

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

LADJAL ICHRAK

ABDELLI MANEL

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : CHIMIE

Option : chimie de l'environnement

Thème :

L'étude de Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxyde de fer, application photocatalytique

Devant le jury composé de :

ALIOUAT MOHAMED	PROFESSEUR	UAMOB	Président
MOKHTARI SALIM	MAA	UAMOB	Encadreur
AOUDJIT FARID	MCB	UAMOB	Examineur
HABI BEN HARIZ SAMIR	MAA	UAMOB	Examineur

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Louanges à Dieu le tout puissant pour ce qu'il nous a donné, la santé, la bravoure et la patience pour réaliser ce travail.

Tout d'abord, on tient à présenter nos remerciements à Monsieur **MOKHTARI SALIM**, l'encadreur de notre travail, pour ses directives, son aide, sa patience et ses conseils avisés pendant la réalisation de cette modeste mémoire.

Nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements à notre président de Jury, **Mr ALIOUAT MOHAMED**, c'est un grand honneur d'avoir accepté dévaluer notre travail.

Nous adressons aussi toute notre gratitude à **Mr HABI BEN HARIZ SAMIR** et **Mr AOUDJIT FARID**, qui ont accepté de jugé ce travail en tant qu'examineurs.

Nous remercions également nos très chères familles, et spécialement nos chers parents qui ont toujours été là pour nous avec Leur soutien et leurs encouragements.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Revues Bibliographiques	
I-1. Les oxydes de fer	3
I.1.1. Généralité sur les oxydes de fer	3
I.1.2. L'hématite	3
I.1.2.1. Propriétés physico-chimiques	4
I.1.2.2. Propriété cristalline	4
I.1.2.3. Propriétés optiques	5
I.2. Méthodes de synthèse des nanotubes (α -Fe ₂ O ₃)	6
I.2.1. La méthode sol-gel	6
I.2.2. Synthèse par CO-précipitation	7
I.2.3. Synthèse par hydrolyse forcé	8
I.2.4. Synthèse par voie hydrothermale	8
I.2.4.1. Principe de la synthèse hydrothermal	9
I.2.4.2. Les avantages de la synthèse hydrothermale	9
I.2.4.3. Paramètres influençant le traitement hydrothermal	10
I.3. Synthèses et applications des nanoparticules α -Fe ₂ O ₃	10
I.4. Généralité sur la photo catalyse	15
I.4.1. La photo catalyse hétérogène	15

I.4.2. Principe de la photo catalyse des semi-conducteurs	16
I.4.3. Dégradation photo catalytique des polluants à l'aide d'oxyde ferrique.....	17
I.5. Bleu de méthylène	19
I.5.1. Spectre d'absorption de MB en UV-visible	20
I.5.2. Courbe d'étalonnage de MB.....	21
I.5.3. La toxicité de bleu de méthylène	22

Chapitre II : partie expérimentale

Partie I : Techniques et méthodes de caractérisation

I.1. Diffraction des rayon (DRX)	23
I.2. Microscopie électronique	23
I.2.1. Microscopie électronique à balayage MEB	23
I.2.2 Microscopie électronique en transmission MET	24
I.3. Spectroscopie vibrationnelle	26
I.3.1. Spectroscopie d'absorption IR	26
I.3.2. Spectroscopie de diffusion Raman	26
I.4. Spectroscopie d'absorption UV-visible	27

Partie II : synthèses des nanoparticules α -Fe₂O₃ appliquées à la dégradation du MB

II.1. Caractérisation des nanoplaquettes monodispersées α -Fe ₂ O ₃ synthétisés par voie hydrothermale	27
II.1.1. Méthode de synthèse	27
II.1.1.1. Synthèse chimique	27

