminer la morphologie extérieure, la forme, et la taille des particules de nitroprussiate du zinc (ZnNP), l'imagerie directe des structures du matériau est réalisée par le microscope électronique à balayage (MEB-EDX Quanta 250) (**Figure. IV.2**). la morphologie et la taille des particules des échantillons; l'imagerie directe des structures du matériau est réalisée.

On peut voir que l'agglomération des particules est significativement moindre, ce qui a évité la formation de grumeaux dans le cas de la méthode goutte à goutte, ces particules ont différentes tailles (variant entre 3 à $30\mu\text{m}$), constituent une matrice uniforme du composé synthétisé [4].

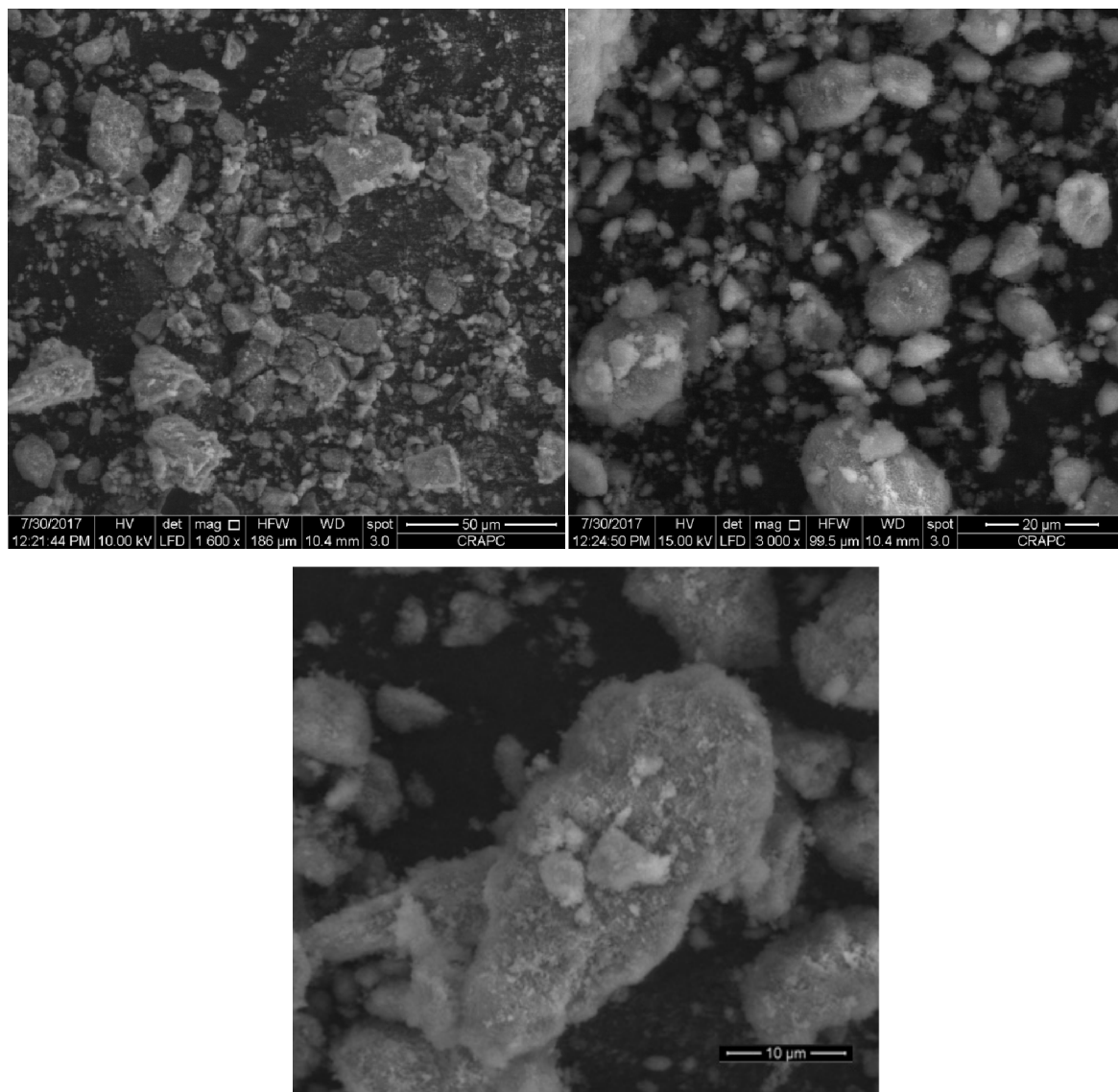


Figure. IV.2 : Images de microscope électronique à balayage de nitroprussiate du zinc à différents agrandissements.

IV.5.1.3. Spectroscopie FTIR et Raman

L'analyse spectrale, a été faite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'échantillon est préparé dans des pastilles de KBr. La gamme de fréquences d'absorption par ces molécules est corrélée à la structure des molécules. La technique spectroscopique Raman utilisée pour observer les modes vibrationnels, rotationnels et autres modes à basse fréquence, pouvant être utilisés pour l'identification des échantillons.

Le complexe de nitroprussiate du zinc a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge à transforme de fourrier dans l'intervalle spectral entre $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, en utilisant le

spectromètre Perkin-Elmer FTIR 1000. L'analyse Raman a été réalisée par spectromètre Raman Renishaw RM2000 dans l'intervalle spectral entre 400 - 3500 cm^{-1} .

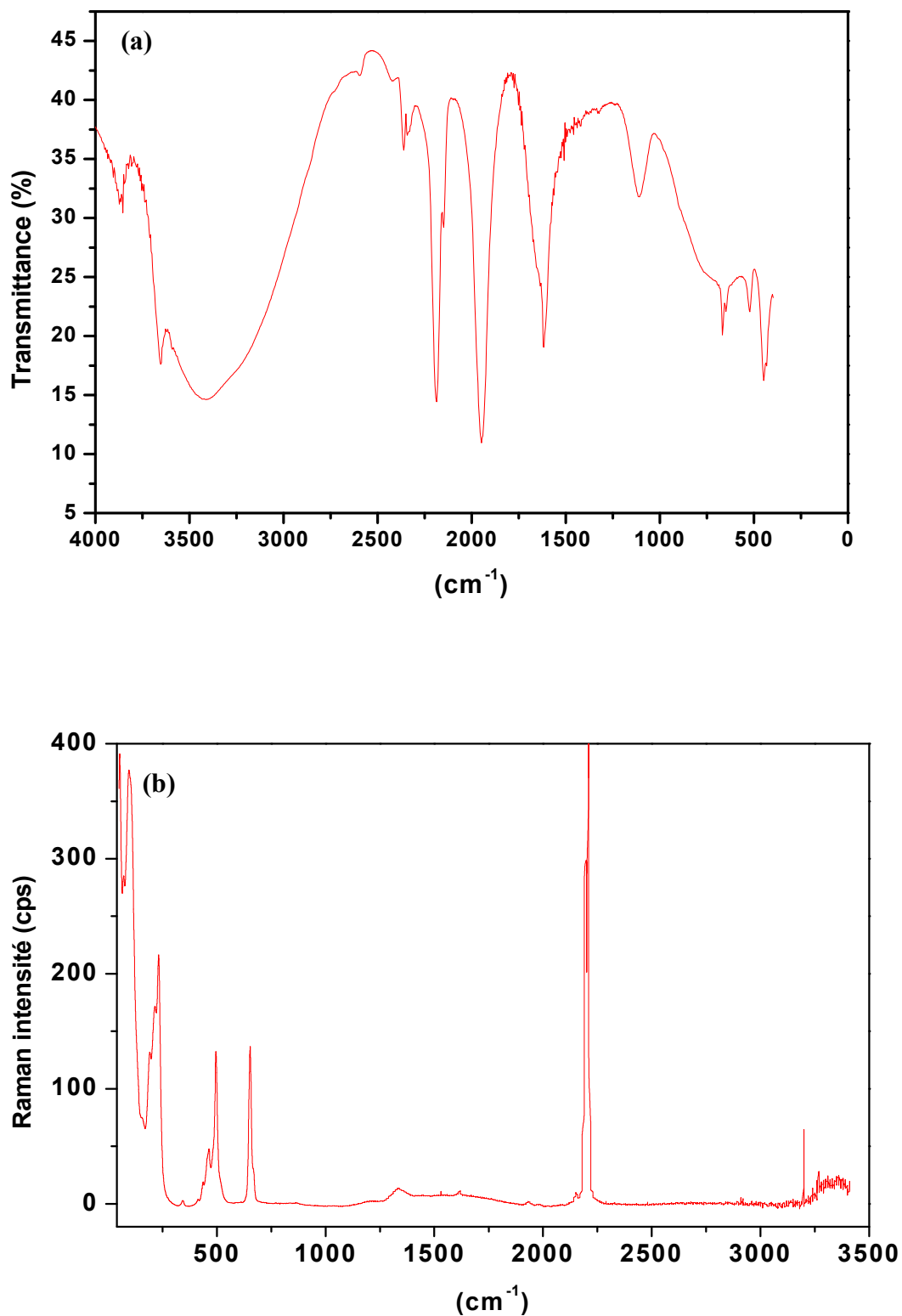


Figure. IV.3 : Spectres (a) FTIR et (b) Raman de nitroprussiate du zinc.

Les aspects les plus importants concernant le spectre FTIR des cyano-complexes concernent la bande de vibration cyano (ν -CN) dans la région ($2200 - 1900 \text{ cm}^{-1}$) [5]. Les bandes de vibration à ($3660-3580$), 2193 , 1952 , 1653 , 658 et 447 cm^{-1} correspondant aux fonctions ; (ν -OH), $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, HOH, Fe-NO, Fe-CN, respectivement (**Figure. IV.3 (a)**). Ces pics sont attribués pour les groupes fonctionnels étaient bien coordonnés avec la littérature [6,7].

Le spectre Raman du système cyano-complexes est représenté sur la **figure IV.3 (b)**. Lors de la formation du complexe, la bande la plus petite positionnée à 1605 cm^{-1} se caractérise par la bande amide située dans le spectre du ligand libre. Le pic intense à 2215 cm^{-1} attribué à la bande d'étirement du groupe CN [8]. Les bandes isolées des groupes CN et NO sont apparues dans la région de [$100-700$] cm^{-1} . Les trois pics à 238 , 491 et 655 cm^{-1} attribués aux bandes Fe – C – N – Fe [9], la bande Fe-NO est donc de l'ordre de 655 cm^{-1} .

IV.5.1.4. Caractérisation B.E.T

L'activité catalytique d'un composé est étroitement liée à sa structure poreuse, cette dernière facilite le contact avec le polluant et favorise son efficacité catalytique.

La technique d'adsorption et désorption du gaz N_2 à une température 77k de Brunauer, Emmet et Teller (BET), et la méthode Barrett-Joyner-Hallender (BJH) ont été utilisées pour mesurer la surface spécifique, volume des pores, et diamètres des pores de nos composés à l'aide d'un analyseur B.E.T.

Les propriétés texturales du ZnNP ont été étudiées la température de l'azote liquide (77 K) (**Figure. IV.4**), en utilisant un appareil volumétrique; Micromeritics ASAP 2020 Analyseur V4.03 (V4.03 H). Selon la classification IUPAC, le nitroprussiate du zinc présente un isotherme de type IV typique avec une boucle d'hystérésis H3 indiquant un matériau mésoporeux [10, 11]. Le tableau. IV.2 résume les valeurs de la surface spécifique, du volume des pores et du diamètre des pores.

Tableau. IV.2: Surface spécifique, volume et diamètre des poses de ZnNP.

	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume du pore ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diameter du pore (\AA)
ZnNP	10,8074	0,031736	226,564

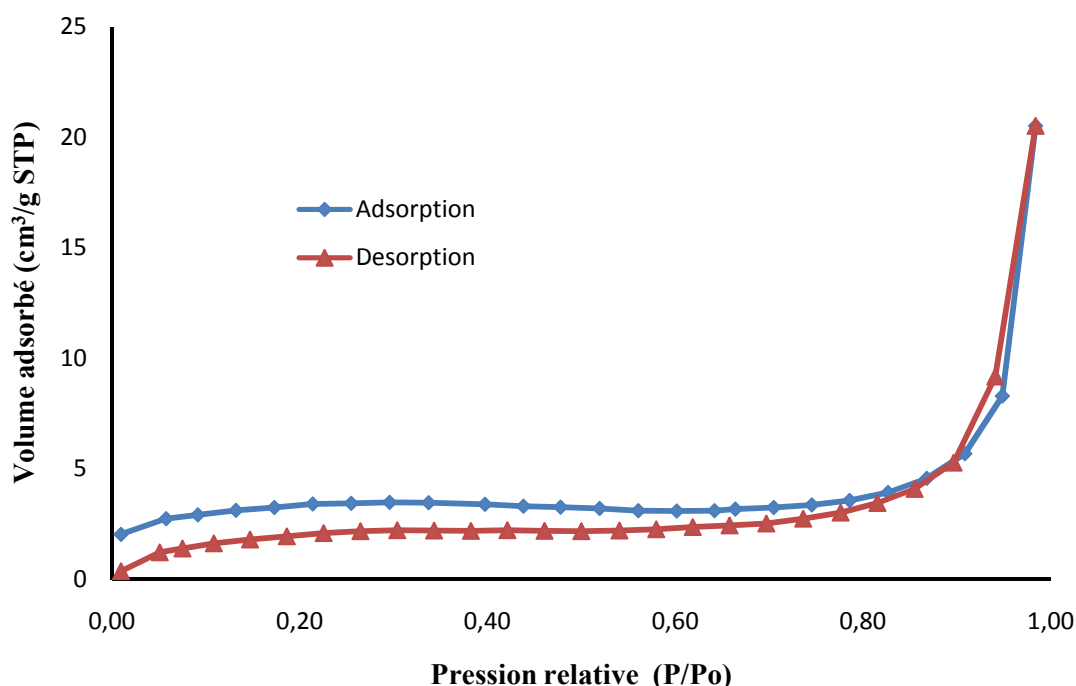


Figure. IV.4: Isothermes d'adsorption et désorption de N_2 par le nitroprussiate du zinc.

IV.5.2. Caractérisation du nitroprussiate de manganèse

IV.5.2.1. Structure et cristallinité

Le spectre DRX du nitroprussiate de manganèse (MnNP), représenté sur la figure. IV. 5, affiche les pics de diffraction situés à $10,49^\circ$, $12,55^\circ$, $16,82^\circ$, $17,26^\circ$, $17,97^\circ$, $19,19^\circ$, $20,69^\circ$, $21,56^\circ$, $23,67^\circ$, $24,16^\circ$, $31,65^\circ$, $33,97^\circ$, $34,59^\circ$, $34,97^\circ$, $35,89^\circ$, $36,34^\circ$, $36,67^\circ$, $39,08^\circ$, $39,97^\circ$, et $42,78^\circ$ sont attribués, respectivement, aux plans suivants (101), (200), (002), (201), (102), (211), (301), (112), (020), (212), (321), (313), (104), (511), (421), (204), (114), (213), (323) et (513). Les constantes de réseau calculées à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, sont les suivantes: $a = 14,1120 \text{ \AA}$, $b = 7,5110 \text{ \AA}$, $c = 10,5420 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,0^\circ$. $Z = 4$, qui signifie l'existence de quatre unités par maille unitaire.

Ces résultats correspondent à la structure orthorhombique standard (Pnma), et en bon accord avec la carte JCPDS [JCPDS N° 00-052-0340], et sont en bon accord avec les résultats dans la littérature [3, 12].

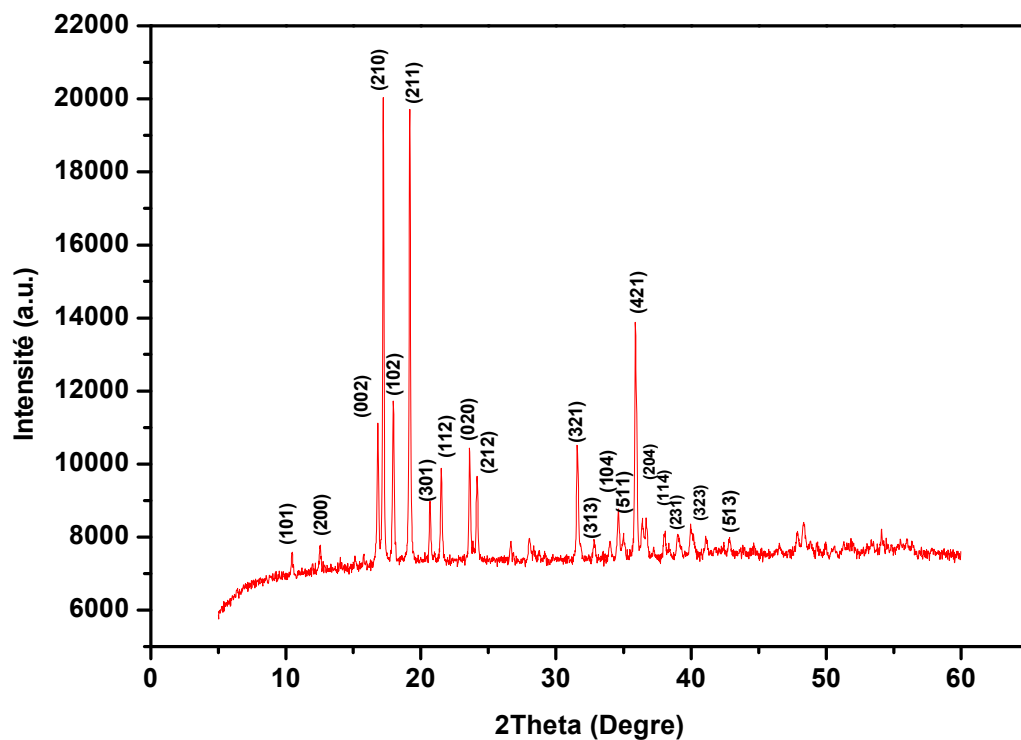


Figure. IV.5: Spectre DRX de nitroprussiate du manganèse.

IV.5.2.2. Morphologie de nitroprussiate du manganèse

La morphologie de l'échantillon de MnNP est illustrée sur la figure. IV.6. On constate que l'agglomération des particules est significativement moindre, ces particules ont différentes tailles, et constituent une matrice uniforme du composé synthétisé ^[4].

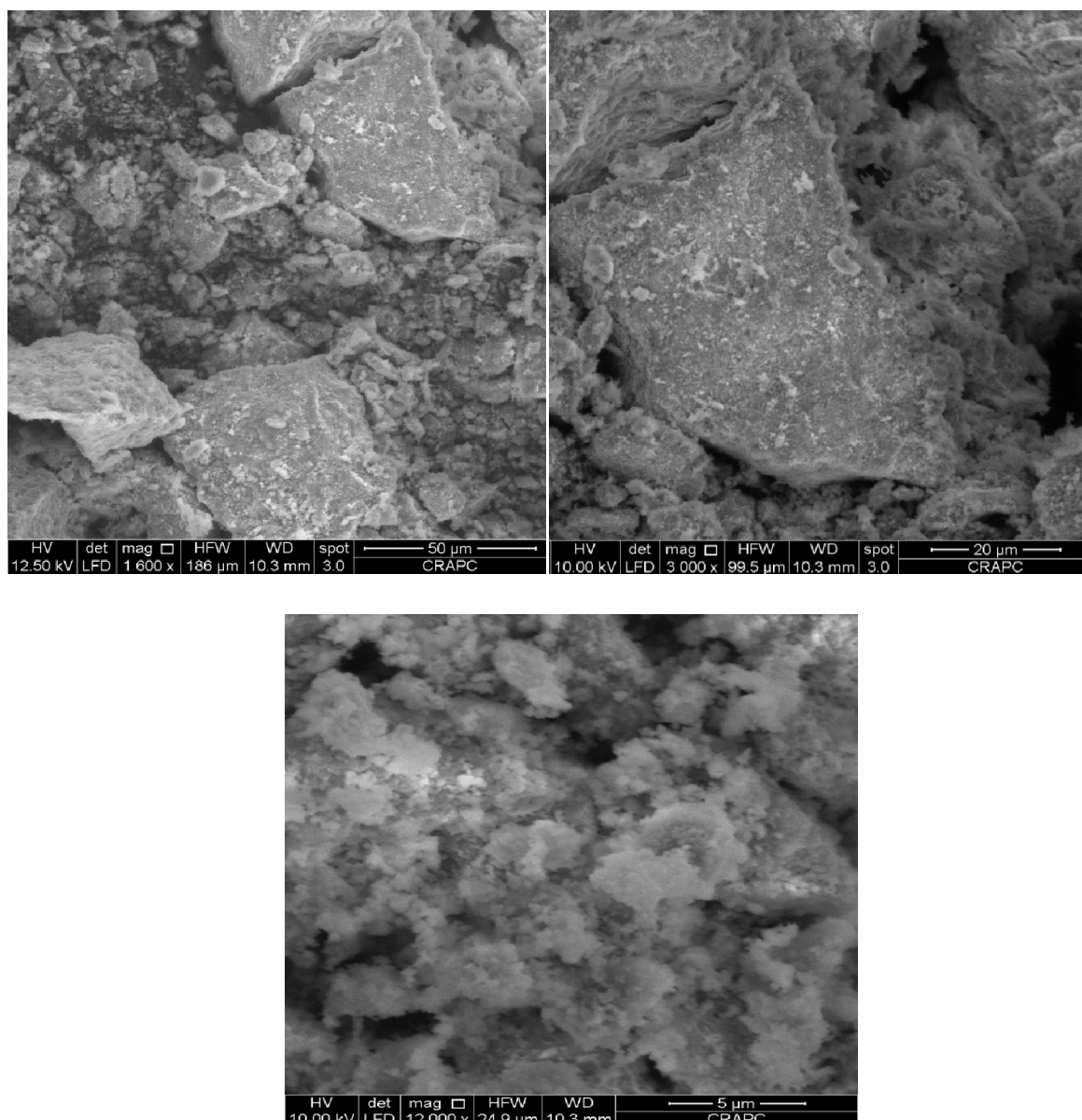


Figure. IV.6 : Images de microscope électronique à balayage du nitroprussiate de manganèse à différents agrandissements.

IV.5.2.3. Spectroscopie FTIR et Raman

La figure. IV.7, (a) et (b) présente les spectres FT-IR et Raman du composé MnNP. Les bandes d'absorption $\nu(\text{CN})$ dans les complexes de métaux de transition correspondant au pont $\text{C}\equiv\text{N}$ peuvent être identifiées dans les quelles, elles présentent les bandes nets apparents dans la région spectrale de $2200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ [13]. Les bandes de vibration IR observées à 3376 , 1952 , 1617 , 658 et 447 cm^{-1} correspondaient respectivement aux $\nu\text{-OH}$, $\text{N}=\text{O}$, H-O-H , Fe-NO , Fe-CN [5]. Les pics observés à 654 , 499 , 201 et 166 cm^{-1} dans le spectre Raman sont

attribués aux étirements $\nu(\text{FeN})$, $\delta(\text{FeCN})$, $\delta(\text{Fe} - \text{C} - \text{N} - \text{Fe})$ et $\delta(\text{NFeC})$ vibrations, respectivement [14, 15].

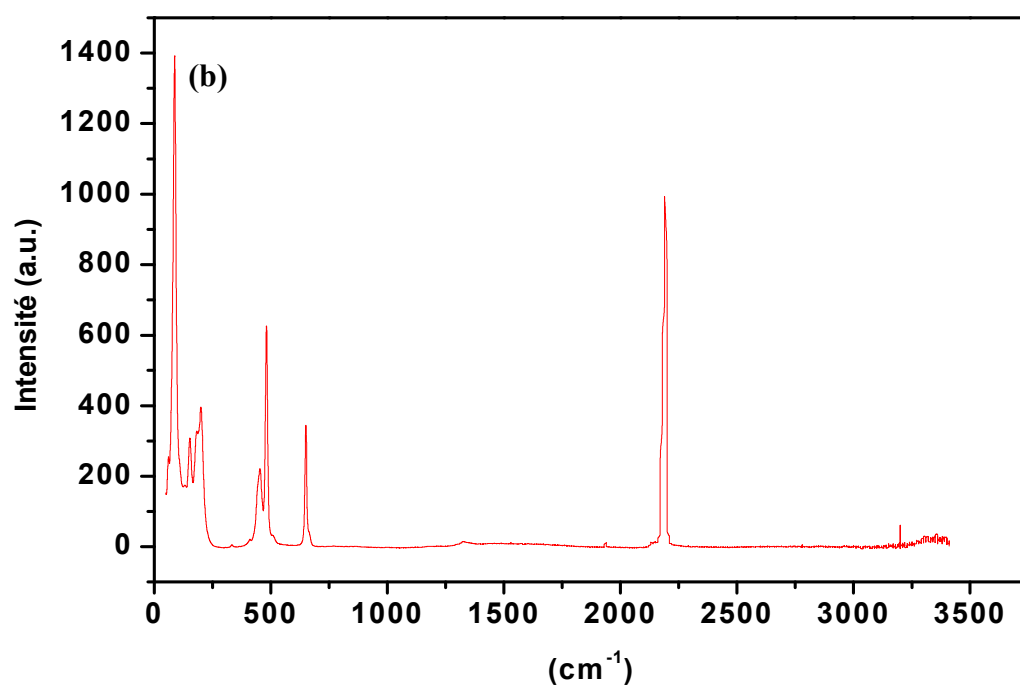
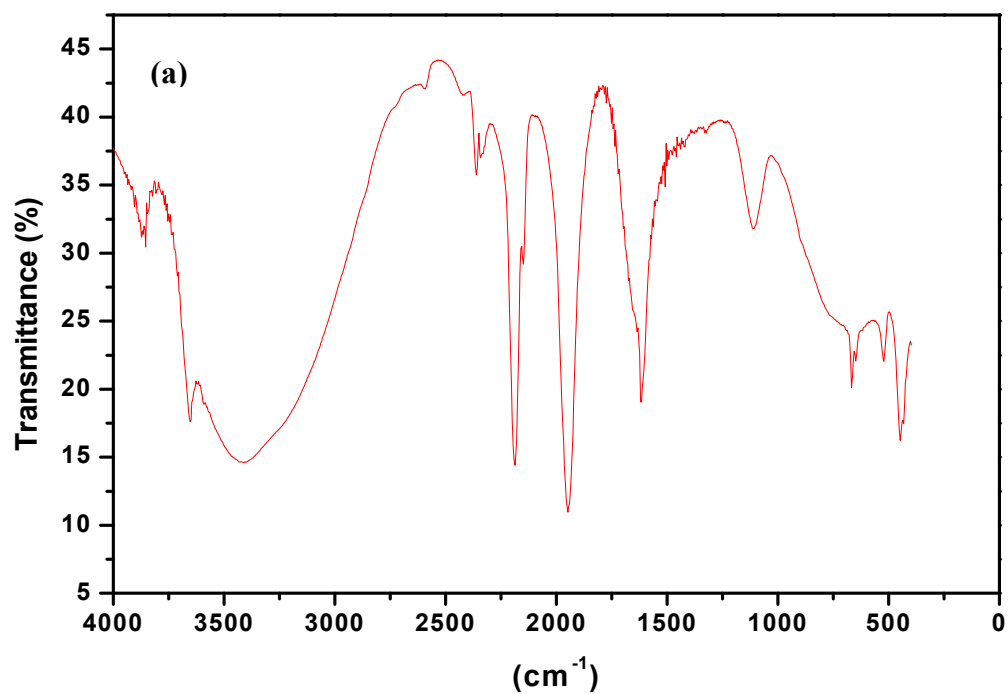


Figure. IV.7: (a) Spectre FTIR, et (b) Spectre Raman de nitroprussiate du manganèse.

IV.5.2.4. Caractérisation B.E.T

Un appareil volumétrique ; Micromeritics ASAP 2020 Analyseur V4.03 (V4.03 H), a été utilisé afin d'étudier les propriétés texturales du MnNP, en caractérisant la surface spécifique, volume de pores, et les diamètres des pores à l'aide d'isothermes d'adsorption/désorption de N₂ et de la distribution de la taille des pores de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (**Figure. IV.8**). Selon la classification IUPAC, le nitroprussiate de manganèse présente un isotherme de type IV typique avec une boucle d'hystérésis H3 indiquant un matériau mésoporeux ^[10, 11]. Le tableau. IV.3 résume les valeurs de la surface spécifique, du volume des pores et du diamètre des pores.

Tableau. IV.3: Surface spécifique, volume et diamètre des poses de MnNP.

	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Volume des pores (cm ³ g ⁻¹)	Diamètre des pores (Å)
MnNP	8,9371	0,015992	123,569

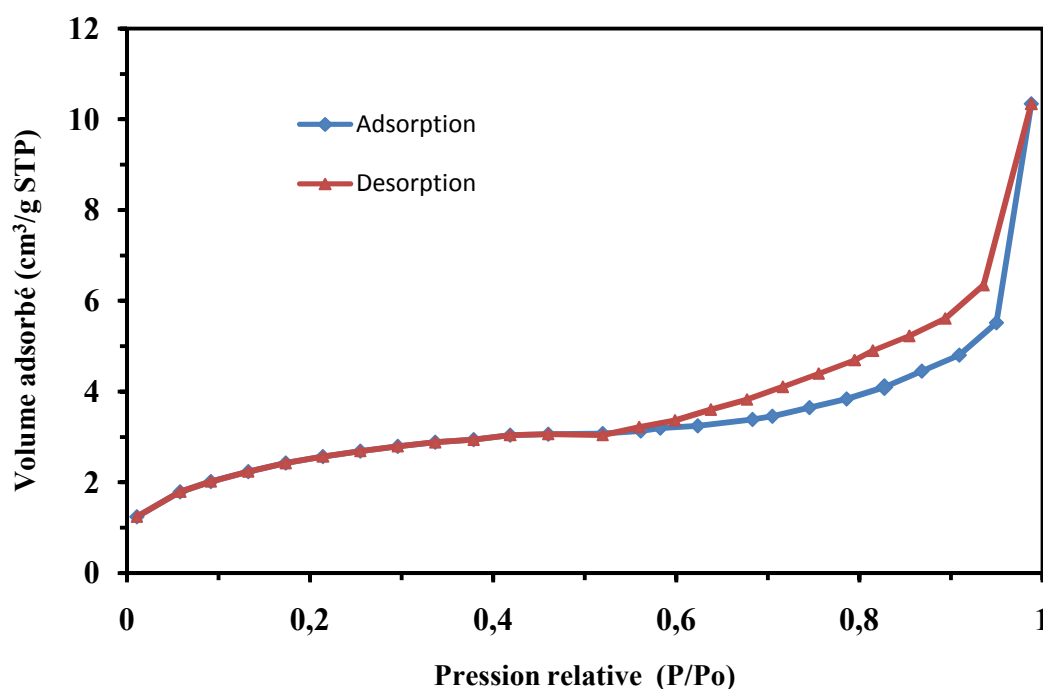


Figure. IV.8: Isothermes d'adsorption et désorption de N₂ par le nitroprussiate du manganèse.

Références

- [1] S. Devaramani, P. Malingappa, Synthesis and Characterization of Cobalt Nitroprusside Nano Particles: Application to Sulfite Sensing in Food and Water Samples, *Electrochimica Acta* 85 (2012) 579–587.
- [2] D. R. Do Carmo, M. M. Souza, U. O. Bicalho, V. S. Dos Santos, J. P. Souza, D. R. Silvestrini, Direct Preparation and Characterization of Copper Pentacyanonitrosylferrate Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials* 2015 (2015) 1–6.
- [3] E. Reguera, a. Dago, A. Gomez, J. F. Bertran, structural changes in insoluble metal nitroprussides on ageing, *polyhedron* 15 (1996) 3139–3145.
- [4] S. Devaramani, J. Malleshappa, S. Kempahanumakkagari, R. Thippeswamy, P. Mahalingappagari, Synthesis of Nickel Nitroprusside Coordination Nanoparticles by Simple Means: Its Characterization and Use as Electrochemical Sensor for Sulfide Estimation in Sewage and Water Samples, *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014) 4692-4708.
- [5] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley: New York, 1963.
- [6] L. A. Gentil, E. J. Baran, P. J. Aymonino, On some bivalent transition- and post-transition metal nitroprussides, *Inorganica Chimica Acta* 20 (1976) 251-262.
- [7] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes, *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 2093-2126.
- [8] M. E. Chacon Villalba, E. L. Varetti, P. J. Aymonino. Infrared and Raman spectra of $^{12/13}\text{C}$ -thallium nitroprusside, $\text{Tl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, *Vibrational Spectroscopy* 23 (2000) 31–38.
- [9] C. Romao, M. M. Barsan, I. S. Butler, D. F. R. Gilson. A high-pressure micro-Raman spectroscopic study of copper cyanide, CuCN , *Journal of Materials Science* 45 (2010) 2518–2520.
- [10] H. Razmi, H. Heidari, Nafion/lead nitroprusside nanoparticles modified carbon ceramic electrode as a novel amperometric sensor for L-cysteine, *Analalycal Biochemistry* 388 (2009) 15–22.
- [11] K. S. W. SING, Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry* 54 (1982) 2201-2218.
- [12] L. Qin, C. Shing, S. Sawyer, P. S. Dutta, Enhanced ultraviolet sensitivity of zinc oxide nanoparticle photoconductors by surface passivation, *Optical Materials* 33 (2011) 359-362.
- [13] M. G. Verón, L. D. Castañeda Trujillo, O.E. Piro, J.A. Güida, Infrared and Raman spectra of $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-3}$ complex isolated in KCl matrix, *Journal of Molecular Structure* 1076 (2014) 160–164.

- [14] A. Cano, J. Rodríguez-Hernandez, A. Shchukarev, E. Reguera, Intercalation of pyrazine in layered copper nitroprusside: Synthesis, crystal structure and XPS study, *Journal of Solid State Chemistry* 273 (2019) 1–10.
- [15] M. M. Barsan, I. S. Butler, J. Fitzpatrick, D. F. R. Gilson, High-pressure studies of the micro-Raman spectra of iron cyanide complexes: Prussian blue ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), potassium ferricyanide ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), and sodium nitroprusside ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *Journal of Raman Spectroscopy* 42 (2011) 1820–1824.

Chapitre V

Etude des propriétés

optiques des composés à base

du Zn et du Mn

V.1. Introduction

Ce chapitre englobe une description de différentes étapes expérimentales suivies lors de la déposition des complexes du zinc, et du manganèse sur des substrats en oxyde d'indium-étain (ITO) : à savoir : nettoyage des substrats, préparation des précurseurs, et protocole de déposition. La déposition des couches minces à base de complexes du Zn(II) et du Mn(II) a été réalisée sous l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que la concentration des précurseurs, pH du milieu, et le temps de déposition.

V.2. Préparation et nettoyage du substrat

La nature et l'état de la surface des substrats utilisés sont extrêmement importants, car ils influencent grandement les propriétés des films déposés ^[1]. Pour assurer une bonne adhésion et l'homogénéité des couches minces ainsi déposées, il est important que la surface du substrat soit soigneusement nettoyée pour en retirer toute substance indésirable. Le nettoyage du substrat peut être réalisé en utilisant des techniques physiques et / ou chimiques ^[2]. Dans notre étude le substrat d'ITO a été nettoyé selon un protocole opératoire bien défini, basé sur les étapes suivantes (**Figure. V.1**) ^[3]:

- Vérification visuelle de la surface des substrats avant nettoyage, le substrat doit être transparent, de surface homogène, et ne doit comporter ni rayures et/ou des défauts de planéité.
- Nettoyage des substrats choisis au détergent commercial, pour l'élimination de toutes traces de graisses et de poussières, cette opération est réalisée dans un bain à ultrasons pendant 7min.
- Rinçage des substrats avec l'eau distillée pour éliminer les traces du détergent.
- Elimination des traces de matières organiques, avec l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 7min.
- Nettoyage du substrat avec l'eau distillée.
- Nettoyage du substrat avec le dichlorométhane (CH_2Cl_2).
- Séchage des substrats à une température de 105°C, pendant 1h et 30 min ^[4, 5].

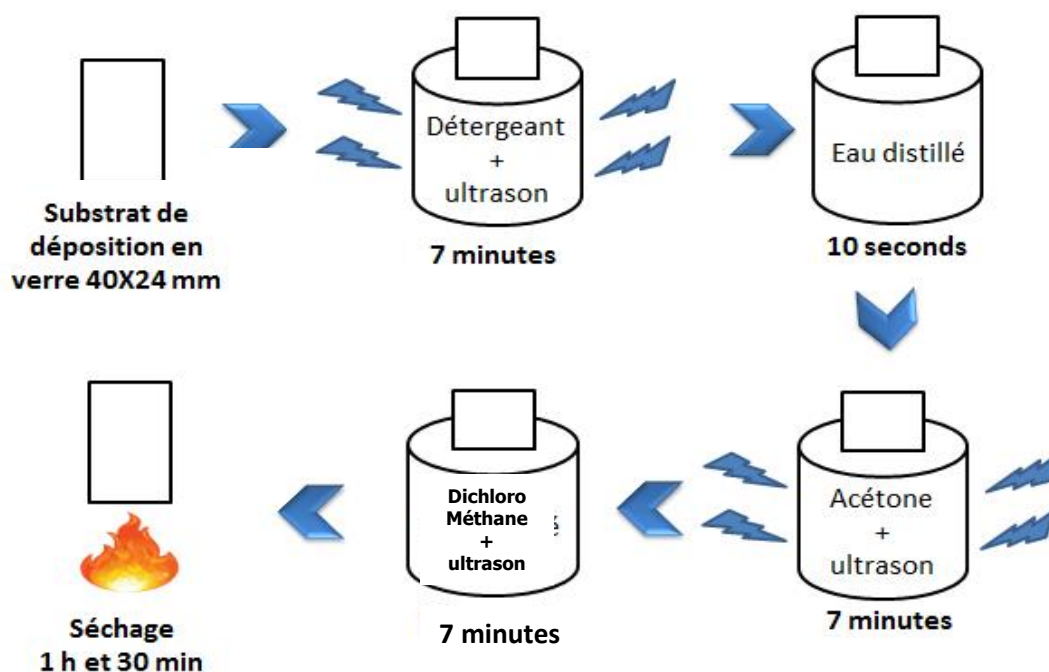


Figure. V.1: Etapes de nettoyage des substrats.

V.3. Activation de la surface du substrat

L'activation de la surface des substrats peut-être réalisée par plusieurs méthodes, tel que l'attaque par l'acide fluorhydrique, ultrasons ou par traitement avec des bases fortes (NaOH ou KOH). Dans notre travail, les lames d'ITO ont été immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol/L pendant 12 heures, puis ont été rincés avec l'eau distillée pendant 5 minutes ^[6].

V.4. Dépôt par bain chimique

La déposition par la méthode de bain chimique est sensible à son environnement ^[7]. Parmi les facteurs affectant ce procédé, nous pouvons citer : la concentration des précurseurs, pH du milieu, et le temps de trempage. La déposition des complexes du zinc et du manganèse sur un substrat en oxyde d'indium-étain a été réalisée manuellement en utilisant le protocole opératoire suivant : dans un bécher, on introduit 30ml du mélange d'échantillon a étudié, (précurseur cationique Zn^{+2} ou Mn^{+2} , et précurseur anionique $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$). Le substrat est immergé pendant le temps souhaité dans la solution de précurseurs à température ambiante, et sous agitation constante. Après déposition, le substrat a été rincé par l'eau distillée, puis laissé sécher à l'air libre. Les films ainsi obtenus ont été caractérisés par spectrophotométrie UV-Vis (Shimadzu model UV-2100) à double faisceaux.

V.5. Influence des paramètres physico-chimiques sur la déposition

L'optimisation des paramètres physico-chimiques gouvernant la déposition des couches minces a été réalisée par la méthodologie de surface de réponse (RSM), en exploitant le plan expérimental 'box behenken'. Cette méthode a été utilisée pour comprendre la signification et l'interaction des facteurs affectant le processus de la déposition. Les variables sont la concentration des précurseurs, pH du milieu, et temps de dépôt. L'énergie de gap a été choisie comme réponse (y). Le tableau V.1 présente les 3 variables et ces 3 niveaux nécessaires pour la construction de notre plan expérimental.

Le tableau V.2 résume le plan expérimental à suivre dans le procédé de déposition par bain chimique.

Tableau. V.1 : Niveaux des facteurs à étudier

Facteurs	Symboles	Niveaux		
		-1	0	1
Concentration des Précurseurs (mol/l)	[C]	0,01	0,055	0,1
pH du milieu	pH	2	4	6
Temps de dépôt (min)	t	30	60	90

Tableau. V.2 : Matrice des expériences de déposition à trois facteurs selon le plan 'box behenken'.

N° expérience	[C] (mol/l)	pH	t (min)
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

V.6. Résultats et discussion

V.6.1. Dépôt de nitroprussiate du zinc

La microstructure des couches minces du complexe de Zn (II) élaborées, a été observée par microscopie optique (MO) (**Figure. V.2**).

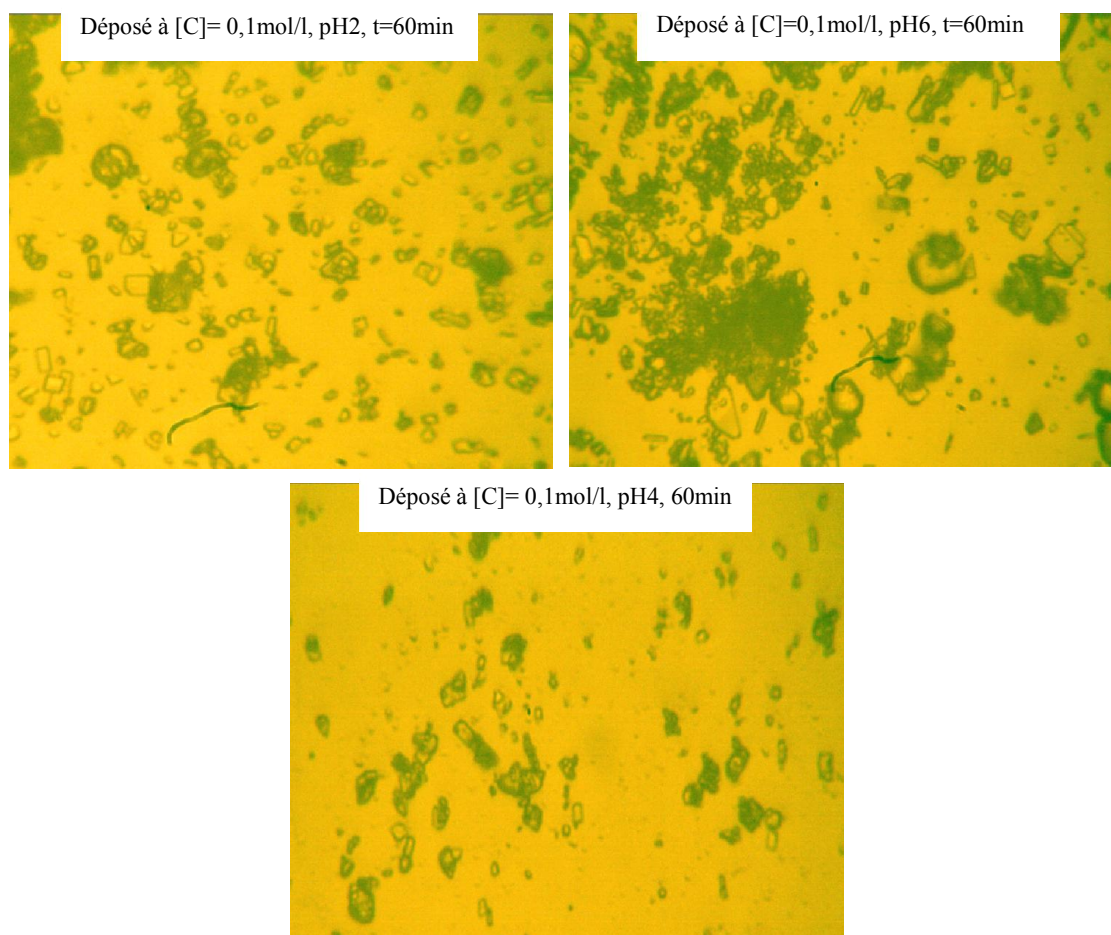


Figure. V.2 : Images du microscope optique de nitroprussiate du zinc déposé sur des substrats en ITO.

Les images du microscope optique montrent que la surface des films déposés présente des structures cristallines de différentes tailles de cristaux formée, par de nombreuses petites particules réparties de façon homogène sur toute la surface. On remarque qu'aux faibles valeurs faibles de pH, les cristaux sont de petites tailles. Leurs tailles augmentent avec celles du pH ; et la concentration des précurseurs, formant ainsi des agglomérations à la surface du substrat. Cela peut être expliqué par la formation de précipité sur la surface.

V.6. 1.1. Transitions électroniques

La figure V.2 présente le spectre d'absorption UV-Vis du ZnNP.

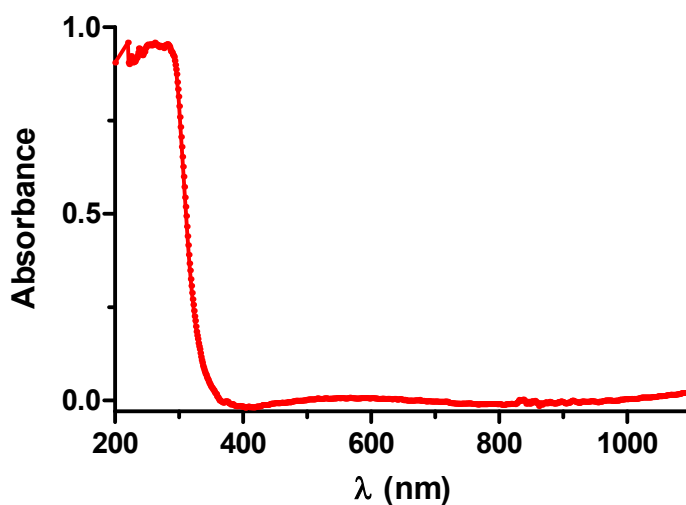


Figure. V.3: Spectre d'absorption UV-Vis du nitroprussiate de zinc.

Le spectre d'absorption UV-Vis (**Figure. V.3**) du complexe de zinc montre la présence d'une bande d'absorption intense à 211 nm. Cette bande d'absorption observée dans ce domaine, est principalement due aux principaux types de transitions d'états électroniques ($n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$) ; et qui sont les plus probables pour les complexes de métaux de transition ^[8,9].

Dans le cas des états " $\pi-\pi^*$ " ou " $n-\pi^*$ ", les transitions électroniques sont observées entre les orbitales du système ligand ; la promotion d'un électron d'une orbitale à liaison π ou non à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (π^*) donnant lieu à ces transitions électroniques ^[8]. Il en résulte que l'absorbance maximale observée à 211 nm correspondant à une transition électronique $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) ^[9].

V.6.1.2. Détermination de l'énergie de gap de nitroprussiate du zinc

L'énergie de la bande interdite (E_g) peut être obtenue à partir du graphique de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$, où h est la constante de Planck, ν représente la fréquence lumineuse, α est le coefficient d'absorption et $n = 1/2$ et 2 représentent la transition indirecte et directe. L'équation qui relie l'énergie du gap et le coefficient d'absorption est donnée par ^[10]:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{V.1}$$

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad \text{V.2}$$

Où R est la réflectance (%), A est constant.

L'extrapolation de la partie linéaire ($(\alpha h\nu)^{1/2} = h\nu$) de la courbe en ordonnée zéro donne le E_g du ZnNP ($E_g=1,5$ eV) [11]. Le résultat montre que le ZnNP peut être activé facilement sous un rayonnement de lumière visible.

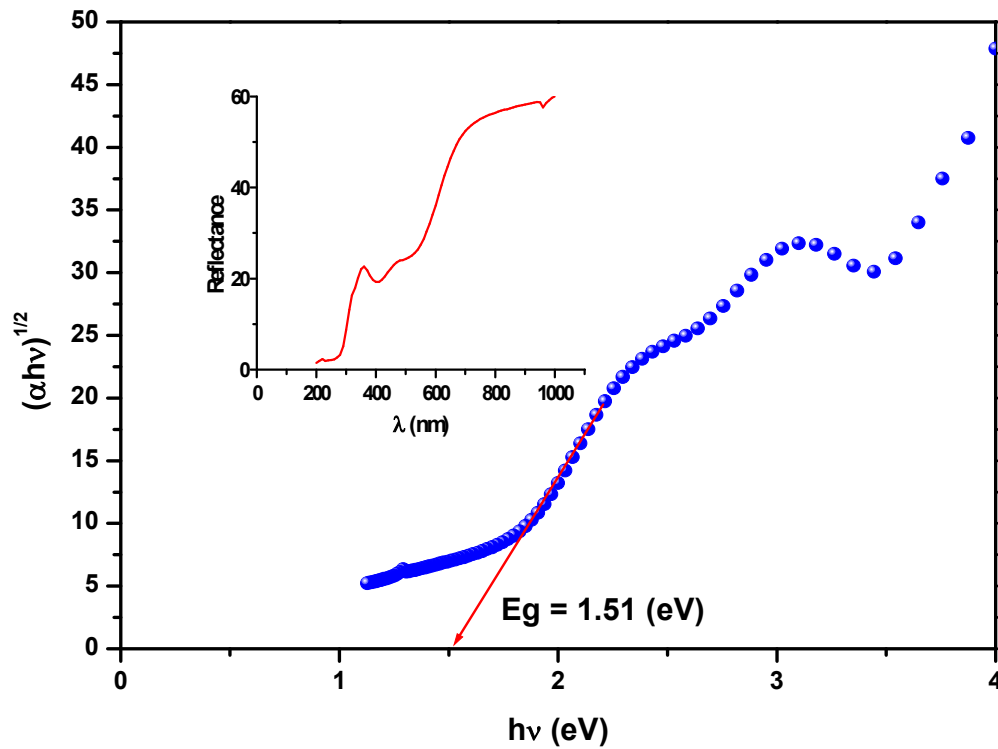


Figure. V.4: Courbe de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, et la Réflectance de nitroprussiate du zinc.

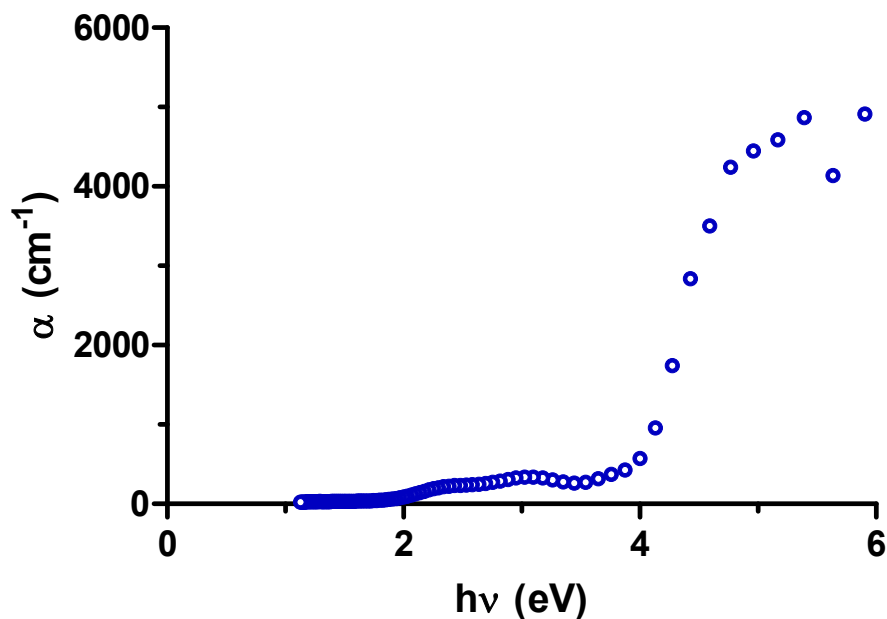


Figure. V.5: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie photonique de nitroprussiate du zinc.

La courbe de la variation du coefficient d'absorption en fonction d'énergie de l'énergie photonique montre que le complexe de nitroprussiate du zinc absorbe les photons de valeur d'énergie variant entre 5 et 6 eV.

V.6.1.3. Etude statistique

Les tableaux. V.3, et V.4, rassemblent les résultats du traitement statistique obtenu par le software Minitab 16. Le tableau. V.3 montre les coefficients de régression des facteurs étudiés, et leurs interactions.

Tableau. V.3: Coefficients des facteurs étudiés pour le modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'.

Terme	Coefficient	Erreur	t-test	P
Constant	3,9214	0,03227	121,531	0,000
C	5,4595	0,34925	15,632	0,000
pH	0,0323	0,00981	3,290	0,022
t	-0,0018	0,00065	-2,819	0,037
C*pH	-0,6417	0,04513	-14,219	0,000
C*t	0,0183	0,00301	6,094	0,002
pH*t	0,0002	0,00007	3,078	0,028
C*C	-38,0658	2,08758	-18,234	0,000
pH*pH	-0,0015	0,00106	-1,380	0,226
t*t	0,0000	0,00000	0,276	0,794

Les résultats obtenus (**Tableau. V.3**) sont en accord avec ceux présentés dans le tableau. V.4 de l'analyse de variance. Les valeurs trouvés des coefficients de C, pH et t, sont respectivement 5,4595 ; 0,0323 ; -0,0018, et celles des interactions de ; C*pH, C*t, pH*t, C*C, pH*pH, t*t sont respectivement -0,6417, 0,0183, 0,0002, -38,0658, -0,0015, 0,0000. Si la valeur du test (t-test) est grande, et celle de $P < 0,05$, le facteur correspondant est significatif [12].

Les résultats obtenus, montrent que les facteurs significatifs sont ; la concentration (C), pH, et le temps (t), les interactions significatives sont C*pH, C*t, pH*t, C*C. On peut déduire notre modèle par l'équation suivante :

$$Eg = 3,9214 + 5,4595C + 0,0323pH - 0,0018t - 0,6417C*pH + 0,0183C*t + 0,0002pH*t - 38,0658 C*C.$$

Le signe négatif avant le coefficient montre l'influence négative du facteur sur la réponse, et pour l'interaction, le signe négatif devant les termes indique l'effet antagoniste, tandis que le signe positif montre l'effet synergique. Cependant, la relation entre Eg et C*C est quadratique [13].

Tableau. V.4: Analyse de variance (ANOVA) du modèle polynomial pour l'optimisation des paramètres de dépôt de films minces de nitroprussiate du zinc.

Source	Somme de carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Valeurs-F	Valeurs-P
Model	0,039479	9	0,004387	66,48	0,000
C-concentration	0,000612	1	0,016124	244,36	0,000
pH	0,000153	1	0,000714	10,83	0,022
t-temps	0,000171	1	0,000524	7,94	0,037
C*pH	0,013340	1	0,013340	202,18	0,000
C*t	0,002450	1	0,002450	37,13	0,002
pH*t	0,000625	1	0,000625	9,47	0,028
C ²	0,021991	1	0,021939	332,49	0,000
pH ²	0,000130	1	0,000126	1,90	0,226
t ²	0,000005	1	0,000005	0,08	0,794
Résiduel erreur	0,000330	5			
Manque d'ajustement	0,000329	3	0,000110	329,25	0,003
Erreur Pure	0,000001	2	0,000000		
R ²	0,9917				
R ² _{aj}	0,9768				

La signification et l'adéquation du modèle proposé sont très satisfaisantes avec une valeur P très faible (0,000), et valeur F du modèle calculé (66,48). La valeur de R^2 obtenu est de l'ordre de 0,9917, cela signifie que plus de 99% de résultats peuvent être expliqués par ce modèle ^[14]. La valeur élevée du R^2 ajusté (0,9768) indique un bon accord entre les valeurs expérimentales et prédites. Le résultat du test manque d'ajustement a montré une valeur F de 329,25, et $P < 0,05$ (0,003), ce que signifie que notre modèle ne suit pas l'hypothèse de régression linéaire, mais régression quadratique, et que notre modèle est capable de prédire les valeurs de l'énergie de gap ^[15].

Pour les facteurs principaux : concentration des précurseurs, pH du milieu et le temps de trempage, avec des valeurs élevées de F : 244,36 ; 10,83 ; 7,94 et $P < 0,05$: 0,000 ; 0,022 ; 0,037 prouvent la signification de ces facteurs. Cependant, pH^2 , t^2 ne sont pas significatifs ($P > 0,05$), et ils n'ont pas d'effet sur la bande interdite optique des films.

✓ Erreurs et normalité du modèle obtenu

Erreurs et normalité des données ont été vérifiés à partir des graphiques de droite de Henry, histogramme de normalité, et les résidus en fonction de l'ordre de réponse (**Figures : V.6 - V.8**).

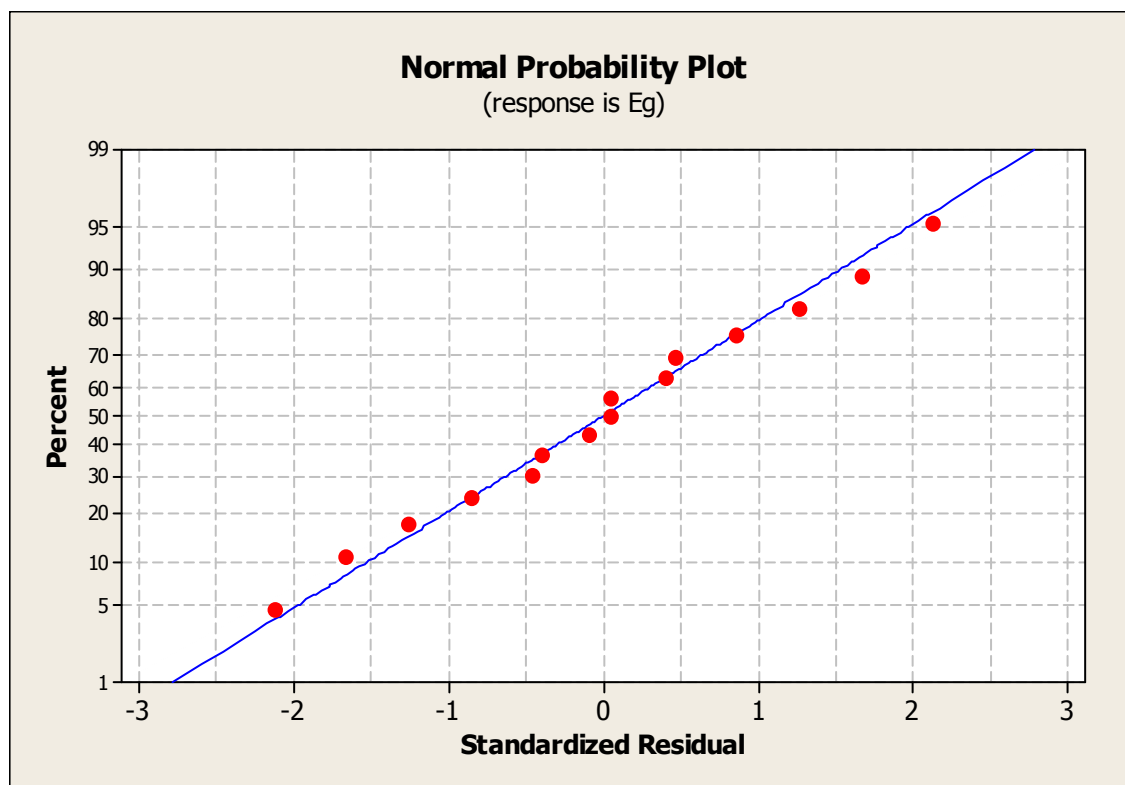


Figure. V.6: Courbe de probabilité normale (droite de Henry) du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'.

La courbe de probabilité normale (**Figure. V.6**) présente la distribution des réponses en fonction des résidus. La distribution des points autour, et près de la droite de normalité, montre une bonne corrélation linéaire, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de contradiction avec l'hypothèse de la normalité dans les cas d'ajustement des données ^[13], et notre modèle ne présente ni de valeurs aberrantes, ni de variables non identifiées.

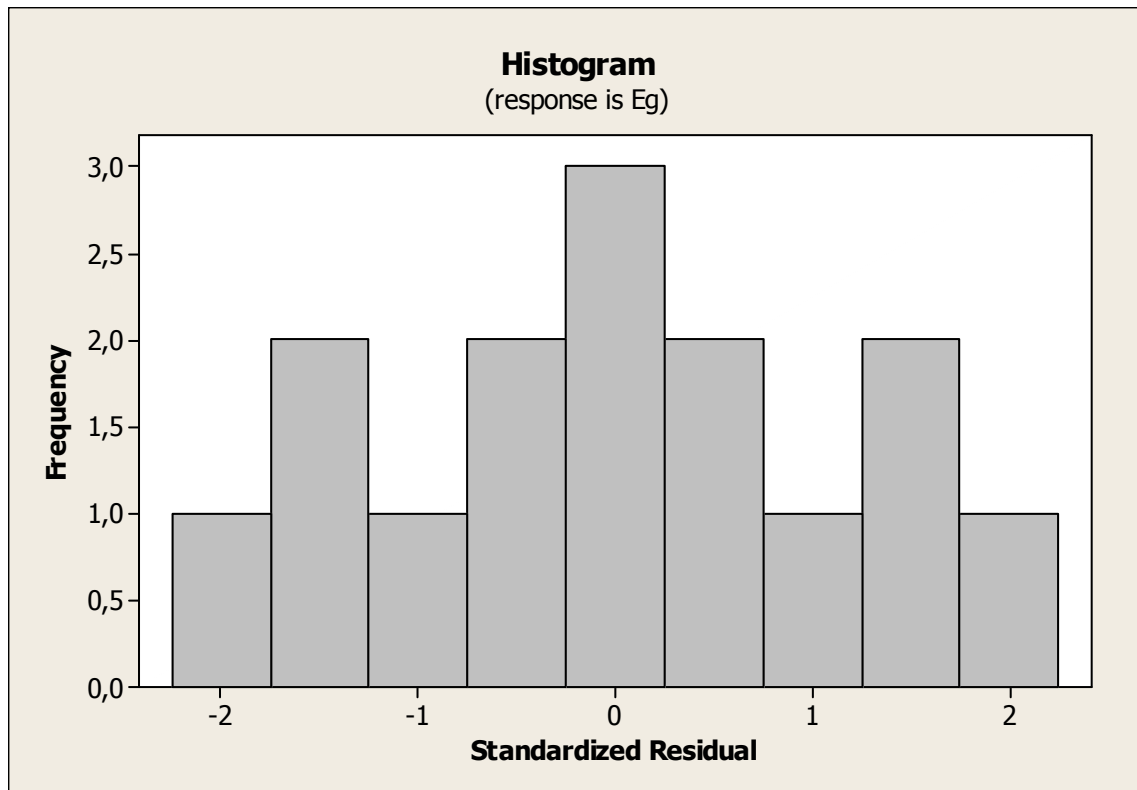


Figure. V.7: Histogramme de normalité du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'.

L'histogramme de normalité (**Figure. V.7**) présente les résidus de la totalité de réponse en fonction de l'ordre de réponse.

On remarque une forme de cloche de l'histogramme, ce qui signifie que le modèle est normal, et ne présente pas de valeurs aberrantes. Cet histogramme montre aussi que les valeurs d'écart types résiduels, et les valeurs de moyenne de réponse sont près. Le résultat est en accord avec le résultat dans la figure V.6.

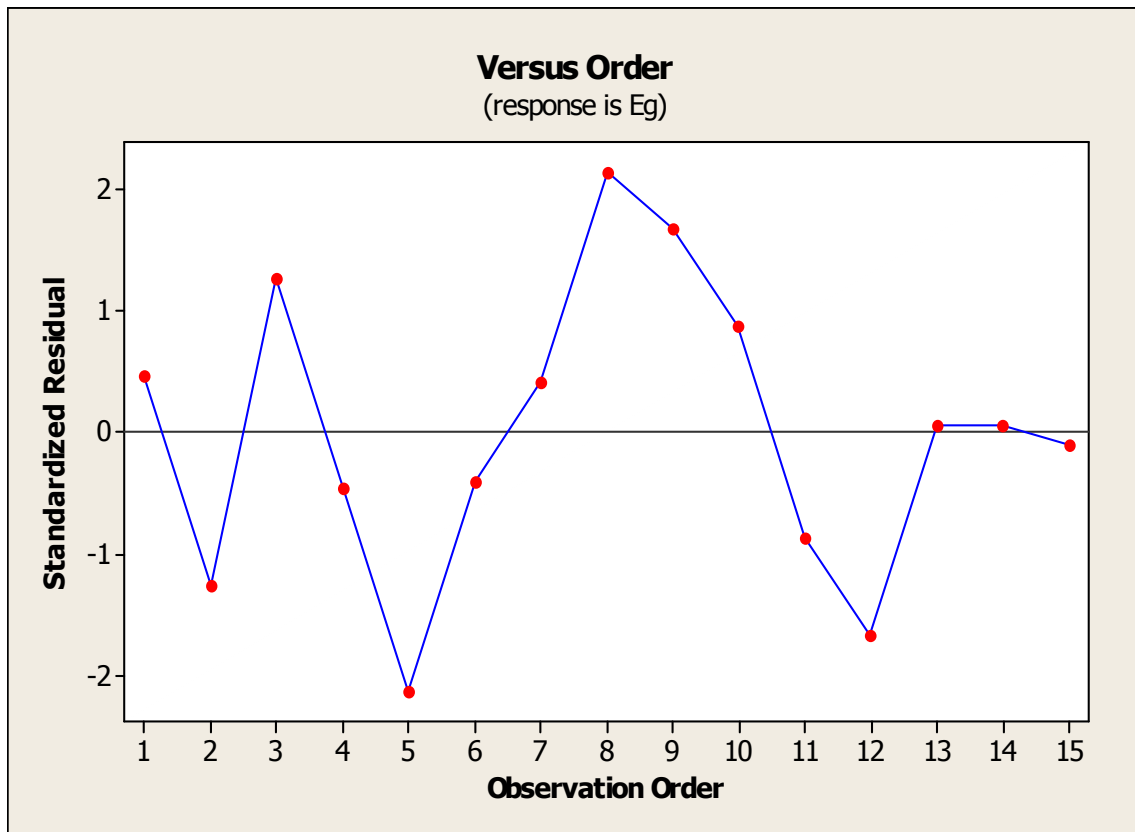


Figure. V.8: Résidus en fonction de l'ordre de réponses pour le modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'.

La figure V.8 présente la distribution des résidus en fonction de l'ordre de réponses. On remarque une distribution au hasard des points autour de l'axe '0', ce qui signifie que les résidus sont indépendants les uns des autres et ne présentent pas de corrélation en série ^[16]. Cela justifie les résultats présentés dans la droite de Henry et l'histogramme de normalité.

V.6.2. Dépôt de nitroprussiate du manganèse

La microstructure des couches minces du complexe de Zn (II) élaborées a été observée par microscopie optique (MO) (**Figure. V.9**).

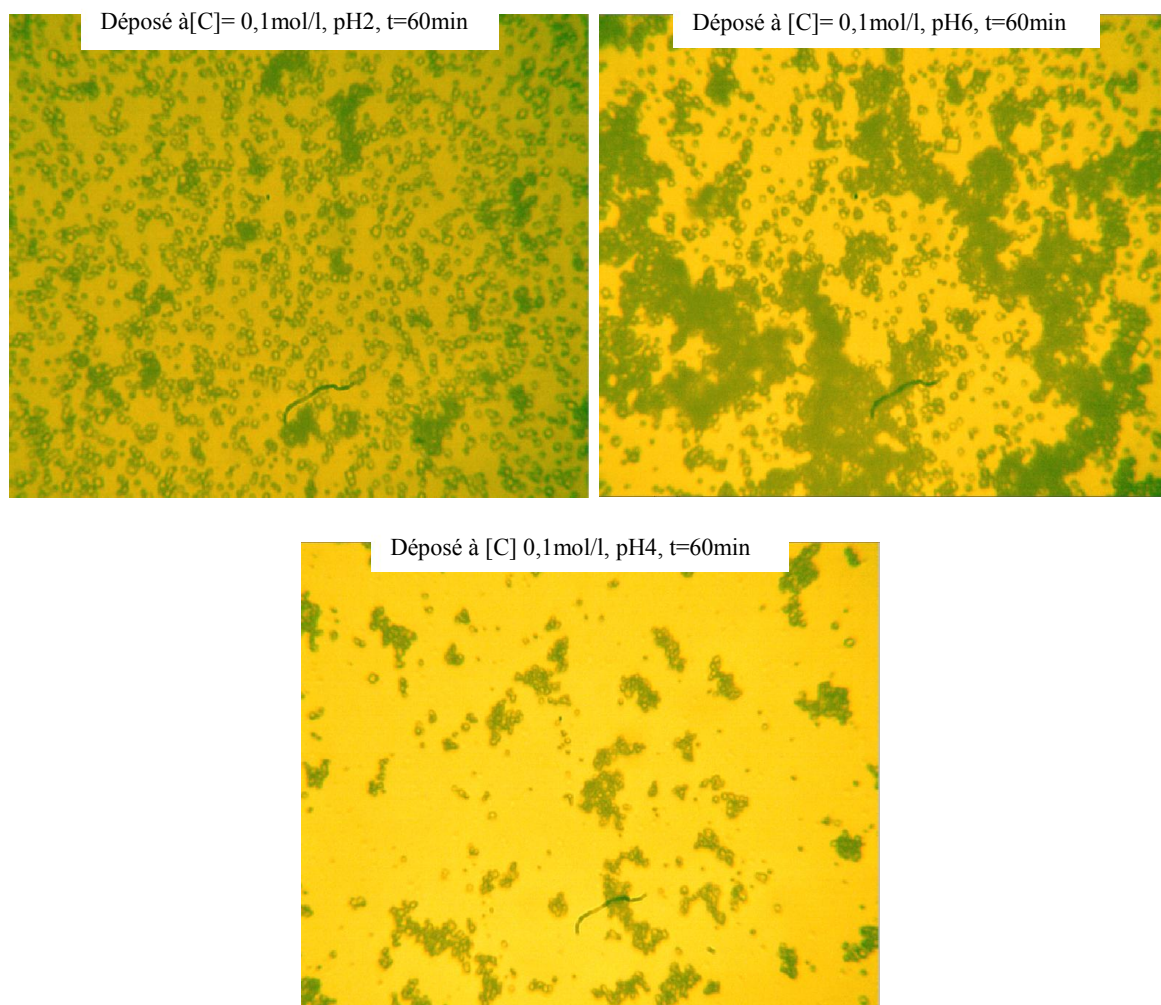


Figure. V.9: Images du microscope optique de nitroprussiate du manganèse déposé sur des substrats en ITO.

Les images du microscope optique montrent que la surface des films déposés présente des microstructures cristallines formées par de nombreuses petites particules. On remarque une répartition homogène des cristaux à faible valeurs de pH sur toute la surface, alors qu'à pH 6, les cristaux s'agglomèrent, et sont moyennement grands. A pH 4, l'agglomération des cristaux est moins importante. Ce phénomène peut être expliqué par la formation de précipité du complexe à la surface du substrat, avec l'augmentation de la valeur du pH.

V.6.2.1. Transitions électroniques

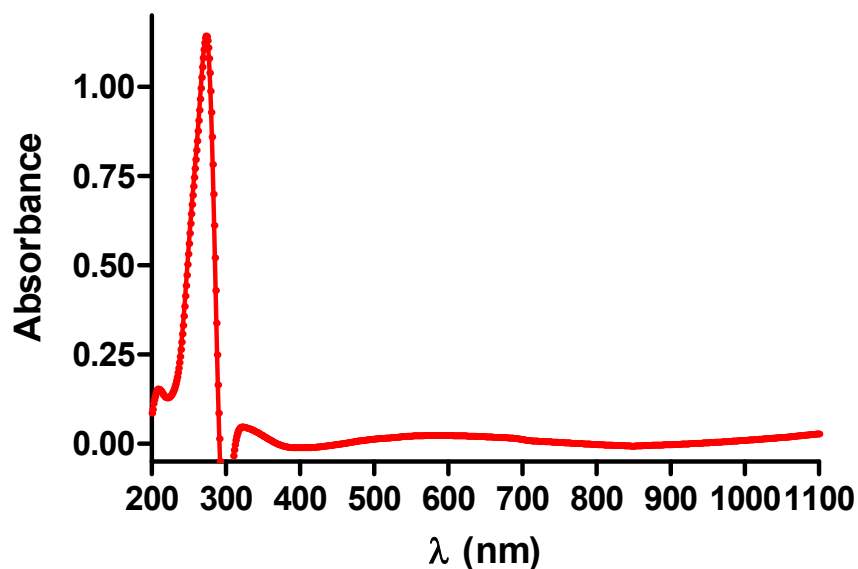


Figure. V.10: Spectre d'absorption UV-Vis de nitroprussiate du manganèse.

Le spectre d'absorption UV-Vis montre la présence d'une bande intense dans le domaine spectral (200 nm-300 nm). Cette forte bande d'absorption est principalement due aux transitions électroniques ($d-\pi^*$, $\pi-d$, et $n-\pi^*$)

Le spectre d'absorption UV-Vis du complexe de Mn(II) (**Figure. V.10**) montre une bande intense à 273 nm. Cette bande d'absorption observée dans ce domaine est principalement due aux principaux types de transitions d'états électroniques ($n-\pi^*$ et $n-\pi^*$) probables pour les complexes de métaux de transition ^[8,9].

Les états excités $d-d$, ont commencé par la promotion d'un électron à l'intérieur de l'orbitale "d" qui est essentiellement confiné à l'atome central métallique. Dans le cas des états " $\pi-\pi^*$ " ou " $n-\pi^*$ ", les transitions électroniques sont observées entre les orbitales du système ligand; la promotion d'un électron d'une orbitale à liaison π ou non à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (π^*) donnant lieu à ces transitions électroniques ^[8]. Il en résulte que l'absorbance maximale observée à 273 nm correspondant au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire non liante de type n, à une OM antiliante hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé ^[17].

V.6.2.2. Détermination de l'énergie de gap de nitroprussiate du manganèse

L'énergie de gap optique du nitroprussiate de manganèse a été déterminée à partir du spectre de réflectance UV-Vis de la figure. V.11. L'énergie de la bande interdite (E_g) peut être

obtenue à partir du graphique de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$ (**Figure. V.11**), où h est la constante de Planck, ν représente la fréquence lumineuse, α est le coefficient d'absorption et $n = 1/2$ et 2 représentent respectivement la transition indirecte et directe. L'extrapolation de la partie linéaire ($(\alpha h\nu)^2 = h\nu$) de la courbe en ordonnée zéro donne E_g du MnNP.

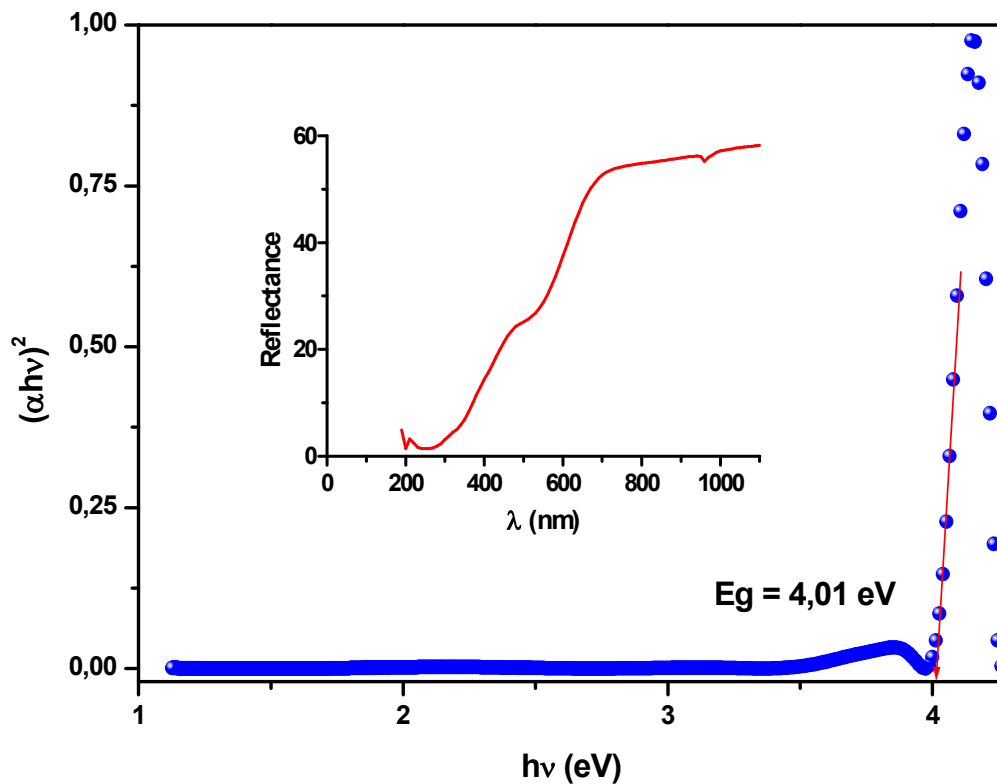


Figure. V.11: Courbe de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et la Reflectance de nitroprussiate du manganèse.

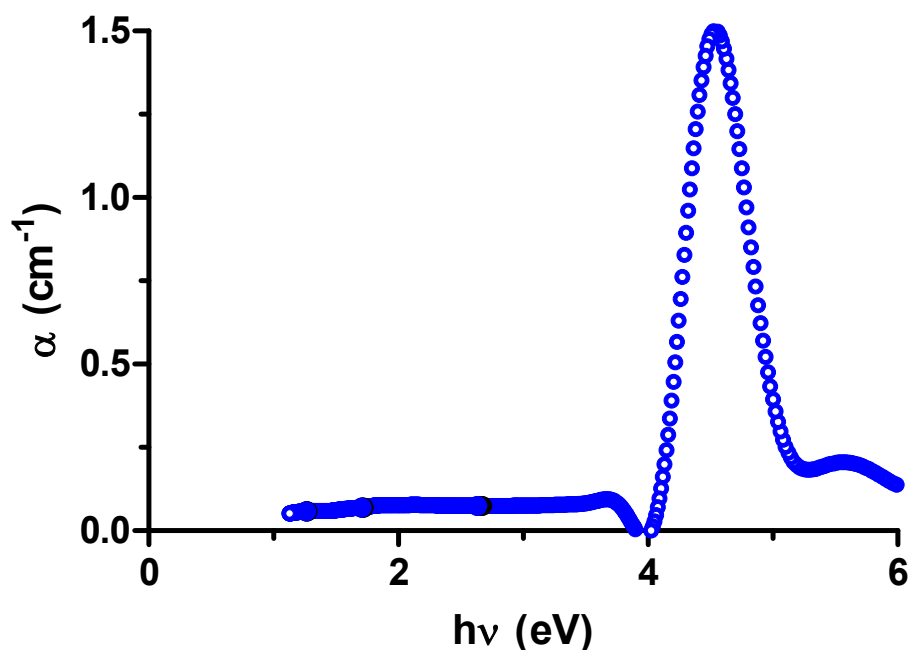


Figure. V.12: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie photonique de nitroprussiate du manganèse.

La courbe de la variation du coefficient d'absorption en fonction d'énergie photonique montre que le complexe du nitroprussiate de manganèse absorbe les photons de valeur d'énergie variant entre 4 et 5 eV.

V.6.2.3. Etude statistique

Les tableaux. V.5, V.6 regroupent les résultats du traitement statistique obtenu par le software Minitab 16.

Tableau. V.5: Coefficients des facteurs étudiés pour le modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'.

Terme	Coefficient	Erreur	t-test	P
Constant	4,28	0,03858	110,941	0,000
C	0,07875	0,02362	3,333	0,021
pH	-0,08375	0,02362	-3,545	0,016
t	-0,0125	0,02362	-0,529	0,619
C*pH	0,015	0,03341	0,449	0,672
C*t	-0,0025	0,03341	-0,075	0,943
pH*t	0,0675	0,03341	2,02	0,099
C*C	-0,02	0,03477	-0,575	0,590
pH*pH	-0,055	0,03477	-1,582	0,175
t*t	0,0675	0,03477	-4,529	0,006

Le tableau. V.5 montre les coefficients de régression des facteurs étudiés et leurs interactions. Les résultats obtenus s'accordent avec les résultats présentés dans le tableau. V.6 de l'analyse de variance. Les valeurs de coefficients de C, pH et t, sont respectivement 0,07875, -0,08375, -0,01250, et les valeurs de coefficients d'interactions de C*pH, C*t, pH*t, C*C, pH*pH, t*t sont respectivement 0,015, -0,0025, 0,06750, -0,02, -0,055, 0,0675.

D'après ces résultats, on peut déduire notre modèle par l'équation suivante :

$$Eg = 4,28 + 0,07875C - 0,08375pH + 0,0675t^*t.$$

Tableau. V.6: Analyse de variance du modèle polynomial pour l'optimisation des paramètres de dépôt de films minces de nitroprussiate du manganèse.

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Valeurs-F	Valeurs-P
Model	0,224635	9	0,024959	5,59	0,036
C-concentration	0,049613	1	0,049613	11,11	0,021
pH	0,056113	1	0,056113	12,57	0,016
t-temps	0,001250	1	0,001250	0,28	0,619
C*pH	0,000900	1	0,000900	0,20	0,672
C*t	0,000025	1	0,000025	0,01	0,943
pH*t	0,018225	1	0,018225	4,08	0,099
C ²	0,000087	1	0,001477	0,33	0,590
pH ²	0,006831	1	0,011169	2,50	0,175
t ²	0,091592	1	0,091592	20,51	0,006
Erreur résiduel	0,022325	5	0,004465		
Manque d'ajustement	0,022125	3	0,007375	73,75	0,013
Erreur Pure	0,000200	2	0,000100		
R ²	0,9096				
R ² _{aj}	0,7469				

La signification et l'adéquation du modèle proposé étaient très satisfaisantes avec une valeur de $P < 0,05$ (0,036), et une valeur de $F = 5,59$.

La valeur R^2 (0,9096) signifie que 90% des données peuvent être expliqués par notre modèle. De la même manière, la valeur élevée de R^2 ajusté (0,7469) indique l'accord entre les valeurs expérimentales et prédites ^[14]. Une valeur $F = 73,75$ pour le manque d'ajustement, et $P < 0,05$ (0,013) montrent la signification, notre modèle ne suit pas l'hypothèse de régression linéaire, et il est capable de prédire les valeurs de l'énergie de gap ^[15].

Pour les facteurs principaux, concentration des précurseurs, pH du milieu avec des valeurs de F élevées: 11,11; 12,57 et $P < 0,05$: 0,021; 0,016 prouvent la signification de ces facteurs. Les interactions entre les facteurs ne sont pas significatives avec des valeurs de $P < 0,05$. Cependant t^*t est significatif, alors que C^*C , pH^*pH ne sont pas significatifs

✓ **Erreurs et normalité du modèle obtenu**

La normalité du modèle est présentée par les graphes V.13-V.15.

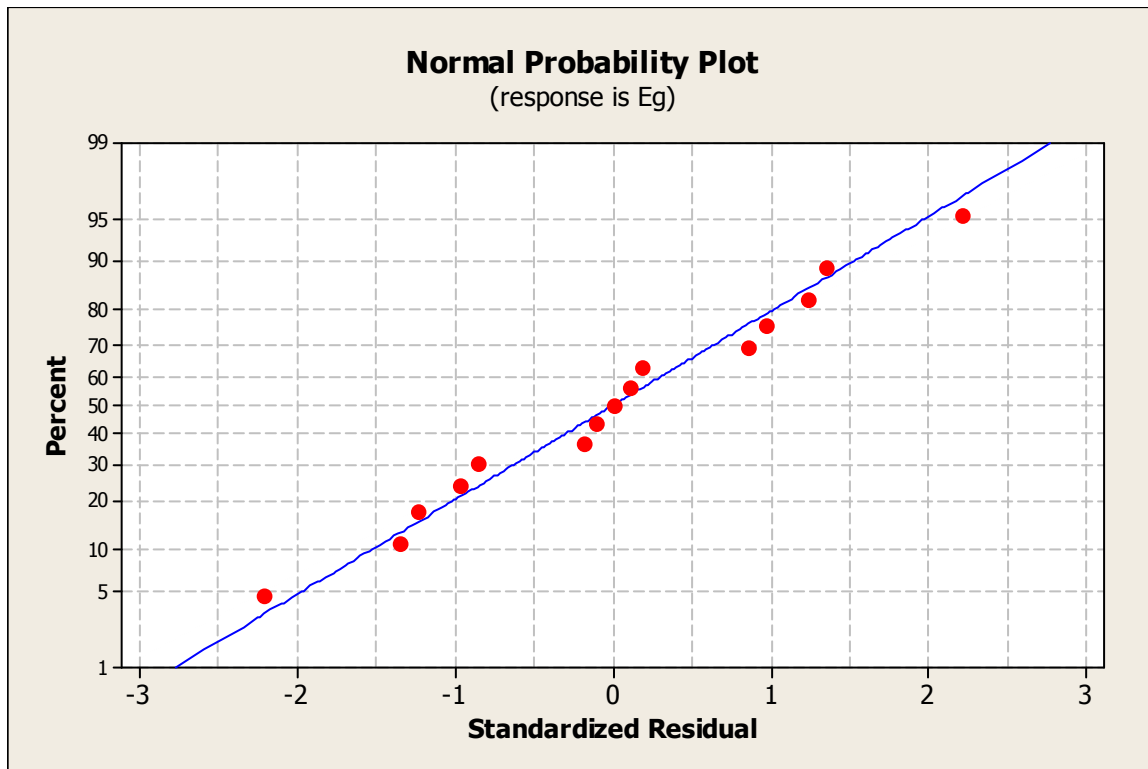


Figure. V.13: Courbe de probabilité normale du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'.

La distribution des points autour et près de la droite de normalité, montre une bonne corrélation linéaire, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de contredire avec l'hypothèse de la normalité dans les cas d'ajustement des données ^[13].

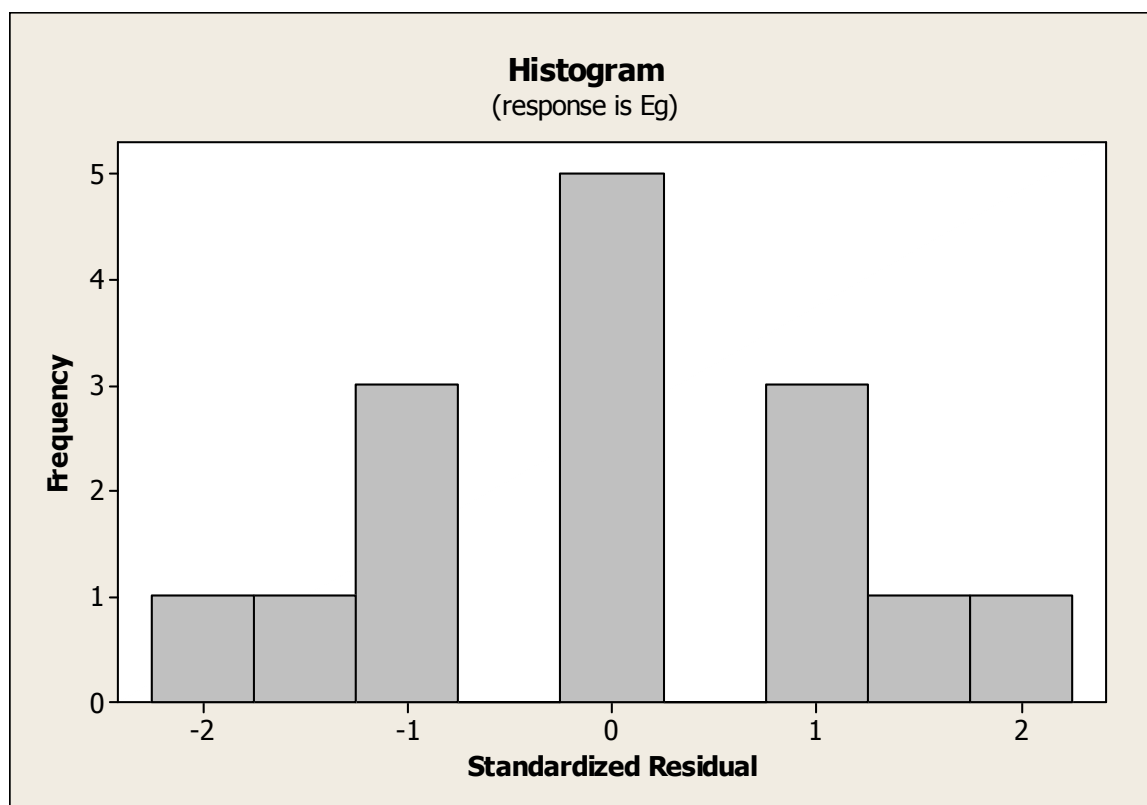


Figure. V.14: Histogramme de normalité du modèle obtenu par le plan expérimental ‘box behenken’.

L’histogramme (**Figure. V.14**) montre 2 points aberrants. L’hypothèse d’ajustement n’est pas contredite lorsque le nombre des aberrants ne dépasse pas deux points, et notre modèle est normale. Le tableau. V.7 des observations inhabituelles montre ces 2 points aberrants, les valeurs : 5 ($E_g = 3,96$ eV), et 8 ($E_g = 4,166$ eV). Ces deux valeurs n’ont pas été utilisées dans la construction du modèle, en raison de l’influence négative sur l’ajustement de notre modèle.

Tableau. V.7: Observations inhabituelles (points aberrants) du modèle obtenu par le plan expérimental ‘box behenken’.

Observation	Ordre	E_g	$E_{g_{pre}}$	Résidus	Résidu normalisé
5	5	3,96	4,034	-0,074	-2,21
8	8	4,24	4,166	0,074	2,21

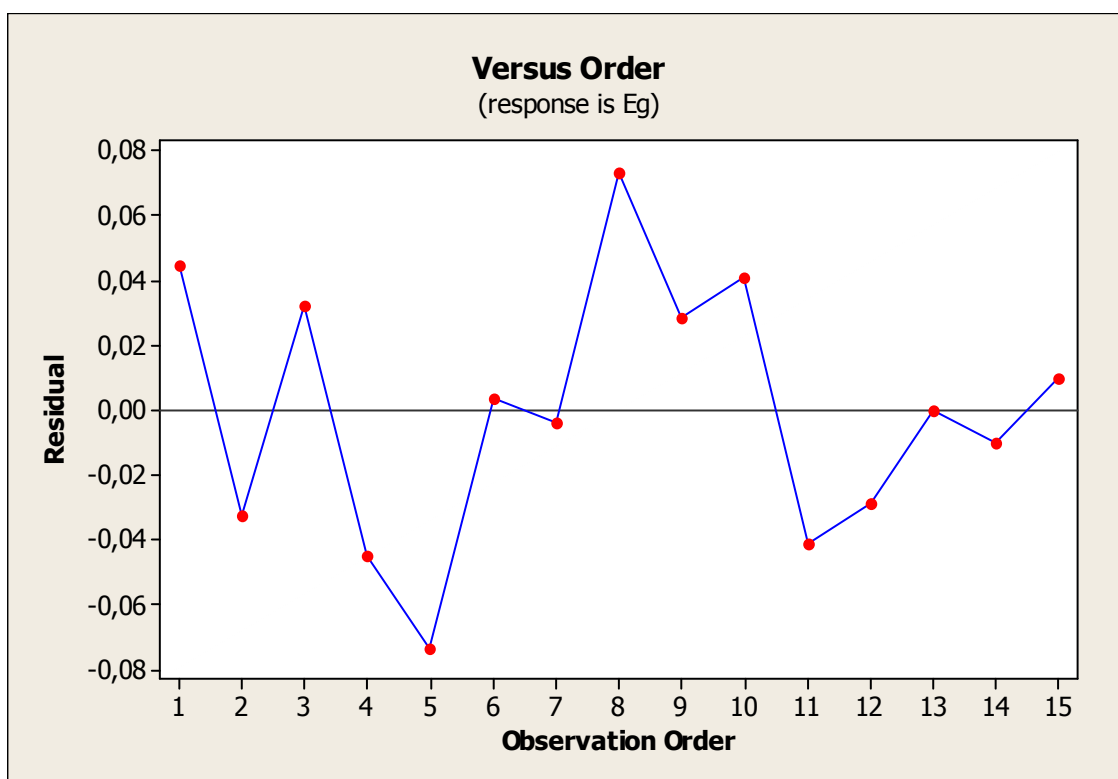


Figure. V.15: Résidus en fonction de l'ordre de réponses du modèle obtenu par le plan expérimental 'box behenken'.

On remarque une distribution hasardeuse des points autour de l'axe '0', ce qui signifie que les résidus sont indépendants les uns des autres, et ne présentent pas de corrélation en série. Cela justifie les résultats présentés dans la droite de Henry et l'histogramme de normalité.

V.7. Conclusion

L'élaboration des couches minces de composés à base du Zn(II) et Mn(II) a été faite par la technique de dépôt par bain chimique en utilisant le plan expérimental 'box behenken' afin d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques sur la dépôt. La caractérisation par le microscope optique a montré que la surface des couches déposées présente des microstructures cristallines, ceci est en accord avec les résultats de caractérisation obtenus précédemment (Chapitre IV). Les cristaux sont distribués de façon homogène sur la totalité de la surface du substrat, obtenus dans les conditions opératoires suivantes : concentration des précurseurs est de 0,1 mol/l dans un milieu acide (pH 2) avec un temps de dépôt de 60 min.

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues dans ce travail sont 1,5 eV, et 4,01 eV pour le complexe $Zn[Fe(CN)_5NO]$, et pour $Mn[Fe(CN)_5NO]$ respectivement, permettant de les classer dans la gamme des semi-conducteurs.

Dans le cas du composé à base du zinc, les résultats obtenus montrent que les facteurs principaux ont des effets significatifs, alors que les interactions entre les facteurs ont des effets moins significatifs sur les valeurs d'énergie de gap. Pour le composé à base du manganèse, les facteurs principaux n'ont pas d'effets, par contre les interactions entre certains facteurs ont des effets moins significatifs. Les résultats obtenus montrent que notre modèle peut prédire la réponse recherchée (E_g). Les résultats obtenus sont encourageants d'utiliser ces composés comme nouveaux photo-catalyseurs pour la dégradation du méthyle orange dans un milieu aqueux.

Références

- [1] K. L. Chopra, *Thin Film Deposition Technology*, Mc Graw Hill; New York (1969) pp. 55-68.
- [2] A. Hannachi, S. Hammami, N. Raouafi, H. Maghraoui-Meherzi, Preparation of manganese sulfide (MnS) thin films by chemical bath deposition: Application of the experimental design methodology, *Journal of Alloys and Compounds* 663 (2016) 507-515.
- [3] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, A. Amara, H. Bendjeffal, Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP), *Superlattices and Microstructures*, 52 (2012) 594-604.
- [4] S. S. Samanta, M. S. Shinde and R. S. Patil, Studies on Characterization of Cadmium Sulphide Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition (CBD) and Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method, *International Journal of Thin Films Science and Technology* 4 (2015) 97-101.
- [5] R. M. Nair et al, Effect of N⁺ ion implantation on the optical properties of nanostructured CdS thin film prepared by CBD technique, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 254 (2007) 131-138.
- [6] H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Optical and Electrical Properties of [Co(bpy)3Fe(CN)5NO] Thin Films Deposited by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method, *Materials Focus* 5 (2016) 1-7.
- [7] H. Moualkia, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)*, thèse de l'université de Constantine (2010).
- [8] H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J.-F. Letard, F. Djazi, A. Abbaci, K. Guerfi, Y. Bouhedja, SILAR Deposition of Ni(bpy)₃X: {X=(NCS)₂, (Fe(CN)₅NO), and (Ag(CN)₂)₂} Thin Films on Glass Substrates, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 46 (2016) 1741-1750.
- [9] M. Zeggar, H. Bendjeffal, H. Mamine, A. Djebli, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Optical properties of Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide thin films deposited on glass micro-slides using SILAR method, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 19 (2017) 788 - 792.
- [10] M. Kebir, A. Boudjemaa, K. Bachari, Enhancement photo-catalytic degradation of benzoic acid using the heterosystem NiCo₂O₄/ZnO, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39 (2015) 300-307.
- [11] L. Jin, Z. Xiaosong, L. Ma, X. Xuyao, W. Jingxia, L. Huiping, Enhanced photodegradation activity of methyl orange over Ag₂CrO₄/SnS₂ composites under visible light irradiation, *Material Research Bulletin* 77 (2016) 291-299.
- [12] E. Yücel, N. Güler, Y. Yücel, Optimization of deposition conditions of CdS thin films using response surface methodology, *Journal of Alloys and Compounds* 589 (2014) 207-212.

- [13] I. D. Tunç, M. Erol, F. Güneş, M. Sütçü, Growth of ZnO nanowires on carbon fibers for photocatalytic degradation of methylene blue aqueous solutions: An investigation on the optimization of processing parameters through response surface methodology/central composite design, *Ceramics International* 46 (2020) 7459–7474.
- [14] P. Bakhtkhosh, A. Mehrizad, Sonochemical synthesis of Sm-doped ZnS nanoparticles for photocatalytic degradation of Direct Blue 14: Experimental design by response surface methodology and development of a kinetics model, *Journal of Molecular Liquids* 240 (2017) 65–73.
- [15] A. K. Kola, Experimental design data for the biosynthesis of citric acid using central composite design method, *Data in Brief* 12 (2017) 234–241.
- [16] K. Govindana, H. T. Chandran, M. Raja, S. Uma Maheswari, M. Rangarajan, Electron scavenger-assisted photocatalytic degradation of amido black 10 B dye with Mn_3O_4 nanotubes: A response surface methodology study with central composite design, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 341 (2017) 146–156.
- [17] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters inorganic light emitting diodes *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 2093-2126.

Chapitre VI

Photodégradation du

méthyle orange par ZnNP,

MnNP

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés catalytiques de nitroprussiate du zinc et du manganèse par la photodégradation du méthyle orange sous irradiation solaire.

VI.1. Matériels et méthodes

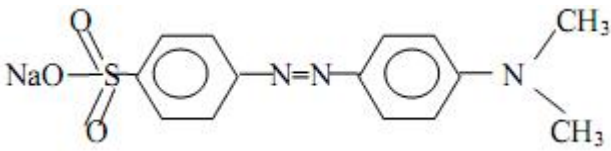
VI.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée.

VI.1.1.1. Colorant

Le méthyle orange (MO) est le colorant utilisé dans cette étude, appelé aussi l'Hélianthine, orangé III ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé), utilisé aussi dans l'industrie textile. Le tableau. VI. 1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange.

Tableau. VI.1: Propriétés physico-chimiques du Méthyle orange.

Structure chimique	
Type de colorant	Colorant azoïque
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire	327,33 g/mol
Appellation chimique	4-(diméthyl amino) azo benzene-4'-sulfonate de sodium
Solubilité dans l'eau (g/l)	5,20 à 20°C
pka	3,4
zone de virage en fonction du pH	3,1-4,4 (rouge-jaune)

VI.1.1.2. Réactifs

Le tableau VI.2 rassemble les réactifs chimiques utilisés dans ce travail.

Tableau. VI.2: Réactifs utilisés dans cette étude.

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté (%)
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma Aldrich	99,00
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma Aldrich	99,00
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Sigma Aldrich	99,00

VI.1.1.3. Photocatalyseurs utilisés

Deux catalyseurs ont été utilisés dans ce travail. Il s'agit de nitroprussiate du zinc ($Zn[Fe(CN)_5NO]$) et de nitroprussiate du manganèse ($Mn[Fe(CN)_5NO]$). Ces deux catalyseurs ont été synthétisés par la méthode de précipitation de goutte à goutte (Chapitre. IV).

Tableau. VI.3: Caractéristiques physiques de $Zn[Fe(CN)_5NO]$, et $Mn[Fe(CN)_5NO]$.

Photocatalyseur	$Zn[Fe(CN)_5NO]$	$Mn[Fe(CN)_5NO]$
Forme cristalline	orthorhombique	orthorhombique
Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)	10,80	8,93
Taille des particules (μm)	20	30
Diamètre des pores (Å)	226,56	123,56

VI.1.2. Dispositif expérimental

La dégradation du méthyle orange par un photocatalyseur ($Zn[Fe(CN)_5NO]$, $Mn[Fe(CN)_5NO]$) a été réalisée dans un photo-réacteur (**Figure.VI.1**) muni d'un bain thermostaté est mis sur un agitateur magnétique et exposé à l'irradiation solaire.

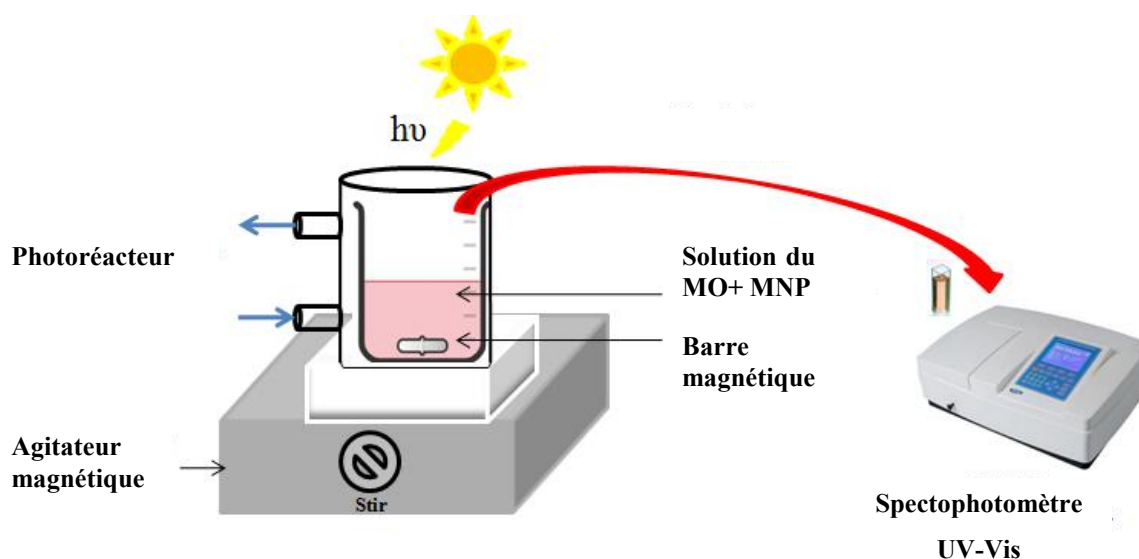


Figure. VI.1: Photo-réacteur utilisé pour la dégradation du méthyle orange sous irradiation solaire.

VI.1.3. Appareillages

VI.1.3.1. Spectrophotomètre UV-visible

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant entre 200 et 800 nm, désignée par l'UV-Visible. La détermination de l'absorbance des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine Visible, en se basant sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot L \cdot C \quad \text{VI.1}$$

Où ϵ : coefficient d'extinction molaire, L : épaisseur de la cellule optique, C : concentration molaire de la solution, I_0 : intensité lumineuse incidente, I : intensité lumineuse transmise.

Un spectrophotomètre de type SPEDCORP 200 plus, à double faisceaux a été utilisé. Il possède une gamme spectrale de 190 nm à 1100 nm. La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité est de 0,1 nm. Une cellule en quartz de 10 mm a été employée. L'appareil est muni de deux sources lumineuses: une lampe visible au tungstène, et une lampe UV au deutérium. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau distillée.

VI.1.3.2. pH mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA HI 8521. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7, et pH 10.

VI.2. Techniques expérimentales

VI.2.1. Etude spectrale du méthyle orange

Le spectre UV-Vis du méthyle orange a été enregistré avec une solution de 10mg/l, en balayant le domaine spectral de 200 à 800 nm. La figure VI.2 représente le spectre du méthyle orange obtenu à pH= 6,6, à pH acide et à pH basique. A pH= 6,6 le spectre montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 463 nm, est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement AZO ($N=N$) et une bande d'absorption plus faible dans la région de l'ultraviolet situé à 272 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$). La valeur du pH en milieu acide (pH= 2) affecte le spectre d'absorption du colorant avec apparition d'un déplacement bathochromique de la bande principale étant située à 503 nm, et la deuxième bande vers 280 nm. Par contre en milieu basique (pH= 9), la forme anionique prédomine et aucun changement des bandes a été observé.

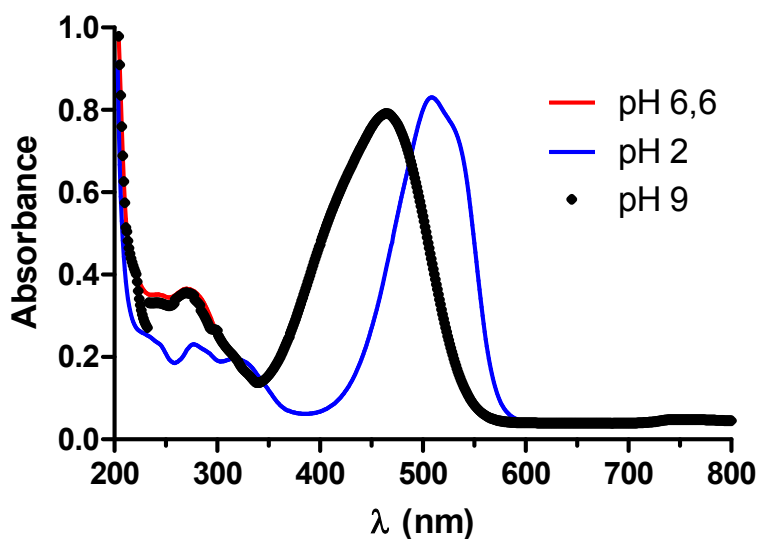


Figure. VI.2: Spectres d'absorption UV-Vis du méthyle orange en solution aqueuse à différents milieux du pH, [MO]= 10 mg/l.

VI.2.2. Préparation des solutions et courbe d'étalonnage

Les solutions du méthyle orange sont préparées en tenant compte de sa solubilité. Pour tous les paramètres étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère à une concentration donnée, à partir de laquelle nous avons préparé par dilutions successives une série de solutions filles de concentrations bien déterminées. Le pH initial de la solution aqueuse des colorants est modifié en vue de l'étude de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation de la solution colorée, en préparant des solutions à différents pH par la même méthode. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 5 à 20 mg/l à pH libre, $\lambda_{\max}=463$ nm (**Figure VI.3**).

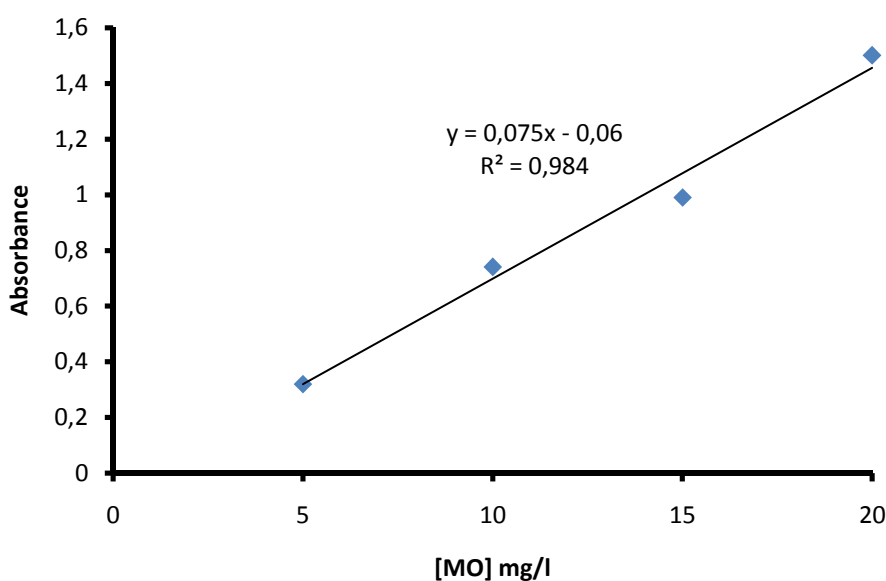


Figure. VI.3 : Courbe d'étalonnage pour le méthyle orange obtenue par spectrophotométrie UV-Visible : ([Colorant] = 5 - 20 mg/l, pH= 6,6).

VI.3. Etude de la dégradation photocatalytique du méthyle orange

Des expériences préliminaires ont été faites, de photolyse et d'adsorption du méthyle orange sur les composés synthétisés pour objectif de comparaison avec le processus de la photocatalyse.

L'étude de la dégradation du méthyle orange par les deux composés synthétisés préalablement, en présence du peroxyde d'hydrogène est réalisée dans un photo-réacteur parfaitement agité et thermostaté (**Figure VI.1**). Le dispositif est exposé à l'irradiation solaire entre 10h et 14h, et la température du milieu a été maintenue constante (température ambiante).

L'influence des paramètres physico-chimiques sur la photodégradation du MO tels que : la dose du catalyseur ($\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) variant de 0,25-1,25g/l, concentration de H_2O_2 variant de $0,48 \times 10^{-1} - 2,38 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, pH du milieu variant de 2-9, et la concentration initiale du MO variant de 10-50 mg/l, ont été étudiées.

Plusieurs échantillons de solution ont été prélevés selon les analyses souhaitées. La durée de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule étudiée. Une fois prélevés, les échantillons ont été protégés de la lumière, et l'analyse est effectuée dans les minutes qui suivent.

Le degré de décoloration en fonction du temps est observé en termes de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{max} du colorant. Le taux de dégradation du MO a été calculé par la formule VI.2 [1] ;

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad \text{VI.2}$$

Où R : taux de dégradation, C_0 : concentration initiale du MO, C_t : concentration à temps t de la réaction.

VI.3.1. Résultats et discussion

La figure VI.4 présente les résultats obtenus de la photolyse directe du méthyle orange par le rayonnement du soleil, et l'adsorption du méthyle orange sur le catalyseur.

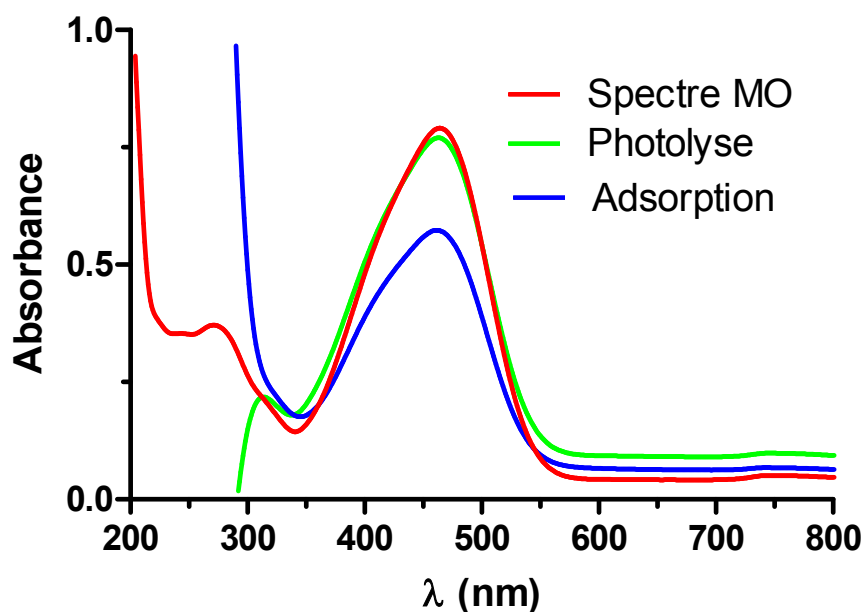


Figure. VI.4 : Spectres d'absorption UV-Vis du méthyle orange (pH 6,6), après photolyse, et après adsorption par le catalyseur.

Les réactions photochimiques de décoloration sont initiées par absorption de la lumière par le substrat (colorant azoïque) à dégrader. Les résultats obtenus ont confirmé que la dégradation est négligeable en absence de catalyseur après 1h d'irradiation, en effet la diminution de la concentration du méthyle orange après une 1h d'adsorption atteint un taux de ~40%. La dégradation de ce colorant azoïque a été donc principalement due à la réaction photocatalytique. Nous sommes bien en présence d'un processus de photocatalyse hétérogène.

VI.3.1.1. Photodégradation du méthyle orange par le nitroprussiate du Zinc

a. Effet de la dose du catalyseur

L'étude de la dégradation photocatalytique de 10 mg/l du MO, a été réalisée sur des doses de nitroprussiate du zinc (C_{cat}), variant de 0,25 à 1,25g/l, pH = 6.6, pour une concentration de H_2O_2 de $2,38 \times 10^{-1}$ mol/l. La figure. VI.5 résume les résultats obtenus.

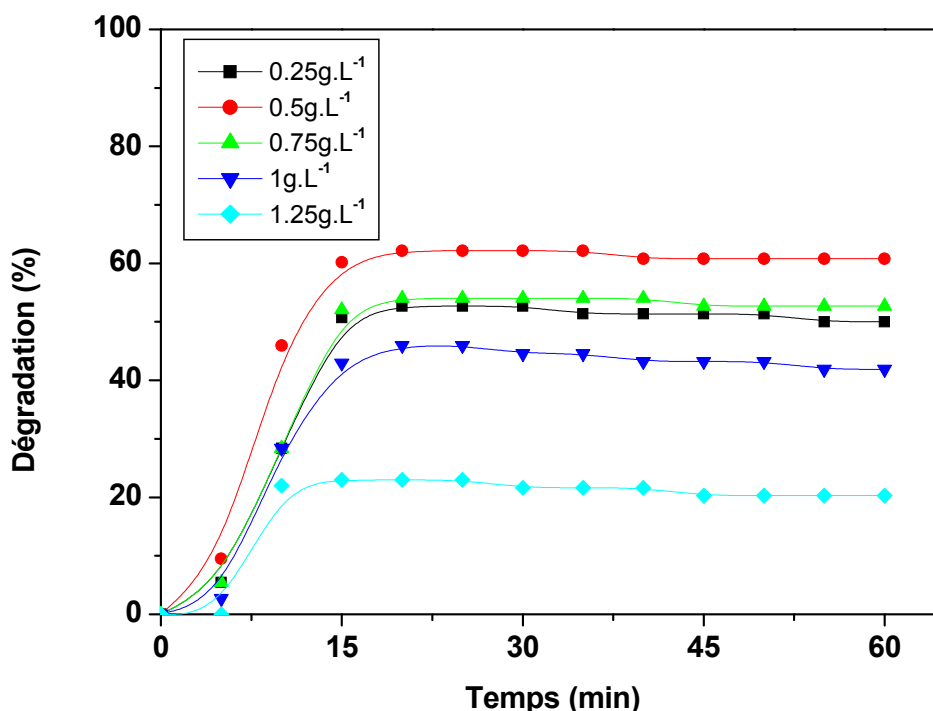


Figure.VI.5: Effet de la dose du catalyseur sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Condition : pH=6,6, $[H_2O_2]=2,38 \times 10^{-1}$ mol/l, $[MO]_0 = 10$ mg/l).

Le taux de la photodégradation du MO (**Figure. VI.5**), augmente avec l'augmentation de la dose du catalyseur, et diminue pour une dose de ce dernier supérieur à 0,5g/l. Cela peut être expliqué par une dispersion d'une petite quantité de catalyseur dans la solution, de même les sites catalytiques actifs augmentent avec l'augmentation de la quantité du catalyseur ^[2, 3]. L'excès du catalyseur (ZnNP), peut conduire à l'agrégation qui diminuerait le nombre de sites

actifs sur la surface du nitroprussiate du zinc et diminuerait les effets catalytiques ^[4], ce qui a été observé pour une masse supérieure à 0,5g/l. En outre l'excès de ZnNP, peut conduire à des réactions intermédiaires entre ce dernier et les radicaux libres HO[•] ^[5].

b. Effet de la concentration initiale de [H₂O₂]

L'étude de l'influence de la concentration de H₂O₂ sur la photodégradation du méthyle orange a été réalisée à pH=6,6, pour une dose du catalyseur de 0,5g/l, et concentration initiale [MO]₀ de 10mg/l.

La figure VI.6 représente la dégradation du méthyle orange pour différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène.

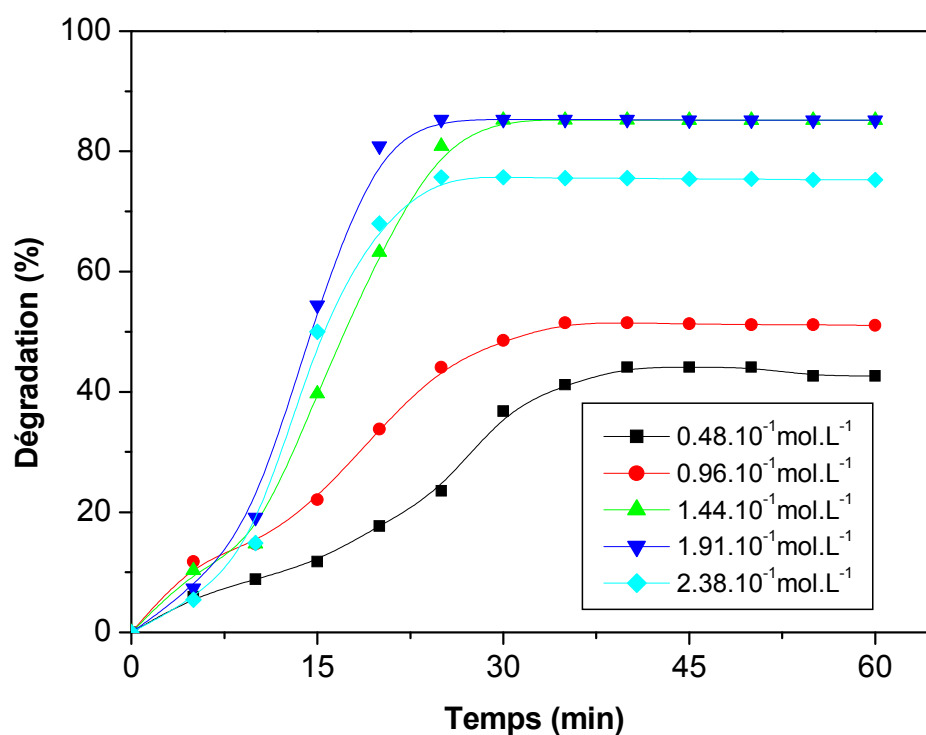


Figure. VI.6 : Effet de la concentration de H₂O₂ sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire; (Conditions : pH=6,6, C_{cat} =0,5g/l, [MO]₀=10mg/l).

Les résultats obtenus (**Figure. VI.6**) montrent que le taux de la photodégradation du MO augmente avec le temps et avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂. Les courbes montrent en particulier que :

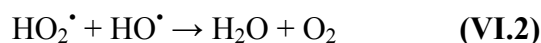
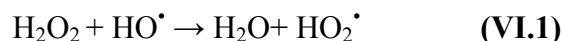
➤ Le meilleur résultat est observé lors de l'utilisation d'une concentration de 1,91x10⁻¹mol/l de H₂O₂ donne un taux de photodégradation du MO de 80,88%. Cela peut être

expliqué par l'augmentation des nombres des radicaux libres HO[•] résultent de H₂O₂ ajoutée [6].

➤ Pour des concentrations en H₂O₂ inférieures à 1,91x10⁻¹mol/l (entre 0,48x10⁻¹mol/l et 0,96x10⁻¹mol/l) l'efficacité de la dégradation du méthyle orange est faible (42%<45), cela peut être expliqué par une insuffisance de radicaux HO[•] dans le milieu réactionnel.

➤ Une concentration de H₂O₂ supérieur à 1,91x10⁻¹mol/l provoque une diminution du taux de photodégradation du MO, ceci peut être attribué à la compétition entre les molécules du MO et les ions hydroxydes, lors de l'adsorption à la surface de catalyseur.

D'un autre côté, plusieurs auteurs notent que le H₂O₂ peut devenir un extracteur de HO[•] à des concentrations élevées entraînant la réduction de la photodégradation comme expliqué par les réactions suivantes [7, 8]:



c. Effet du pH initial de la solution

Les rejets industriels et domestiques étant généralement rejetés à différentes valeurs de pH, il est impératif d'étudier l'effet du pH sur la dégradation du MO. Nous avons suivi la réaction de photodégradation du méthyle orange à différentes pH (2, 4, 7, 9) à une concentration initiale du méthyle orange de 10 mg/l, une dose de 0,5 g/l du catalyseur et une concentration en peroxyde d'hydrogène de 1,91x10⁻¹ mol/l (**Figure. VI.7**).

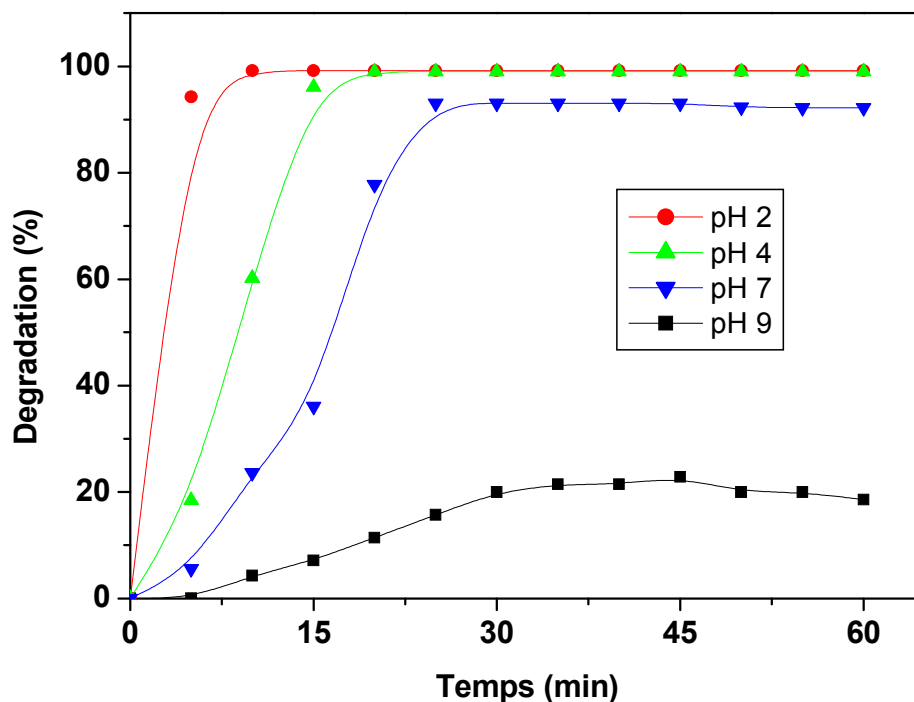


Figure. VI.7 : Effet du pH sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : $C_{cat} = 0,5\text{g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,91 \times 10^{-1}\text{mol/l}$, $[\text{MO}]_0 = 10\text{mg/l}$).

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus indiquent que :

- Une dégradation du méthyle orange plus rapide est observée à la valeur de pH =2 et un taux maximum de dégradation est enregistré à cette valeur (~100%).
- A pH=4, on remarque un taux de photodégradation du méthyle orange atteint ~100% avec une augmentation du temps.
- A pH basique la photodégradation devient lente et le taux de dégradation diminue. A pH=9 un taux de dégradation de 20% est observé après 60 min d'exposition à l'irradiation solaire.

En effet, en milieu fortement acide la surface de nitroprussiate du zinc devient plus chargée positivement en raison de l'adsorption des ions hydronium favorisant ainsi l'adsorption des molécules anioniques du méthyle orange ^[9]. Pour des valeurs de pH>7, la surface du catalyseur devient chargée négativement en raison de la présence des groupements OH⁻, engendrant ainsi une répulsion entre la surface du catalyseur et les molécules du MO ^[10]. En

structure quinoid dans un milieu acide, le MO est plus facile à décolorer qu'en milieu basique avec une structure azoïque.

d. Effet de la concentration initiale du $[MO]_0$

L'étude de l'influence de la concentration initiale du méthyle orange sur la photodécoloration de ce dernier a été réalisée pour des concentrations initiales du MO variant de 10 à 50mg/l sous les conditions optimales déterminées précédemment à savoir: $pH=2$, dose du catalyseur 0,5g/l, et $[H_2O_2]$ est $1,91 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$. les résultats sont affichés sur la figure VI.8.

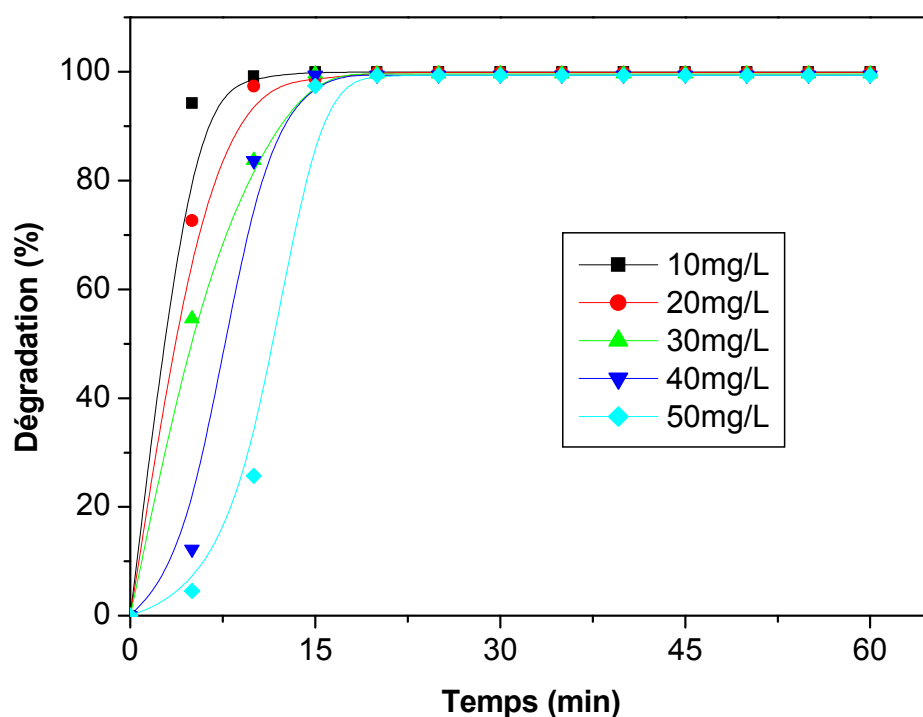


Figure. VI.8 : Effet de la concentration initiale $[MO]_0$ sur la photodégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : $C_{cat} = 0,5 \text{ g/l}$, $[H_2O_2] = 1,91 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, et $pH=2$).

Les résultats obtenus (**Figure. VI.8**) montrent que le taux de photodégradation du méthyle orange atteint $\sim 100\%$ pour toutes les concentrations initiales utilisées (10-50mg/l) de ce dernier. On remarque que la dégradation du MO est plus rapide à une concentration de 10mg/l de ce colorant et atteint $\sim 100\%$ après 10 min de réaction. Elle devient lente en augmentant la concentration du $[MO]_0$. Cela peut être expliqué par une diffusion rapide et facile de molécules du MO à faible concentration. Alors Un excès du MO pourrait former un filtre optique atténuant ainsi le nombre de photons incidents, entraînant un affaiblissement du

processus photo-activité ^[1]. Des concentrations élevées du MO peuvent également provoquer des réactions intermédiaires qui concurrencent le processus de décoloration du MO ^[11, 12].

VI.3.1.2. Photodégradation du MO par le nitroprussiate du manganèse (MnNP)

a. Effet de la dose du catalyseur

Des essais de dégradation du méthyle orange par le nitroprussiate du manganèse en présence du peroxyde d'hydrogène ont été réalisés en utilisant le même dispositif expérimental précédent en étudiant l'influence de la dose du catalyseur (MnNP) lors de la photodégradation de 10 mg/l du MO en présence de $2,38 \times 10^{-1}$ mol/l de H_2O_2 à pH 6,6.. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure VI.9.

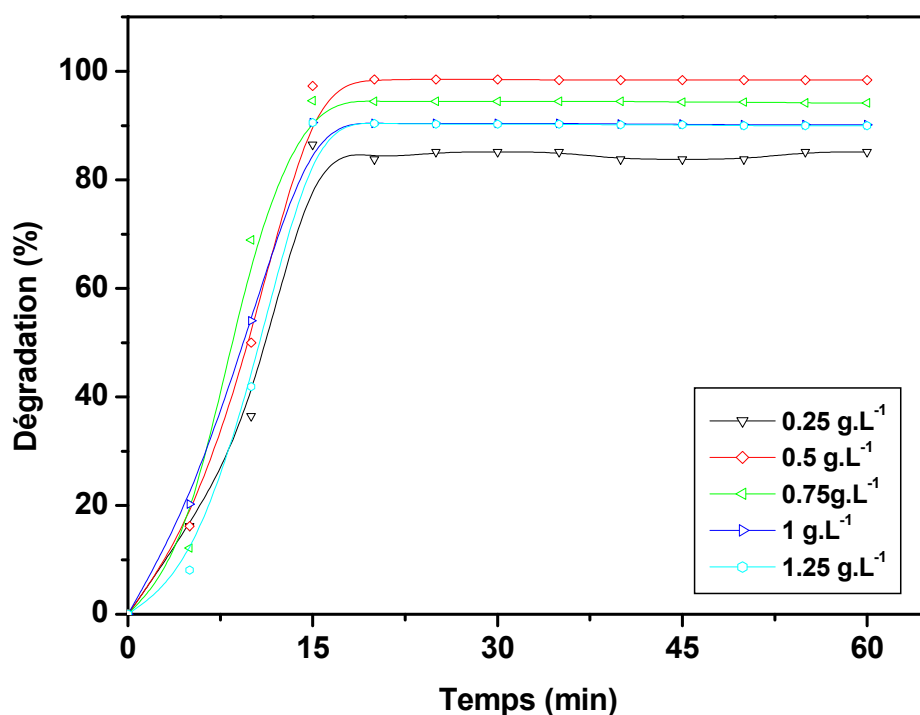


Figure. IV.9: Effet de la dose du catalyseur sur la photo dégradation du méthyle orange sous irradiation solaire (Conditions : pH=6,6, $[H_2O_2]=2,38 \times 10^{-1}$ mol/l, $[MO]_0 = 10$ mg/l).

La figure. VI.9 montre que l'efficacité de dégradation du méthyle orange augmente avec l'augmentation de la dose du catalyseur de 0,25 à 0,5 g/l, et atteint ~100% dans les premières 20 minutes. En revanche, à une dose plus élevée de MnNP (>0,5 g/l), la photodégradation du méthyle orange diminue progressivement. Cette observation s'explique par la bonne dispersion des grains du catalyseur dans la solution du MO qui permet une bonne pénétration de la lumière solaire dans la solution, et facilite l'adsorption des molécules du MO

à la surface du MnNP. En outre, les sites actifs à la surface du catalyseur augmentent avec l'augmentation de la dose de ce dernier ^[2, 3]. Cependant, une quantité en excès du catalyseur supérieure à 0,5 g/l, peut engendrer une agrégation réduisant ainsi le nombre des sites actifs sur la surface du photocatalyseur et réduit les effets catalytiques ^[12, 5]. Ces résultats ont conduit à l'utilisation de 0,5 g/l comme dose limite de photocatalyseur pour la dégradation du méthyle orange.

b. Effet de la concentration initiale de $[H_2O_2]$

La figure. VI.10 reflète le suivi de la dégradation photocatalytique d'une solution de 10 mg/l du méthyle orange catalysée par 0,5 g/l du MnNP à pH 6,6 en présence de différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène ($0,48 \times 10^{-1}$ - $2,38 \times 10^{-1}$ mol/l).

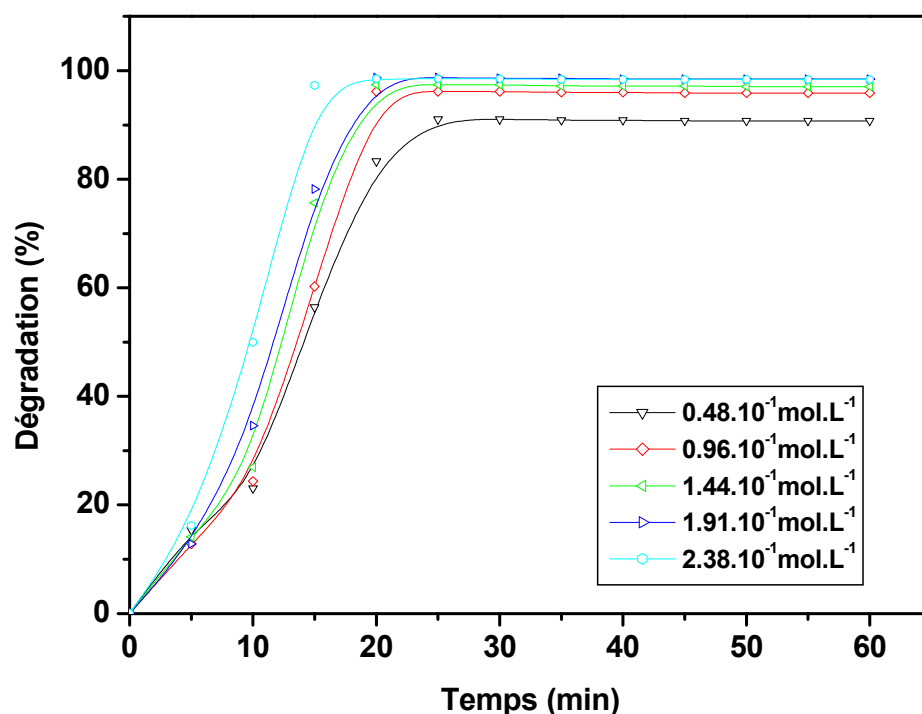


Figure. VI.10: Effet de H_2O_2 sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : pH=6,6, $C_{cat} = 0,5$ g/l, $[MO]_0 = 10$ mg/l).

D'après la Figure VI.10, il apparaît clairement que le taux de dégradation du MO augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du H_2O_2 . Une dégradation presque complète du méthyle orange a été observée pour une concentration de $2,38 \times 10^{-1}$ mol/l de H_2O_2 après 20 min d'irradiation solaire. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le peroxyde d'hydrogène sert de source de radicaux hydroxyles (HO^\bullet) pour la dégradation du méthyle orange ^[6].

c. Effet du pH initial de la solution

La figure. VI.11 représente la photodégradation de solutions du méthyle orange en présence de 0,5 g/l du MnNP et $2,38 \times 10^{-1}$ mol/l du H_2O_2 à différentes valeurs de pH variant de 2 à 9.

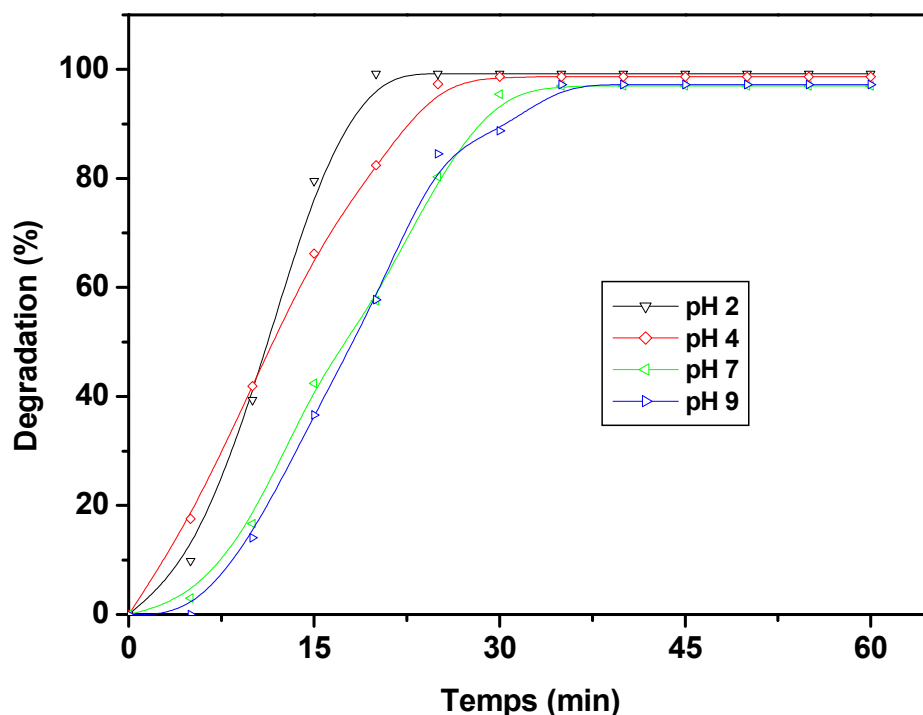


Figure. VI.11: Effet du pH sur la photo dégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : $C_{cat} = 0,5$ g/l, $[H_2O_2] = 1,91 \times 10^{-1}$ mol/l, $[MO]_0 = 10$ mg/l).

La photodégradation du MO est rapide à pH=2 et est achevée après 20 min de temps de contact. Bien que le taux de dégradation du MO ne change pas de manière significative, il diminue avec l'augmentation du pH de la solution du méthyle orange. Un même taux de dégradation nécessite un temps d'exposition plus prolongé avec l'augmentation du pH du milieu. Dans des conditions acides, la surface du photocatalyseur est chargée positivement en raison de l'adsorption des ions hydronium, favorisant ainsi l'adsorption des molécules anioniques du méthyle orange ^[9]. D'autre part, aux pH basiques, la surface du catalyseur devient plus chargée négativement en raison de la présence de groupes HO^- provoquant une répulsion entre la surface du catalyseur et les molécules du MO, ce qui conduit à une diminution de l'efficacité de la photocatalyse ^[9].

d. Effet de la concentration initiale du méthyle orange [MO]₀

L'effet de diverses concentrations initiales du MO de 10 à 50 mg/l sur la vitesse et le taux de photodégradation du méthyle orange a été étudié en présence de 0,5 g/l du MnNP, $2,38 \times 10^{-1}$ mol/l du H₂O₂ à pH=2 (**Figure. VI.12**).

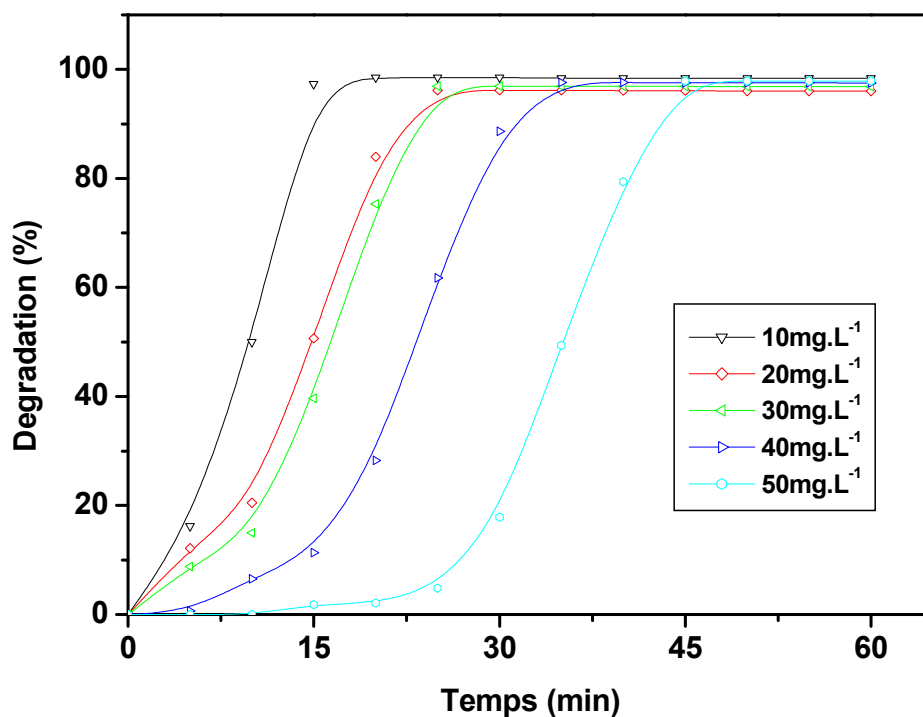


Figure. VI.12: Effet de la concentration initiale [MO]₀ sur la photodégradation du MO sous irradiation solaire (Conditions : C_{cat} = 0,5g/l, [H₂O₂] = $1,91 \times 10^{-1}$ mol/l, et pH=2).

La Figure. VI.12 montre que le temps nécessaire pour dégrader le MO augmente de 20 à 45 min lorsque la concentration initiale de ce dernier augmente de 10 à 50 mg/L. on remarque une légère diminution du taux de dégradation du méthyle orange en augmentant la concentration initiale. Cela peut être expliqué qu'à haute concentration, les molécules du MO peuvent agir comme un écran optique atténuant ainsi le nombre de photons incidents qui initient la photo-réaction, entraînant aussi une réduction des sites actifs, réduisant ainsi la photo-activité du catalyseur ^[13]. En outre, une grande concentration du MO peut conduire à la génération de plus d'intermédiaires qui entrent en compétition avec le processus de dégradation du MO ^[14].

VI.4. Mécanisme proposé de la dégradation photocatalytique du MO

Sur la base des résultats expérimentaux, un mécanisme de la dégradation photocatalytique du méthyle orange par un photocatalyseur (MNP ; M: Zn, Mn. NP : nitroprussiate) a été proposé (Figure. VI.13).

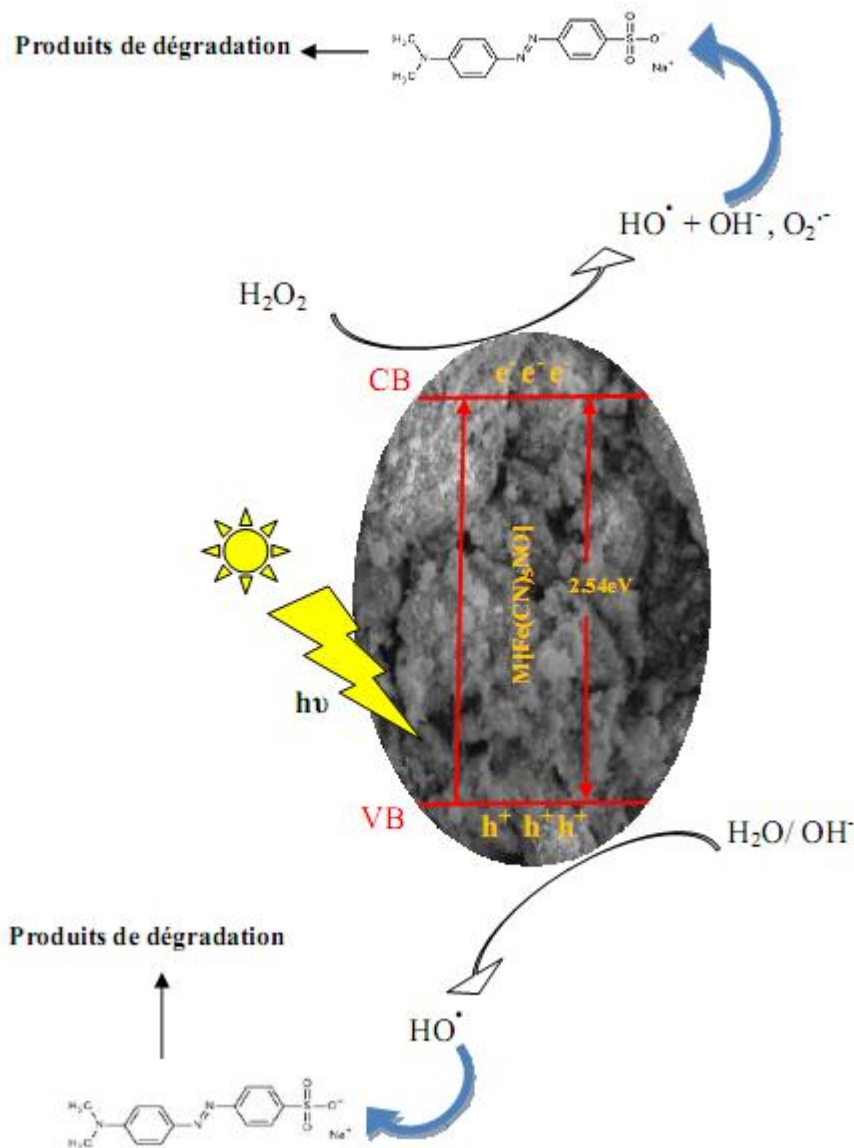
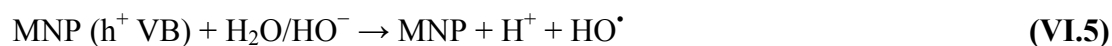
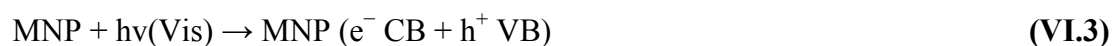


Figure. VI.13: Mécanisme probable pour la dégradation photocatalytique du MO en utilisant MNP sous irradiation solaire.

Lorsque le photocatalyseur $M[Fe(CN)_5NO]$ irradié par la lumière visible avec une énergie supérieure à son énergie de bande interdite, les électrons de la bande de valence sont excités à la bande de conduction générant des électrons libres et des trous (Réac VI.3). La paire électron/trou photogénérée peut soit se recombiner (Réac VI.4), soit interagir séparément avec d'autres molécules. Les trous dans la bande de valence peuvent réagir avec l'eau à la surface du catalyseur ou des ions hydroxyde pour former un radical hydroxyle (HO^\bullet) (Réac VI.5),

tandis que les électrons dans la bande de conduction peuvent être piégés par l'oxygène adsorbé à la surface pour former un anion radical superoxyde ($O_2^{\cdot -}$) (Réac VI.6). Ce radical peut former un oxydant (HO_2^{\cdot}) par piégeage du H^+ (Réac VI.7). En outre, le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec des électrons dans la bande de conduction pour former des radicaux hydroxyles et des anions hydroxyle (Réac VI.8).

D'autre part, la molécule du colorant est excitée par la lumière visible (Réac VI.9). L'électron de l'état excité du colorant est transféré dans la bande de conduction des particules du catalyseur (Réac VI.10) formant des radicaux colorants cationiques. Ces radicaux colorants cationiques réagissent avec les ions hydroxyles (Réac VI.11) ou interagissent avec de puissants agents oxydants $O_2^{\cdot -}$, HO^{\cdot} et HO_2^{\cdot} , provoquant une photodégradation du polluant selon les réactions VI.12-VI.14 [15-17].



VI.5. Conclusion

Les composés de nitroprussiate du zinc et du manganèse ont été utilisés comme nouveaux photocatalyseurs pour la dégradation du méthyle orange sous irradiation solaire. Ces catalyseurs ont présenté une activité photocatalytique importante, et sont capable de dégrader totalement le méthyle orange utilisé dans cet étude comme polluant model après 20 minutes sous irradiation solaire, en imposant les conditions opératoires suivantes : concentration initiale du MO 10 mg/l, dose du catalyseur (ZnNP, MnNP) 0,5 g/l, concentration de H_2O_2 ajoutée $1,91 \times 10^{-1}$ mol/l à pH 2. Dans le cas du MnNP, la concentration optimale de peroxyde d'hydrogène est de $2,38 \times 10^{-1}$ mol/l à pH 2. Les résultats obtenus ont montré que ces deux catalyseurs peuvent être utilisés dans le traitement des eaux usées.

Références

- [1] S. Boumaza, B. Bellal, A. Boudjemaa, M. Trari, Photodegradation of Orange G by the Hetero-Junction $x\%Bi_2S_3/TiO_2$ Under solar Light, *Solar Energy* 139 (2016) 444–451.
- [2] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, C. Li, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination* 252 (2010) 149–156.
- [3] J. Sun, X. Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun, L. Qiao, Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized $Sn(IV)/TiO_2/AC$ photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 241-246.
- [4] Z. A. Mohd Hir, P. Moradihamedani, A. H. Abdullaha, M. A. Mohamed, Immobilization of TiO_2 into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye, *Materials Science in Semiconductor Processing* 57 (2017) 157–165.
- [5] A. Troupis, E. Gkika, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates: naphthol blue black, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 188 (2007) 272-278.
- [6] B. H. Hameed, T.W. lee, degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 468-472.
- [7] C. Bai, W. Xiao, D. Feng, M. Xian, D. Guo, Y. Zhou, Efficient decolorization of malachite green in the fenten reaction catalyzed by $[Fe(III)-salen]Cl$ complex, *Chemical Engineering Journal* 215-216, (2013) 227-234.
- [8] N. Mahmoodi, M. Amrani, Y.L. Nargess, photocatalytique degradation of triazinic ringcontaining azo dye (reative red 198) by using immobilized TiO_2 photoreactor: Bench scale study, *Journal of Hazardous Materials* 133 (2006) 113-118.
- [9] S. Zhang, W. Xu, M. Zeng, J. Li, J. Li, J. Xu, X. Wang, Superior adsorption capacity of hierarchical iron oxide@magnesium silicate magnetic nanorodsfor fast removal of organic pollutants from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry A1* (2013) 11691.
- [10] B. Zhu, P. Xia, W. Ho, J. Yu, Isoelectric point and adsorption activity of porous- C_3N_4 , *Applied Surface Science* 344 (2015) 188–195.
- [11] M. A. Chamjangali, S. Boroumand, Synthesis of Flower-like Ag-ZnO Nanostructure and its Application in the Photodegradation of Methyl Orange, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 24 (2013) 1329-1338.
- [12] L. L. He, X. P. Liu, Y. X. Wang, Z. X. Wang, Y. J. Yang, Y. P. Gao, B. Liu, X. Wang, Sonochemical Degradation of Methyl Orange in the Presence of Bi_2WO_6 : Effect of Operating Parameters and the Generated Reactive Oxygen Species, *Ultrasonics Sonochemistry* 33 (2016) 90–98.
- [13] Y. Jiang, Y. Sun, H. Liu, F. Zhu, H. Yin, Solar Photocatalytic Decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an Aqueous Suspension of TiO_2-ZnO , *Dyes Pigments* 78 (2008) 77-83.
- [14] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, M. a. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: “A review on current status and developments, *Desalination* 261 (2010) 3–18.

- [15] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Applied Catalysis B-Environmental* 49 (2004) 1–14.
- [16] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ Comparative mechanistic and kinetic investigations, *Journal of Photochemistry Photobiology A* 130 (2000) 35–47.
- [17] C. Feng, X. yinde, Z. jincai, L. gongxuan, photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation, *Chemosphere* 44 (2001) 1159-1168.

Conclusion générale

Nous avons réalisé la synthèse des composés inorganiques à base du Zn(II) et du Mn(II) ($\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$), ces derniers ont été préparés par la méthode de goutte à goutte. Les matériaux ainsi préparés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse à savoir : DRX, MEB, FTIR, Raman, et BET. Les résultats obtenus par DRX et MEB ont révélés que ces composés ont des formes cristallines orthorhombiques constitués de particules de différentes tailles variant entre 3 et $50\mu\text{m}$. La BET a montré que ces composés se caractérisent par des surfaces spécifiques assez petites, et la présence de micropores. Les isothermes obtenues sont de type IV présentant une hystérésis H3.

Les couches minces de ces composés ont été élaborées par CBD, afin d'étudier leurs propriétés optiques. L'optimisation des paramètres de déposition a été réalisée selon le plan expérimental box-behenken.

L'analyse spectrale du comportement du coefficient d'absorption a révélé que les valeurs de l'énergie de gap calculées sont du même ordre que ceux mentionnées dans la littérature, et sont de 1,51 eV et 4,09 eV, pour le $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, et $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ respectivement, permettant de les classer dans la gamme des semi-conducteurs.

Les propriétés catalytiques des composés synthétisés à base de métaux de transition ont été étudiées par la photodégradation du méthyle orange comme un polluant modèle. Les expériences ont été faites dans un photo-réacteur équipé d'un bain thermostaté sous irradiation solaire avec une agitation constante.

L'influence des facteurs physico-chimiques sur la photodégradation, à savoir la dose du catalyseur variant de 0,25-1,25g/l, concentration de H_2O_2 variant de $0,48 \times 10^{-1} - 2,38 \times 10^{-1} \text{mol/l}$, pH du milieu variant de 2-9, et la concentration initiale du MO variant de 10-50mg/l, ont été étudiés.

La dégradation du méthyle orange a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Les résultats obtenus montrent que ces catalyseurs présentent une excellente activité photocatalytique, et sont capable de dégrader complètement le méthyle orange au bout de 20 minutes sous une irradiation solaire, dans les conditions opératoires suivantes :

Catalyseur	$[\text{MO}]_0$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	pH	C_{cat}
$\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	10 mg/l	$1,91 \times 10^{-1} \text{mol/l}$	2	0,5 g/l
$\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	10 mg/l	$2,38 \times 10^{-1} \text{mol/l}$	2	0,5 g/l

Ces résultats sont très encourageants et présentent des perspectives d'avenir pour l'utilisation de ces catalyseurs dans l'élimination d'autres polluants organiques à savoir les pesticides, herbicides, ainsi que les produits pharmaceutiques. D'un autre côté, l'application d'autres types des plans d'expériences tels que : le plan factoriel fractionné, plan factoriel complet, ou Taguchi, permettent de réduire le temps, le cout et le nombre d'expériences.

Annexe

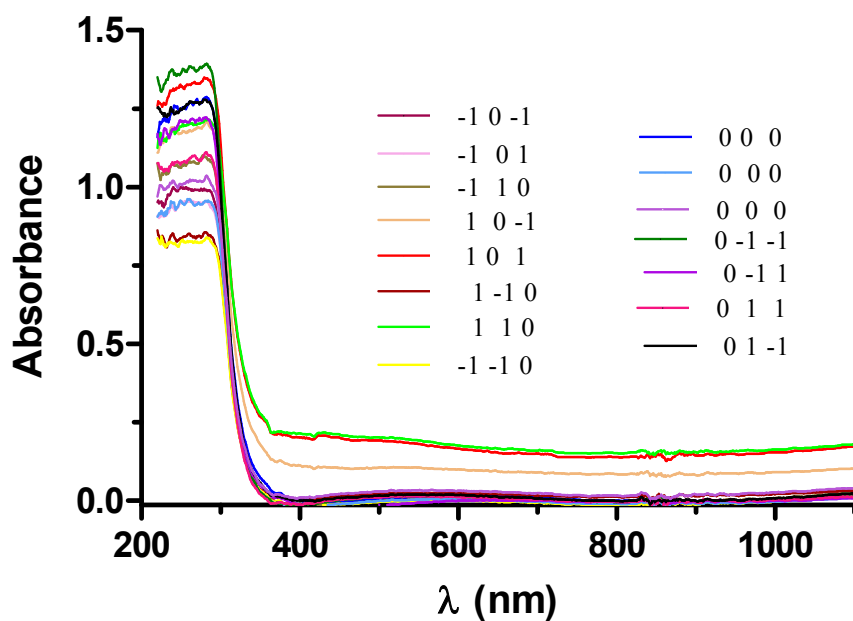


Figure. An.1 : Absorbances de couches minces de ZnNP élaborés à différentes conditions.

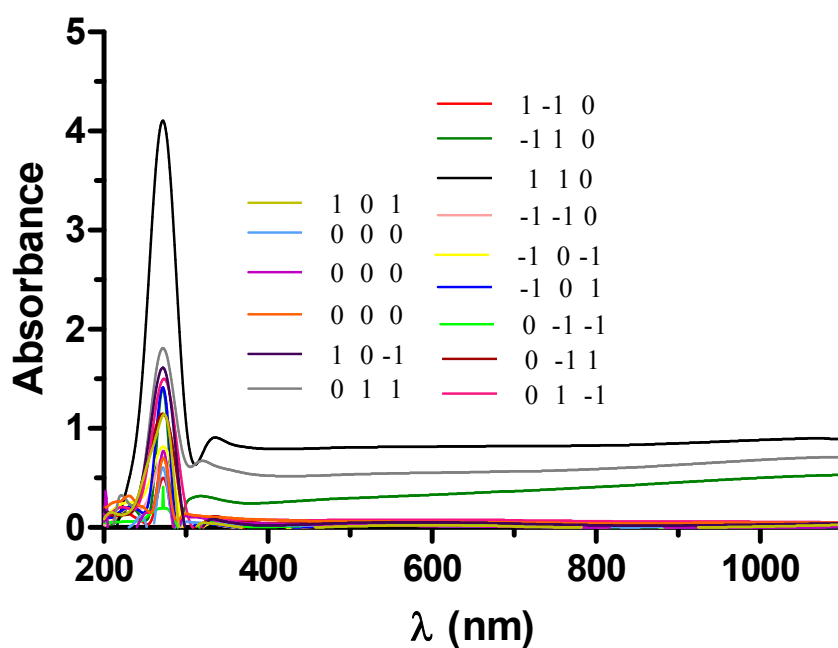


Figure. An.2 : Absorbances de couches minces de MnNP élaborés à différentes conditions.

Techniques d'analyse

1. Analyse par la spectrophotométrie UV-Vis

Les méthodes spectroscopiques présentent l'avantage d'être simples. Pour réaliser notre travail nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur, Shimadzu model UV-2100, piloté par un ordinateur, il peut effectuer un balayage entre (190-1100 nm). Ce spectrophotomètre est équipé d'un double faisceau qui permet de mesurer uniquement l'absorbance de l'échantillon analysée (**Figure. An.3**)

La mesure de l'absorbance des couches minces des complexes déposés est réalisée par rapport à une lame de verre vierge (faisceau de référence). Pour réaliser cette étude on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche déposée sur le substrat. Ces mesures ont permis d'obtenir les spectres $A=f(\lambda)$ et $T=f(\lambda)$.

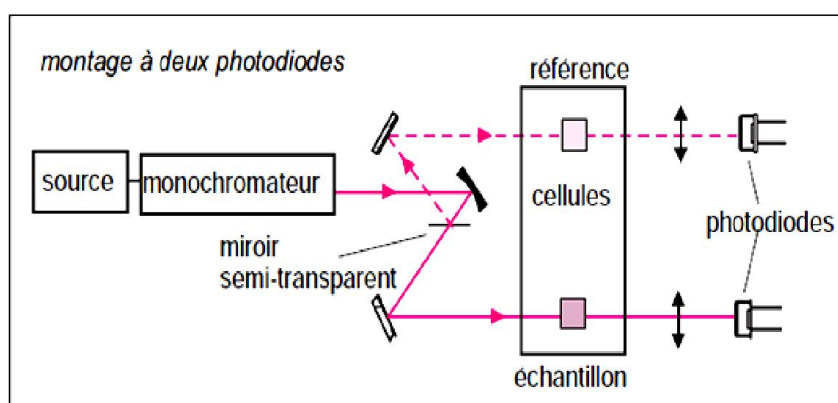


Figure. An.3: Principe de la caractérisation par un spectrophotomètre UV-Vis.

2. spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'infrarouge met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 1 et 50 μm pour identifier des composés par des procédés basés sur l'absorption de la lumière par l'échantillon (**Figure. An.4**). Les radiations issues de la source poly-chromatique viennent frapper une séparatrice, constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr. Ce dispositif permet de générer deux faisceaux dont l'un se dirige vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile dont on fait varier la distance à la séparatrice. Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (1-2,5 μm) et en moyen infrarouge (2,5-50 μm). Le domaine du moyen infrarouge (40 - 4000 cm^{-1}) est plus riche en informations sur les structures analysées. De ce fait, il est très utilisé comme méthode non destructif pour

identifier les composés moléculaires organique et inorganiques, dont il permet de garder une sorte d'empreinte. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, qui complète la méthode dispersive initiale, offre de nombreuses possibilités de traitement des spectres et permet l'analyse des micro-structures (couches minces, cristaux ou poudres).

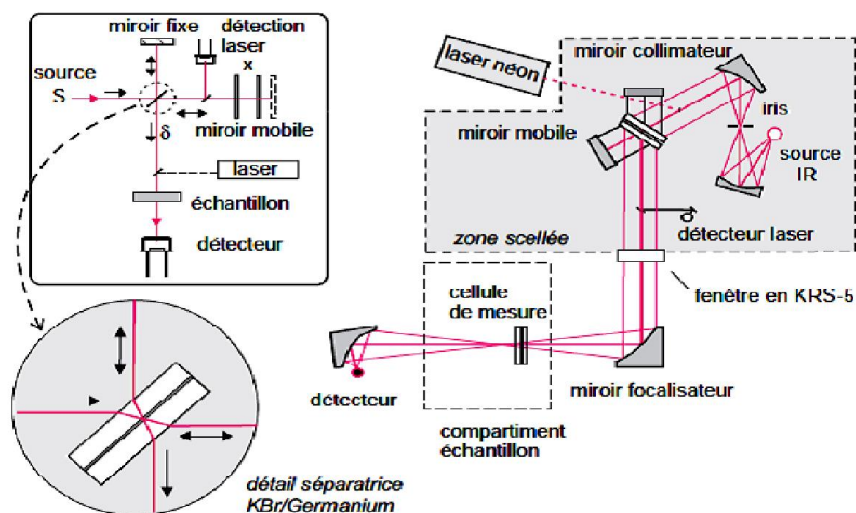


Figure. An.4: Principe de l'analyse par un spectrophotomètre infrarouge.

3. Spectroscopie Raman

Est une technique spectroscopique utilisée pour observer les modes vibrationnels, rotationnels et autres modes à basse fréquence, pouvant être utilisés pour l'identification des échantillons. La lumière laser considérée comme un produit électromagnétique oscillant interagit avec l'échantillon et induit un moment dipolaire électrique qui déforme les molécules et les transforme en dipôles oscillants. Ces dipôles oscillants émettent de la lumière de trois fréquences différentes comme sur la **figure. An.5**.

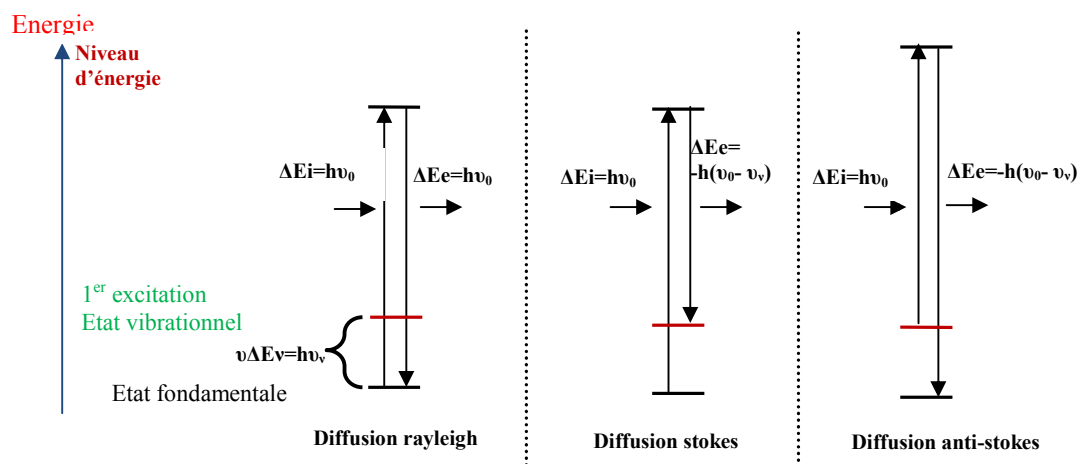


Figure. An.5: Processus de spectroscopie Raman (reproduire).

Diffusion rayleigh: la majorité des photons diffusés ont la même énergie que les photons absorbés.

Diffusion Raman Stokes: les photons diffusés ont une énergie inférieure à celle des photons absorbés.

Diffusion Raman anti-stokes: les photons diffusés ont une énergie plus élevée que les photons absorbés.

4. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a permis d'avoir principalement des informations sur la texture et la morphologie de notre échantillon.

La microscopie électronique à balayage (SEM) est une technique d'imagerie puissante qui utilise des faisceaux d'électrons focalisés au lieu d'une source de lumière typique pour générer des images à haute résolution.

Dans cette technique, un faisceau d'électrons généré est dirigé vers un porte-échantillon. L'énergie du faisceau d'électrons incident peut être ajustée aussi bas que 100 eV ou au-dessus de 30 keV, en fonction de la nature de l'échantillon sous-étudié. En règle générale, les électrons secondaires, qui sont produits par les atomes excités éclairés par le faisceau d'électrons incident, sont détectés et ensuite analysés pour générer une image. L'image haute résolution obtenue montre la topographie de la surface de l'échantillon.

Dans notre étude, nous avons caractérisé le catalyseur par La microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X, est une technique puissante et incontournable de caractérisation microstructurale des matériaux en permettant de visualiser des caractères morphologiques avec un grandissement élevé et une profondeur de champ accrue.

Le microscope utilisé (MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène) est de type environnemental, il est doté de trois différents modes de fonctionnement (mode vide élevé, intermédiaire et mode ESEM), permettant d'analyser la plus large gamme d'échantillon. Il est conçu pour fournir le maximum d'images et des données de microanalyse à partir de tous les échantillons sans ou avec préparation, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons biologiques (humides ou gras), en les conservant dans un état intact pour une éventuelle utilisation dans d'autres analyses.

5. Diffraction des rayons X

Dans le domaine de la synthèse des matériaux, afin d'identifier correctement les structures des matériaux synthétisés, la technique de diffraction des rayons X (XRD) est généralement utilisée comme outil de caractérisation. Dans ce projet, la structure cristalline des réseaux de $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ synthétisé par la technique de précipitation a été analysée par un diffractomètre D8 Advance Eco (de marque Bruker), fonctionnant avec un tube au cuivre ($\lambda=1,54\text{\AA}$).

Les motifs ont été obtenus par balayage de 5 à 60° (2θ) en utilisant une taille de pas de 10° . Cette technique est également utilisée pour identifier toute phase d'impureté si elle existe. Une fois la numérisation terminée de 5 à 60° , les modèles DRX obtenus de l'échantillon ont été comparés et mis en correspondance avec les modèles standard publiés dans la littérature en utilisant un logiciel spécifique, dans un effort pour identifier les structures cristallines présentes dans l'échantillon et s'il y a toutes impuretés présentes.

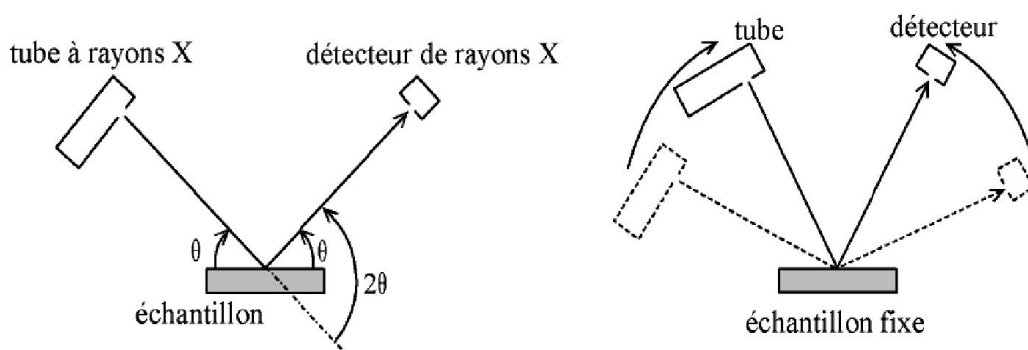
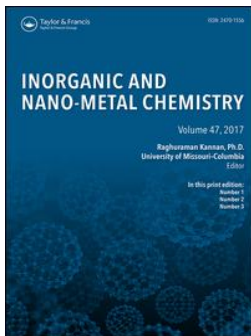


Figure. An.6: Principe de la caractérisation des couches minces par DRX.

Publication



Photocatalytic degradation of methyl orange using Zn@[Fe(CN)₅NO] complex under sunlight irradiation

Abdelkrim Djebli, Amel Boudjemaa, Hacene Bendjeffal, Hadjer Mamine, Toufek Metidji, Hamida Bekakria & Yacine Bouhedja

To cite this article: Abdelkrim Djebli, Amel Boudjemaa, Hacene Bendjeffal, Hadjer Mamine, Toufek Metidji, Hamida Bekakria & Yacine Bouhedja (2020): Photocatalytic degradation of methyl orange using Zn@[Fe(CN)₅NO] complex under sunlight irradiation, Inorganic and Nano-Metal Chemistry, DOI: [10.1080/24701556.2020.1735428](https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1735428)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1735428>



Published online: 05 Mar 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)




View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Photocatalytic degradation of methyl orange using Zn@[Fe(CN)₅NO] complex under sunlight irradiation

Abdelkrim Djebli^{a,b}, Amel Boudjemaa^b, Hacene Bendjeffal^{a,c} , Hadjer Mamine^a, Toufek Metidji^a, Hamida Bekakria^a, and Yacine Bouhedja^a

^aLaboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Badji-Mokhtar University, Annaba, Algeria; ^bCentre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques, Tipaza, Algeria; ^cHigher School of Technological Education, ENSET Skikda, Skikda, Algeria

ABSTRACT

The objective of the current study is the use of a zinc nitroprusside (Zn@[Fe(CN)₅NO]) complex as a new photo-catalyst for the degradation of the methyl orange from aqueous solution. The zinc nitroprusside synthesized by a drop by drop method and characterized by different methods, such as X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, Raman spectroscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy. The optical properties of this complex were studied by UV-visible spectrophotometer, and the optical band gap was found to be 1.51 eV. In another hand, the as-synthesized complex was applied for the methyl orange degradation under sunlight irradiation. Four main parameters were investigated, that is, the influence of the photo-catalyst dose (0.25 – 1.25) g.L⁻¹, H₂O₂ concentration (0.048 – 2.38) × 10⁻¹ mol.L⁻¹, pH medium (2 – 9), and initial concentration of the dye (10 – 50) mg.L⁻¹. At room temperature, the maximum degradation ratio was obtained at pH 2, using methyl orange concentration of 10 mg.L⁻¹, hydrogen peroxide of 1.91 × 10⁻¹ mol.L⁻¹ and 0.5 g.L⁻¹ of the catalyst dose. The obtained results show that the zinc nitroprusside has good photo-catalytic propriety for the photo-degradation of methyl orange.

ARTICLE HISTORY

Received 27 December 2019
Accepted 15 February 2020

KEYWORDS

Photo-degradation; methyl orange; Zn@[Fe(CN)₅NO]; complex; sunlight irradiation

Introduction

In the last years, the removal of organic pollutants such as dye compounds, from natural aquatic mediums and wastewater became a necessary environmental process, due to the large progress of chemical and textile industrial activities in all developed and emerging countries.^[1–3] Large amounts of dyes used in the textile industries are azo-compounds, which are characterized by their azo chromophores group (R-N=N-R') connected to aromatic rings (Azobenzene, Disperse Orange 1, and Methyl Orange[MO]). These dyes became one of the most toxic compounds, due to their complex structure cause a detrimental effect on the environment and ecosystems, causing a damage to the gills of aquatic organisms and disrupting their spawning sites and refuges.^[4–6] The toxicity of these compounds is improved through bio-accumulation which can be transported and released in a different place, such as the water sources, green foods, and sols.

MO is an important example of azo-dyes and is widely used as a paint agent in textile, food, leather, and pharmaceutical industries. This dye can also be used for the detection of hydrogen gas and for the determination of itopride hydrochloride.^[7,8] But discharge of MO from dye industries into water bodies causes many health hazards, it is toxic, mutagenic, and carcinogenic.^[9–11] MO structure consists of

two benzene rings linked by an azo group, in which one of the rings contains a dimethyl amine and the other contains a sulfonic acid group.^[12]

Many physicochemical methods have been used for removal of azo-compounds including adsorption,^[13,14] Fenton,^[15] sonochemistry,^[16,17] photodegradation,^[18,19] biodegradation,^[20,21] advanced oxidation,^[22] and the combination of two or more methods have been successfully applied to the treatment of various dyes.^[23] However, many of these techniques are too expensive, especially when used for treating large waste streams.^[24] Therefore, the degradation of using a photo-catalyst is among the most practical and economical techniques used to remove azo-compounds. The photocatalytic degradation of various organic dyes in aqueous solutions has been generally investigated using transition metals compounds such as oxides (TiO₂, ZnO), sulfides (Zn_{0.25}Cd_{0.75}S, copper doped sulfated TiO₂), composites (Cu/Ta@SBA), nanoparticles (hollow cobalt nanoparticles), and complexes ([Fe(CN)₃(NO)(bpy)].4H₂O).^[25–32] The nitroprussides metals complexes received great attention of the scientific community in the field of electrochemical sensors due to its versatility and electrocatalytic activity.^[33,34] The existence of the pentacyano-nitrosyl ferrate complex anion [Fe(CN)₅NO]²⁻, commonly known as nitroprusside, and its salts are first reported by Playfair in 1848.^[35] The compounds containing the

nitroprusside $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion provide a rich variety of photophysical properties. Combined with a suitable paramagnetic transition metal ion, the nitroprusside complexes become more interesting due to the magneto-optical correlation.^[36] This family of complexes has been widely studied in connection with their properties as molecular sieves, cations exchanger, and to carry out some catalytic reactions.^[37]

In the present paper, we interested by the removal of MO from aqueous solution by photo-degradation technique using a synthesized zinc nitroprusside complex as a new photocatalyst. The photocatalyst was synthesized from zinc chloride and nitroprusside anion in aqua solution using a drop by drop method; the obtained catalyst was characterized by various methods. The MO photo-degradation study was realized under the effect of some physico-chemical parameters such as the catalyst dose, H_2O_2 concentration, the medium pH, and the MO initial concentration.

Material and methods

Zinc nitroprusside complex synthesis

All solutions were prepared from analytical grade reagent. Zinc nitroprusside complex $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ was synthesized by a chemical precipitation method using drop by drop method, according to a well-defined protocol.^[38,39] Twenty-five milliliter of sodium nitroprusside $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (0.19 mol.L^{-1}) was taken in a dropping funnel, and it was added dropwise to 25 mL of zinc chloride (ZnCl_2 , 0.19 mol.L^{-1}) aqueous solution taken in a beaker under vigorous stirring at room temperature. The solution becomes cloudy due to the formation of the metal complex. Finally, the obtained material was washed with distilled water and dried in a vacuum at room temperature.

Characterization techniques

X-ray diffraction (XRD) characterization was performed with a Bruker-D8 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ with a diffraction angle 2θ interval range of (5° – 60°). Scanning electron microscopy (SEM) images were performed on FEI-Quanta 200-SEM microscope and the samples analyses were conducted in attached X-rays microanalyses. Raman analysis of the material was performed using Renishaw RM2000 laser Raman spectrometer. The Fourier transform infrared (FTIR) spectrum was recorded with a Perkin-Elmer FTIR 1000 spectrometer; the spectrum recorded in the wavelength range of 400 – 4000 cm^{-1} . UV-Vis absorbance and reflectance spectra were obtained with a Shimadzu model UV-2100 spectrophotometer, equipped with an integrating sphere accessory. The obtained reflectance spectrum is used for calculation band gap energy (E_g) of the material where the data were transformed to the extinction coefficient (α).^[40,41]

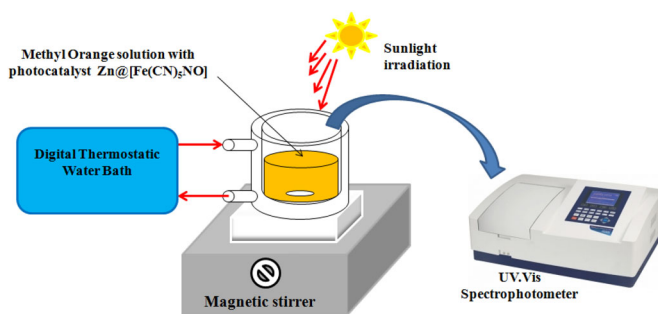


Figure 1. Schematic detail of the used photoreactor.

Photo-catalytic activity

The photo-catalytic properties of zinc nitroprusside were evaluated by the photo-degradation of the MO solution. The degradation experiments were carried out in double jacket reactor under sunlight irradiation assisted by a digital thermostatic water bath as shown in Figure 1. During the reaction, the temperature of the mixture remained fixed. To examine the concentration change between the initial and the final MO concentration, the concentrations were measured using a double beam UV-Vis spectrophotometer (SPECORD200 plus) at a fixed wavenumber $\lambda = 463 \text{ nm}$.

The effect of the main parameters, such as zinc nitroprusside dose (0.25 – 1.25 g.L^{-1}), hydrogen peroxide concentration (0.48 – $2.38 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$), pH (2 – 9), and MO initial concentration (10 – 50 mg.L^{-1}), were investigated. The medium pH was adjusted using HCl and NaOH solutions. The photo-degradation efficiencies were calculated according to the following formula^[5]:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Where η is the photo-degradation yield of MO and C_0 and C represent the initial and the final concentrations of the MO.

Results and discussion

Characterization of zinc nitroprusside

Figure 2 displays a typical SEM micrograph of the surface morphology of zinc nitroprusside. From this image, it is clear that agglomeration of zinc nitroprusside particles is found to be significantly less,^[42] it can be seen that the synthesized zinc nitroprusside complex has a heterogeneous microstructure with a grain size varied between 3 and $30 \mu\text{m}$. We noted that there is a uniform matrix of the synthesized complex. Figure 3 shows a typical XRD diffractogram of the synthesized zinc nitroprusside complex. The peaks located at 16.85° , 17.47° , 18.02° , 19.42° , 20.90° , 21.69° , 24.05° , 24.38° , 26.95° , 28.17° , 28.89° , 32.07° , 34.25° , 34.71° , 36.83° , 39.71° , 40.43° , and 41.66° are attributed, respectively, to the indexed planes (002), (210), (102), (211), (301), (112), (020), (212), (401), (013), (113), (321), (313), (104), (114), (231), (323), and (611) of $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, [JCPDS N° 00-052-0340]. It is observed, that the pattern of this complex corresponds to an orthorhombic (Pnma)

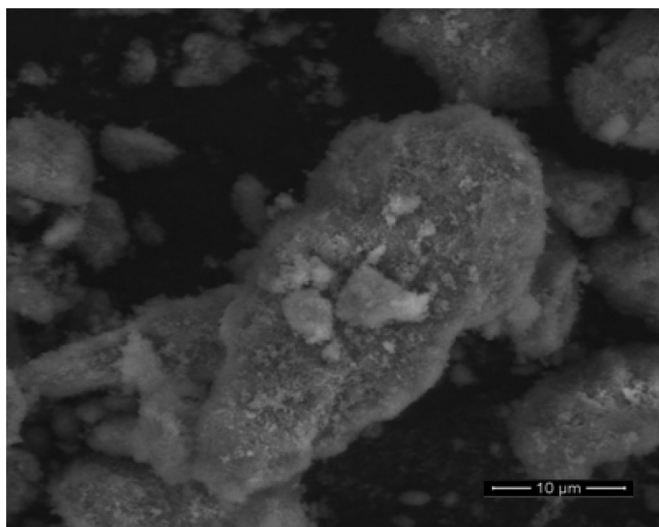


Figure 2. SEM image of zinc nitroprusside $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

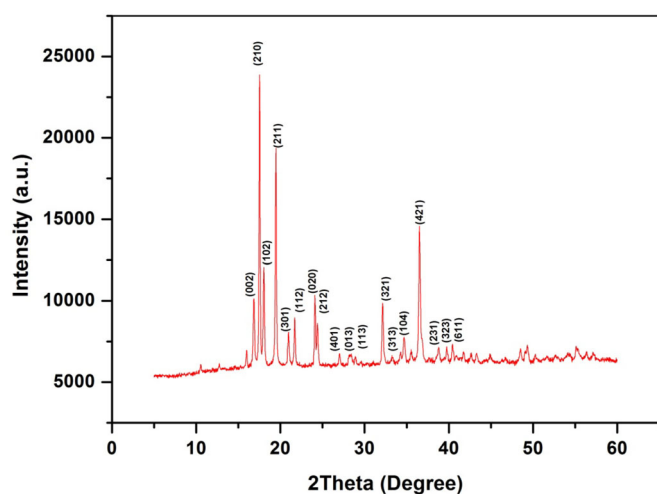


Figure 3. XRD pattern of zinc nitroprusside complex $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

structure, in agreement with the literature.^[38,43] The most important aspects concerning to the FTIR spectrum of the cyano-complexes deal with the cyano vibration band (ν_{CN}) in the region ($2200 - 1900 \text{ cm}^{-1}$).^[44] The vibration bands at ($3660 - 3580$), 2193 , 1952 , 1653 , 658 , and 447 cm^{-1} correspond to the cyano-vibration band (ν_{OH}), $\text{C}\equiv\text{N}$ vibration, $\text{N}=\text{O}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Fe}-\text{NO}$, $\text{Fe}-\text{CN}$, respectively (Figure 4). These peaks are assigned for the functional groups which were well coordinated with that reported literature.^[45,46] The Raman spectrum of the cyano-complexes system is shown in Figure 5. When the complex formation, the smaller band positioned at 1605 cm^{-1} characterized to the amide band located in the free ligand spectrum. The intense peak at 2215 cm^{-1} attributed to the stretching band of the CN group.^[47] The isolated bands of CN and NO groups appear in the region of $[100-700] \text{ cm}^{-1}$. The three peaks at 238 , 491 , and 655 cm^{-1} are assigned to the $\text{Fe}-\text{C}-\text{N}-\text{Fe}$ bands,^[48] so the band of $\text{Fe}-\text{NO}$ is in the region of 655 cm^{-1} .

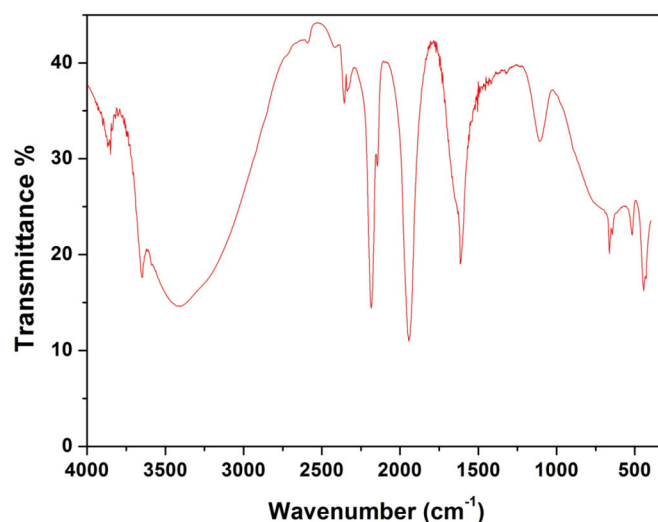


Figure 4. FTIR spectrum of synthesis zinc nitroprusside complex $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

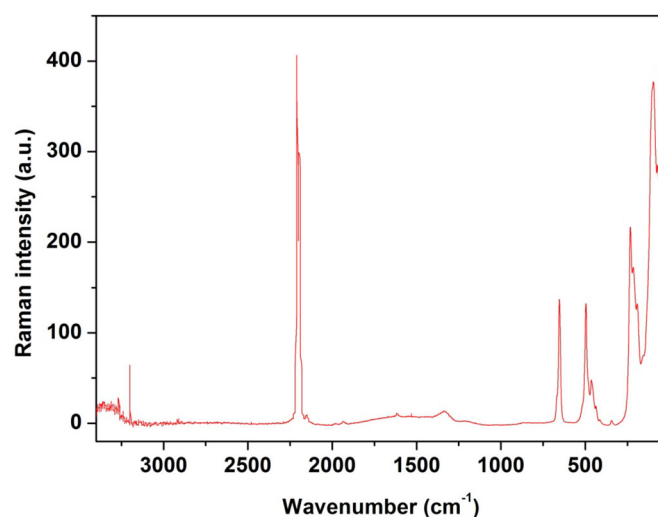


Figure 5. Raman patterns of zinc nitroprusside complex $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

The UV-Vis absorption spectrum of the as-synthesized complex (Figure 6) shows that this complex has an intense band at 211 nm . It was found that the strong absorption bands observed in this area are mainly due to the principal types of electronic states transitions ($d-d$, $n-\pi^*$, and $\pi-\pi^*$) probable for the transition metals-complexes.^[49,50] The coordination of ligand with metallic central atom affected the splitting of the “d” orbitals, which causes the “d-d” electronic transition. Excited $d-d$ states started from promotion of an electron inside “d” orbital which is essentially confined to the metallic central atom. In the case of “ $\pi-\pi^*$ ” or “ $n-\pi^*$ ” states, the electronic transitions are observed between ligand system orbitals; the promotion of an electron from a π -bonding or non-bonding orbital to the lowest unoccupied molecular orbital (π^*) giving rise to these electronics transitions.^[49] The zinc nitroprusside has a maximal absorbance observed at 211 nm corresponding a $\pi-\pi^*$ or $n-\pi^*$ electronic transition between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).^[50]

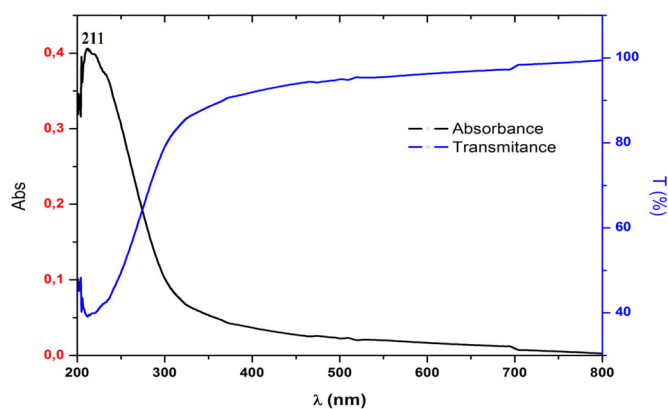


Figure 6. UV-Visible absorption and transmittance spectra of synthesis zinc nitroprusside complex $Zn[Fe(CN)_5NO]$.

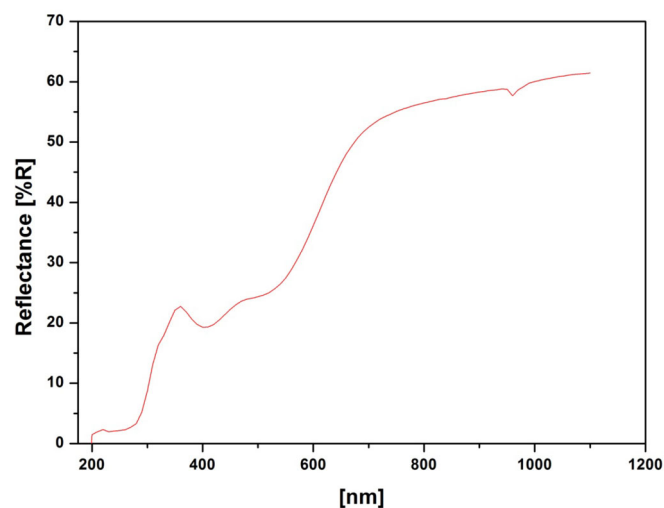


Figure 7. Reflectance spectrum of zinc nitroprusside complex $Zn[Fe(CN)_5NO]$.

The absorption coefficient and gap's energy has been determined using the UV-Vis reflectance spectrum (Figure 7) of as-synthesized Zn-complex; the information about indirect transitions was determined from the analysis of the spectral dependence of the absorption near the fundamental absorption edges within the framework of one electron. The equation that relates the absorption coefficient α and the energy gap is given as^[41]:

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2)$$

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (3)$$

Where R is the reflectance (%), α is the absorption coefficient (cm^{-1}), factor (A) depends on the transition probability assumed to be as constant within the optical frequency range, $n=2$ and $1/2$ represent the direct and indirect transition, respectively. E_g is the energy band gap value (eV) of the indicated transition. The extrapolation of the straight line graphs $[(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)]$ to zero absorption ($\alpha=0$) provides the value of E_g . The E_g value corresponds to an indirect optical transition (Figure 8). It can be seen that the band gap of the material (1.51 eV) making the material an efficient photo-catalysts under visible light irradiation.

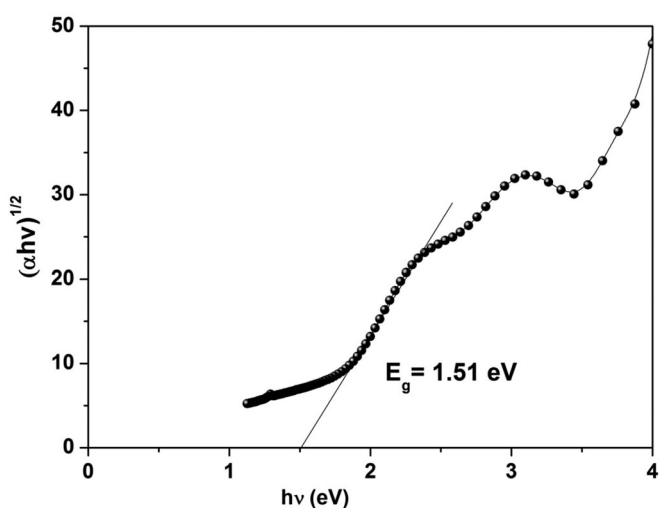


Figure 8. Plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus photon energy of zinc nitroprusside complex $Zn[Fe(CN)_5NO]$.

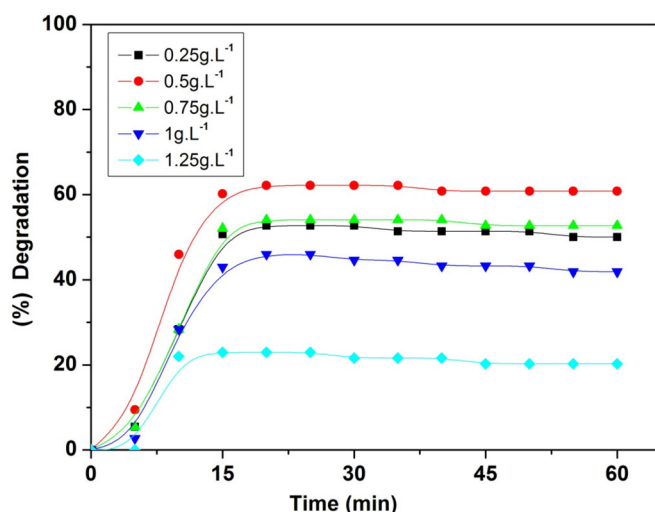


Figure 9. Effect of the catalyst dose on the photo-degradation of MO under sunlight using zinc nitroprusside as a catalyst.

Photo-catalytic activity study

The study of the photo-catalytic degradation of MO (10 mg.L^{-1}) was carried out in double wallet reactor under sun irradiation. The effect of various parameters as zinc nitroprusside dose ($0.25\text{--}1.25 \text{ g.L}^{-1}$), pH (2–9), the concentration of H_2O_2 ($0.48\text{--}2.38 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) and initial concentration of MO ($10\text{--}50 \text{ mg.L}^{-1}$) are studied.

Figure 9 shows the effect of the catalyst dose on the photo-degradation of MO. This study indicates that the degradation efficiency increases with the increase of the catalyst dose. After 20 min of the contact time, the photo-degradation efficiency of MO reached to 64% using a catalyst dose of 0.5 g.L^{-1} . This phenomenon can be explained by a dispersion of a small dose of catalyst in the solution, as well as the active catalytic sites increase with the increase of the catalyst dose due to the increase of the number of the absorbed photons and also the number of the dye molecules adsorbed on the catalyst's surface.^[51,52] However, with the catalyst dose greater than 0.5 g.L^{-1} can lead to aggregation which would

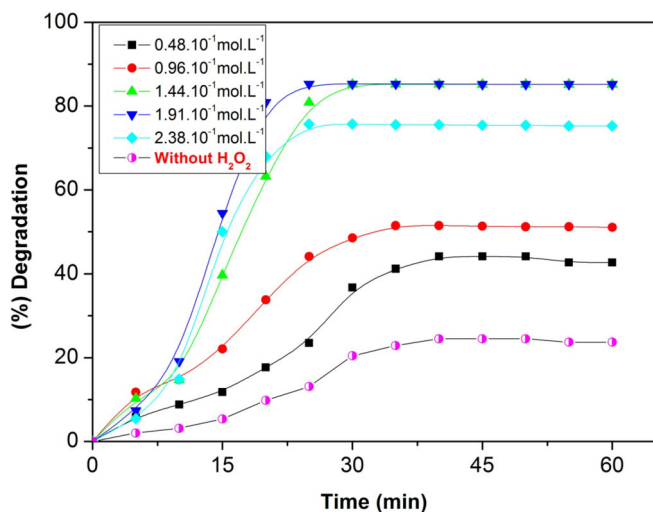
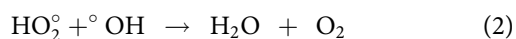
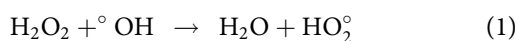


Figure 10. Effect of the hydrogen peroxide concentration on the degradation of MO.

reduce the number of active sites on the surface of zinc nitroprusside surface and decreases the catalytic effects.^[16,53] Also, a high dose of the catalyst results an attenuation of the catalytic process due to the parasitic reactions between the radicals $^{\circ}\text{OH}$ and the used catalyst.^[54]

The effect of hydrogen peroxide concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$ on the MO photo-degradation was studied using 0.5 g.L^{-1} of catalyst dose. The obtained results indicated that the MO photo-degradation efficiency increases with H_2O_2 concentration increase. However, the photo-degradation reaction becomes slow with a modest efficiency (about 23%) in absence of H_2O_2 as shown in Figure 10, and this phenomenon can be explained by the involvement role of H_2O_2 in the reaction media, identified as the first response against free radical productions. In the photocatalytic degradation process, addition of adequate H_2O_2 is beneficial to the formation of hydroxyl radicals. The best results have been obtained with the H_2O_2 concentration of $1.91 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. The photo-degradation efficiency reached to 80%. This result indicates that the formation of $^{\circ}\text{OH}$ increases with the H_2O_2 .^[55] Using H_2O_2 concentration higher than $1.91 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ causes a decrease in the photo-degradation may be due to the competition during the adsorption on the catalyst surface between the MO molecules and the hydroxide ions. In addition, the increasing of the concentration of H_2O_2 can trap the $^{\circ}\text{OH}$ and entrain the reduction of degradation depending on the reaction. In another hand, several authors note that the H_2O_2 can become an extractor of $^{\circ}\text{OH}$ at high concentrations as explained by following reactions^[56,57]:



pH of the medium is one of the important factor affecting the photocatalytic treatment of organic dyes. In connection with this, the photo-degradation of MO has been realized under the effect of medium pH in the varied in the range (2–9) (see Figure 11). So, the removal of MO complete at pH = 2 and 4 after 10 and 15 min of irradiation; therefore,

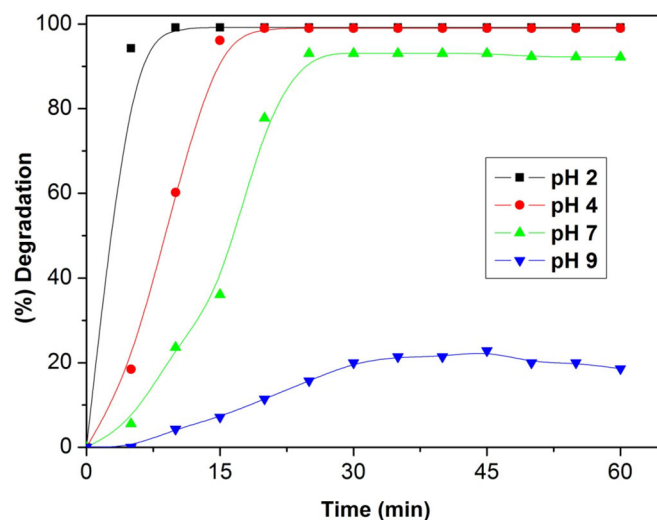


Figure 11. Effect of the pH of solution on the removal of MO dye.

in pH = 2 the degradation processes is faster than in pH = 4. This result indicates that the acidic condition is more suitable for the photo-degradation of MO. In this condition, the surface of the zinc nitroprusside becomes positively charged due to the adsorption of the hydronium ions,^[58] thus promoting the adsorption of the anionic molecules of MO. At basic pH, the photo-degradation of MO decreases from 100 to 20% maybe due to the catalyst surface which becomes more negatively charged due to the presence of HO^- groups,^[59] caused repulsion between the catalyst surface and MO molecules.^[58] In the quinoid structure in an acid medium, the MO is easier to discolor than in basic medium with an azo structure.^[17]

Figure 12 regrouped the results of the influence of the initial concentration of MO on the photo-degradation. The initial concentrations of MO ranging from 10 to 50 mg.L^{-1} under the optimal conditions determined previously namely: catalyst dose is 0.5 g.L^{-1} , H_2O_2 concentration is $1.91 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, and pH = 2.

As shown in Figure 12, it can be clearly observed that the photo-degradation ration was very fast and complete at a low initial concentration of MO. However, with increasing of initial concentration, the photo-degradation ration becomes slow. A complete photo-degradation of MO can be achieved with only 10 min, and the concentration of the dye was almost constant and did not change even after 10 min. A maximum ratio of degradation is observed for a concentration of 10 mg.L^{-1} . The degradation ratio was very fast and complete can be explained that many vacant active sites on the catalyst surface were made use of MO molecules at a low initial concentration of MO. Indeed, the excess of the MO could form an optical filter thus attenuating the number of incident photons, resulting in a weakening of the photo-activity. High concentrations of MO can also cause a decrease in vacant active sites and intermediate reactions that compete with the MO degradation process.^[5] Besides, at high dye concentrations, the adsorbed dye molecules on the surface of zinc nitroprusside and the active sites for the generation of hydroxyl radicals reduce.^[60,61]

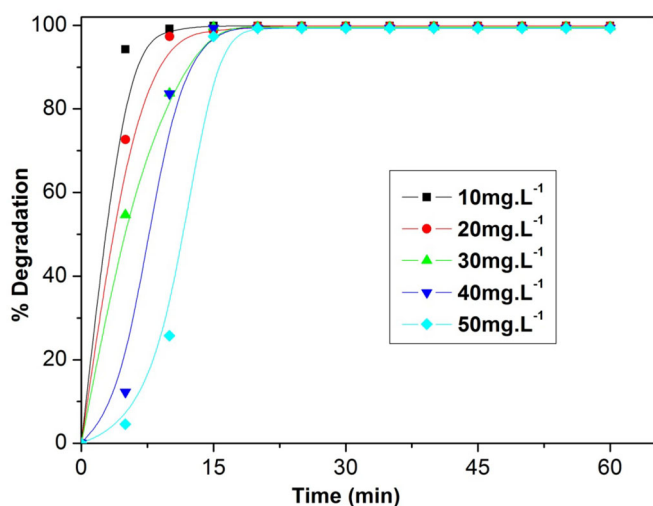


Figure 12. Effect of the MO concentration under the conditions: catalyst dose = 0.5 g.L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.91 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, and pH = 2.

Conclusion

In this article, the zinc nitroprusside $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ was synthesized by simple precipitation using drop by a drop method. $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ was characterized by different characterization techniques such as SEM, XRD, UV-Vis, Raman, and FTIR and successfully tested in the elimination of MO. The optical study shows that the as-synthesized Zn-complex has strong absorption in UV area (200–300 nm) corresponding a $\pi\text{-}\pi^*$ or $n\text{-}\pi^*$ electronic transition between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital, with optical gap energy in the order of 1.51 eV. The experiments of photo-catalytic degradation of MO indicated that $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ has excellent photo-catalytic activity and stability during the photo-catalytic degradation processes. In addition, the dose of $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, the concentration of hydrogen peroxide, solution pH, and the initial concentration of MO, have the influence on the photo-catalytic degradation of MO. It has been shown that the best results for photo-catalytic degradation of MO on zinc nitroprusside were obtained using a photo-catalyst dose of 0.5 g.L^{-1} after a contact time of 20 min. The suitable photo-catalytic degradation was obtained at the $1.9 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ for the hydrogen peroxide concentration, and at pH 2. The degradation quantities of MO decreased with increasing of initial concentration of MO, and the optimum value is 10 mg.L^{-1} .

ORCID

Hacene Bendjeffal  <http://orcid.org/0000-0002-5837-5230>

References

1. Bendjeffal, H.; Mamine, H.; Djebli, A.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Removal of 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol from Aqueous Solution Using Natural and Activated Algerian Kaolin. *Sens. Lett.* **2017**, *15*, 668–675. DOI: [10.1166/sl.2017.3844](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3844).
2. Bendjeffal, H.; Djebli, A.; Mamine, H.; Metidji, T.; Dahak, M.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Effect of the Chelating Agents on Bio-Sorption of Hexavalent Chromium Using Agave Sisalana Fibers.

3. Han, J.; Zeng, H. Y.; Xu, S.; Chen, C. R.; Liu, X. J. Catalytic Properties of CuMgAlO Catalyst and Degradation Mechanism in CWPO of Methyl Orange. *Appl. Catal. A* **2016**, *527*, 72–80. DOI: [10.1016/j.apcata.2016.08.015](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.015).
4. Puvaneswari, N.; Muthukrishnan, J.; Gunasekaran, P. Toxicity Assessment and Microbial Degradation of Azo Dyes. *Indian J. Exp. Biol.* **2006**, *44*, 618–626.
5. Boumaza, S.; Bellal, B.; Boudjemaa, A.; Trari, M. Photodegradation of Orange G by the Hetero-Junction $x\%\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ Undersolar Light. *Sol. Energy* **2016**, *139*, 444–451. DOI: [10.1016/j.solener.2016.10.009](https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.10.009).
6. Gottlieb, C.; Shaw, A.; Smith, S.; Forsythe, J. The Toxicity of Textile Reactive Azo Dyes after Hydrolysis and Decolourisation. *J. Biotechnol.* **2003**, *110*, 49–56. DOI: [10.1016/S0168-1656\(02\)00302-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00302-4).
7. Katsuda, T.; Ooshima, H.; Azuma, M.; Kato, J. New Detection Method for Hydrogen Gas for Screening Hydrogen-Producing Microorganisms Using Water-Soluble Wilkinson's Catalyst Derivative. *J. Biosci. Bioeng.* **2006**, *102*, 220–226. DOI: [10.1263/jbb.102.220](https://doi.org/10.1263/jbb.102.220).
8. Choudhary, B.; Goyal, A.; Khokra, S. L. New Visible Spectrophotometric Method for Estimation of Itopride Hydrochloride from Tablets Formulations Using Methyl Orange Reagent. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2009**, *1*, 159–162.
9. Kharazi, P.; Rahimi, R.; Rabbani, M. Study on Porphyrin/ ZnFe_2O_4 @ Polythiophene Nanocomposite as a Novel Adsorbent and Visible Light Driven Photocatalyst for the Removal of Methylene Blue and Methyl Orange. *Mater. Res. Bull.* **2018**, *103*, 133–141. DOI: [10.1016/j.materresbull.2018.03.031](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.031).
10. Mathur, N.; Bhatnagar, P.; Sharma, P. Review of the Mutagenicity of Textile Dye Products. *Univ. J. Environ. Res. Technol.* **2012**, *2*, 1–18.
11. Brown, J. P.; Dietrich, P. S. Mutagenicity of Selected Sulfonated Azo Dyes in the Salmonella/Microsome Assay: Use of Aerobic and Anaerobic Activation Procedures. *Mutat. Res.* **1983**, *116*, 305–315. DOI: [10.1016/0165-1218\(83\)90068-X](https://doi.org/10.1016/0165-1218(83)90068-X).
12. Bhukal, S.; Bansal, S. S.; Singhal, S. $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Cd}_x\text{Fe}_{1.8x}\text{O}_4$ ($0.2 < x < 0.8$) Magnetic Ferrite Nano-Particle: Synthesis, Characterization and Photo-Catalytic Degradation of Methyl Orange. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1059*, 150–158. DOI: [10.1016/j.mol-struct.2013.11.036](https://doi.org/10.1016/j.mol-struct.2013.11.036).
13. Rattanapan, S.; Srikrum, J.; Kongsune, P. Adsorption of Methyl Orange on Coffee Grounds Activated Carbon. *Energy Procedia* **2017**, *138*, 949–954. DOI: [10.1016/j.egypro.2017.10.064](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.064).
14. Zhai, L.; Bai, Z.; Zhu, Y.; Wang, B.; Luo, W. Fabrication of Chitosan Microspheres for Efficient Adsorption of Methyl Orange. *Chin. J. Chem. Eng.* **2018**, *26*, 657–666. DOI: [10.1016/j.cjche.2017.08.015](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.015).
15. Urmi, S. A.; Kurny, A.; Gulshan, F. Decolorization of Methyl Orange Using Mill Scale by Photo-Fenton Reaction. *Procedia Eng.* **2015**, *105*, 844–851. DOI: [10.1016/j.proeng.2015.05.100](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.05.100).
16. He, L.-L.; Liu, X.-P.; Wang, Y.-X.; Wang, Z.-X.; Yang, Y.-J.; Gao, Y.-P.; Liu, B.; Wang, X. Sonochemical Degradation of Methyl Orange in the Presence of Bi_2WO_6 : Effect of Operating Parameters and the Generated Reactive Oxygen Species. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *33*, 90–98. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2016.04.028](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.028).
17. Zhao, H.; Zhang, G.; Chong, S.; Zhang, N.; Liu, Y. $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ for Catalytic Ultrasonic Decolorization of Methyl Orange: Process Parameters and Mechanisms. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *27*, 474–479. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2015.06.009](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.009).
18. Luo, J.; Zhou, X.; Ma, L.; Xu, X.; Wu, J.; Liang, H. Enhanced Photodegradation Activity of Methyl Orange over $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{SnS}_2$ Composites under Visible Light Irradiation. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *77*, 291–299. DOI: [10.1016/j.materresbull.2016.02.005](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.02.005).
19. Wang, Y.; Fan, X.; Wang, S.; Zhang, G.; Zhang, F. Magnetically Separable $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanotubes for Photodegradation of

- Aqueous Methyl Orange. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 785–789. DOI: [10.1016/j.materresbull.2012.11.058](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.058).
20. Kalyani, D. C.; Telke, A. A.; Govindwar, S. P.; Jadhav, J. P. Biodegradation and Detoxification of Reactive Textile Dye by Isolated *Pseudomonas* sp. SUK1. *Water Environ. Res.* **2009**, *81*, 298–307. DOI: [10.2175/106143008X357147](https://doi.org/10.2175/106143008X357147).
 21. Kalyani, D. C.; Telke, A. A.; Dhanve, R. S.; Jadhav, J. P. Ecofriendly Biodegradation and Detoxification of Reactive Red 2 Textile Dye by Newly Isolated *Pseudomonas* sp. SUK1. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 735–742. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.07.020](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.020).
 22. Nidheesh, P. V.; Minghua, Z.; Mehmet, A. O. An Overview on the Removal of Synthetic Dyes from Water by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Chemosphere* **2018**, *197*, 210–227. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2017.12.195](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195).
 23. Sha, Y.; Mathew, I.; Cui, Q.; Clay, M.; Gao, F.; Zhang, X. J.; Gu, Z. Rapid Degradation of Azo Dye Methyl Orange Using Hollow Cobalt Nano Particles. *Chemosphere* **2016**, *144*, 1530–1535. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2015.10.040](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.040).
 24. Ncibi, M. C.; Mahjoub, B.; Seffen, M. Adsorptive Removal of Textile Reactive Dye Using *Posidonia oceanica* (L.) Fibrous Biomass. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2007**, *4*, 433–440. DOI: [10.1007/BF03325978](https://doi.org/10.1007/BF03325978).
 25. Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology. *Water Res.* **2010**, *44*, 2997–3027. DOI: [10.1016/j.watres.2010.02.039](https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039).
 26. Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. *Catal. Today* **2009**, *147*, 1–59. DOI: [10.1016/j.cattod.2009.06.018](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018).
 27. Wang, S. B.; Sun, H. Q.; Ang, H. M.; Tade, M. O. Adsorptive Remediation of Environmental Pollutants Using Novel Graphene-Based Nano Materials. *Chem. Eng. J.* **2013**, *226*, 336–347. DOI: [10.1016/j.cej.2013.04.070](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.070).
 28. Chekuri, R. D.; Tirukkavalluri, S. R. One Step Synthesis and Characterization of Copper Doped Sulfated Titania and Its Enhanced Photocatalytic Activity in Visible Light by Degradation of Methyl Orange. *Chin. J. Chem. Eng.* **2016**, *24*, 475–483. DOI: [10.1016/j.cjche.2015.11.026](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.026).
 29. Kaur, J.; Bansal, S.; Singhal, S. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using ZnO Nanopowders Synthesized via Thermal Decomposition of Oxalate Precursor Method. *Physica B* **2013**, *416*, 33–38. DOI: [10.1016/j.physb.2013.02.005](https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.02.005).
 30. Madhusudhan, M. R.; Prasath, S. S.; Chennakesavulu, K.; Sreeramulu, J. A Facile Synthesis of Cu/Ta@SBA Composite for the Degradation of Methyl Orange under UV Irradiation. *Mater. Today: Proc.* **2016**, *3*, 2501–2508. DOI: [10.1016/j.matpr.2016.04.168](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.168).
 31. Kulkarni, S. D.; Kumbar, S.; Menon, S. G.; Choudhari, K. S.; Santhosh, C. Magnetically Separable Core-Shell ZnFe₂O₄@ZnO Nanoparticles for Visible Light Photodegradation of Methyl Orange. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *77*, 70–77. DOI: [10.1016/j.materresbull.2016.01.022](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.022).
 32. Najar, M. H.; Majid, K. Enhanced Photocatalytic Activity Exhibited by PTh/Fe(CN)₃(NO)(Bpy).4H₂O Nanocomposite fibers via a Synergistic Approach. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 107209–107221. DOI: [10.1039/C5RA19992A](https://doi.org/10.1039/C5RA19992A).
 33. Razmi, H.; Heidari, H. Nafion/Lead Nitroprusside Nanoparticles Modified Carbon Ceramic Electrode as a Novel Amperometric Sensor for L-Cysteine. *Anal. Biochem.* **2009**, *388*, 15–22. DOI: [10.1016/j.ab.2009.01.036](https://doi.org/10.1016/j.ab.2009.01.036).
 34. Xun, Z.; Cai, C.; Lu, T. Effects of a Surfactant on the Electrocatalytic Activity of Cobalt Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode towards the Oxidation of Dopamine. *Electroanalysis* **2004**, *16*, 674–683. DOI: [10.1002/elan.200302821](https://doi.org/10.1002/elan.200302821).
 35. Playfair, L. On the Nitroprussides, a New Class of Salts. *R. Soc. London* **1849**, *139*, 477–518.
 36. Travnické, Z.; Herchel, R.; Mikulík, J.; Zboril, R. Copper(II) Cyanido-Bridged Bimetallic Nitroprusside-Based Complexes: Syntheses, X-Ray Structures, Magnetic Properties, 57Fe Mössbauer Spectroscopy and Thermal Studies. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1046–1054. DOI: [10.1016/j.jssc.2010.03.001](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.001).
 37. Gomez, A.; Reguera, E.; Cranswick, L. M. D. The Structure of Two Orthorhombic Nitroprussides: CdFe(CN)₅·NO·2H₂O and Zn Fe(CN)₅·NO·2H₂O. *Polyhedron* **2001**, *20*, 165–170. DOI: [10.1016/S0277-5387\(00\)00564-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00564-7).
 38. Devaramani, S.; Malingappa, P. Synthesis and Characterization of Cobalt Nitroprusside Nano Particles: Application to Sulfite Sensing in Food and Water Samples. *Electrochim. Acta* **2012**, *85*, 579–587. DOI: [10.1016/j.electacta.2012.08.105](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.105).
 39. Do Carmo, D. R.; Souza, M. M.; Bicalho, U. O.; Dos Santos, V. S.; Souza, J. P.; Silvestrini, D. R. Direct Preparation and Characterization of Copper Pentacyanonitrosylferrate Nanoparticles. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–6. DOI: [10.1155/2015/502424](https://doi.org/10.1155/2015/502424).
 40. Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Stat. Sol. (b)* **1966**, *15*, 627–637. DOI: [10.1002/pssb.19660150224](https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224).
 41. Kebir, M.; Boudjema, A.; Bachari, K. Enhancement Photocatalytic Degradation of Benzoic Acid Using the Heterosystem NiCo₂O₄/ZnO. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *39*, 300–307. DOI: [10.1016/j.mssp.2015.05.036](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.036).
 42. Devaramani, S.; Malleshappa, J.; Kempahanumakkagari, S.; Thippeswamy, R.; Mahalingappagari, P. Synthesis of Nickel Nitroprusside Coordination Nanoparticles by Simple Means: Its Characterization and Use as Electrochemical Sensor for Sulfide Estimation in Sewage and Water Samples. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 4692–4708.
 43. Reguera, E.; Dago, A.; Gomez, A.; Bertran, J. F. Structural Changes in Insoluble Metal Nitroprussides on Ageing. *Polyhedron* **1996**, *15*, 3139–3145. DOI: [10.1016/0277-5387\(95\)00582-X](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00582-X).
 44. Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1963**.
 45. Gentil, L. A.; Baran, E. J.; Aymonino, P. J. On Some Bivalent Transition- and Post-Transition Metal Nitroprussides. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *20*, 251–262. DOI: [10.1016/S0020-1693\(00\)94124-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)94124-0).
 46. Mamine, H.; Bendjefal, H.; Djebli, A.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Structural, Optical and Electrical Properties of Ni(II)-2,2-Bipyridine Complexes Thin Films Deposited on Glass Substrates. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2019**, *4*, 459–466. DOI: [10.1016/j.jsamd.2019.07.002](https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.07.002).
 47. Chacon Villalba, M. E.; Varetta, E. L.; Aymonino, P. J. Infrared and Raman Spectra of ^{12/13}C-Thallium Nitroprusside, Tl₂[Fe(CN)₅NO]. *Vib. Spectrosc.* **2000**, *23*, 31–38. DOI: [10.1016/S0924-2031\(99\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(99)00075-2).
 48. Romao, C.; Barsan, M. M.; Butler, I. S.; Gilson, D. F. R. A High-Pressure Micro-Raman Spectroscopic Study of Copper Cyanide, CuCN. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 2518–2520. DOI: [10.1007/s10853-010-4232-y](https://doi.org/10.1007/s10853-010-4232-y).
 49. Bendjefal, H.; Guibedj, D.; Chastanet, G.; Letard, J.-F.; Djazi, F.; Abbaci, A.; Guerfi, K.; Bouhedja, Y. SILAR Deposition of Ni(Bpy)3X·{X=(NCS)₂,(Fe(CN)₅NO), and (Ag(CN)₂)₂}, Thin Films on Glass Substrates. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2016**, *46*, 1–10. DOI: [10.1080/15533174.2015.1137055](https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1137055).
 50. Zeggar, M.; Bendjefal, H.; Mamine, H.; Djebli, A.; Rebbani, N.; Bouhedja, Y. Optical Properties of Silver-Iron(II)Nitrosyl Cyanide Thin Films Deposited on Glass Micro-Slides Using SILAR Method. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2017**, *19*, 788–792.
 51. Chen, S.; Zhang, J.; Zhang, C.; Yue, Q.; Li, Y.; Li, C. Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Orange and Methyl Violet Adsorption on Activated Carbon Derived from *Phragmites australis*. *Desalination* **2010**, *252*, 149–156. DOI: [10.1016/j.desal.2009.10.010](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.010).
 52. Sun, J.; Wang, X.; Sun, J.; Sun, R.; Sun, S.; Qiao, L. Photocatalytic Degradation and Kinetics of Orange G Using

- Nano-Sized Sn(IV)/TiO₂/AC Photocatalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *260*, 241–246. DOI: [10.1016/j.molcata.2006.07.033](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.07.033).
53. Mohd Hir, Z. A.; Moradihamedani, P.; Abdullaha, A. H.; Mohamed, M. A. Immobilization of TiO₂ into Polyethersulfone Matrix as Hybrid Film Photocatalyst for Effective Degradation of Methyl Orange Dye. *Mater. Sci. Semicond. Process* **2017**, *57*, 157–165. DOI: [10.1016/j.mssp.2016.10.009](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.10.009).
54. Troupis, A.; Gkika, E.; Triantis, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. Photocatalytic Reductive Destruction of Azo Dyes by Polyoxometallates: Naphtol Blue Black. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *188*, 272–278. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2006.12.022](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.12.022).
55. Hameed, B. H.; Lee, T. W. Degradation of Malachite Green in Aqueous Solution by Fenton Process. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 468–472. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.018).
56. Bai, C.; Xiao, W.; Feng, D.; Xian, M.; Guo, D.; Ge, Z.; Zhou, Y. Efficient Decolorization of Malachite Green in the Fenton Reaction Catalyzed by [Fe(III)-Salen]Cl Complex. *Chem. Eng. J.* **2013**, *215–216*, 227–234. DOI: [10.1016/j.cej.2012.09.124](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.124).
57. Mahmoodi, N.; Arami, M.; Limaee, N. Photocatalytic Degradation of Triazinic Ringcontaining Azo Dye (Reactive Red 198) by Using Immobilized TiO₂ Photoreactor: Bench Scale Study. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *133*, 113–118. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2005.09.057](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.057).
58. Zhang, S.; Xu, W.; Zeng, M.; Li, J.; Li, J.; Xu, J.; Wang, X. Superior Adsorption Capacity of Hierarchical Iron Oxide@Magnesium Silicate Magnetic Nanorods for Fast Removal of Organic Pollutants from Aqueous Solution. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11691–11697. DOI: [10.1039/c3ta12767b](https://doi.org/10.1039/c3ta12767b).
59. B Zhu, B.; Xia, P.; Ho, W.; Yu, J. Isoelectric Point and Adsorption Activity of Porous g-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *344*, 188–195. DOI: [10.1016/j.apsusc.2015.03.086](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086).
60. Chamjangali, M. A.; Boroumand, S. Synthesis of Flower-Like Ag-ZnO Nanostructure and Its Application in the Photodegradation of Methyl Orange. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 1329–1338.
61. Jiang, Y.; Sun, Y.; Liu, H.; Zhu, F.; Yin, H. Solar Photocatalytic Decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an Aqueous Suspension of TiO₂-ZnO. *Dyes Pigm.* **2008**, *78*, 77–83. DOI: [10.1016/j.dye-pig.2007.10.009](https://doi.org/10.1016/j.dye-pig.2007.10.009).