II.1.1.2. Caractérisation des matériaux	28
II.1.1.3. Activité photo catalytique	28
II.1.2. Résultats obtenus.....	29
II.1.3. Conclusion	36
II.2. Dégradation photo catalytique du bleu de méthylène (MB) sur les nanotubes α -Fe ₂ O ₃ préparés par la méthode hydrothermale.....	37
II.2.1. Méthodes de synthèse	37
II.2.2. Méthodes de caractérisation	37
II.2.3. Résultats obtenus	38
II.2.4. Conclusion	46
II.3. Dégradation photo catalytique du bleu de méthylène par l'oxyde de fer (α -Fe ₂ O ₃) nanoparticules sous irradiation visible	47
II.3.1. Méthodes de synthèse	47
II.3.2. Caractérisation des matériaux	47
II.3.3. Activité photo catalytique	48
II.3.4. Résultats obtenus	48
II.3.5. Conclusion	62
Conclusion générale	64

Référence

Liste des abréviations

BC	bande de conduction
BV	bande de valence
MB	bleu de méthylène
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique en transmission
UV – visible	ultraviolet visible
DRX	diffraction des rayons X
SPX	spectroscopie photo électronique X
SRD	spectroscopie de réflectance différentielle
EDS	spectrométrie d'émission X dispersive
PVP	polyvinylpyrrolidone
DSC	calorimétrie différentielle à balayage

Liste des tableaux

Tableau 1 : propriétés physico-chimiques de l'hématite

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Tableau 3 : variation de l'absorbance en fonction de concentration de BM

Tableau 4 : variation du rapport C/C_0 avec le temps d'irradiation UV pour différents échantillons d' α -Fe₂O₃

Tableau 5 : Tailles des particules des différents échantillons synthétisés

Tableau 6 : La taille moyenne des particules des échantillons mesurés par MET

Tableau 7 : La bande interdite optique des échantillons

Tableau (1) : propriétés physico-chimiques de l'hématite

Tables des figures

Figure 1 : Structure cristallographique de l'hématite	5
Figure 2 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet du champ cristallin généré par les ligands O ²⁻ et structure de bandes de l'hématite	6
Figure 3 : Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermale	9
Figure 4 : Image MEB des particules d'hématite sous forme d'haricot synthétisée sans l'utilisation du PVP : grossissement élevé de particule individuel (a), image TEM (b)	11
Figure 5 : Image MET des particules d'hématite sphérique : Faible grossissement (inséré : illustration de la microstructure sphérique formée par agrégation de nano-cristaux (a), grossissement élevé (b)	12
Figure 6 (a, b) : la morphologie de α -Fe ₂ O ₃ avec images TEM des produits synthétisés à 160 ° C	13
Figure 7 (a, b) : courbes DSC de la décomposition AP en présence et en absence des nanotubes α -Fe ₂ O ₃	14
Figure 8 : Activation d'un semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite	17
Figure 9 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant bleu de méthylène	21
Figure 10 : courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène	22
Figure 11 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière	24
Figure 12 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission [41]	25
Figure 13 : Spectres DRX des nano plaquettes synthétisés α -FeOOH (a) et α -Fe ₂ O ₃ (b)	29

Figure 14 : Images MEB de nano plaquettes α -Fe ₂ O ₃ à (a) faible et (b) fort agrandissement	30
Figure 15 : Spectres Raman des nano plaquettes synthétisés α -FeOOH (a) et α -Fe ₂ O ₃ (b)	31
Figure 16 : Courbe BET des nano plaquettes α -Fe ₂ O ₃ en utilisant les points collectés dans la gamme de pression 0,05–0,3	32
Figure 17 : Spectres de réflectance diffuse UV – visible des poudres α -FeOOH (a) et α -Fe ₂ O ₃ (b), et détermination des bandes interdites directes (c) et indirectes (d) de α -Fe ₂ O ₃ nano plaquettes	33
Figure 18 : Mécanisme de formation des nano plaquettes d'hématite (a) - (f)	34
Figure 19 : Spectres de dégradation du MB sous irradiation solaire à l'aide Nano plaquettes de α -Fe ₂ O ₃ comme catalyseur	36
Figure 20 : FESEM (a), image MET (b), spectre EDS (c) et motif DRX (d) d'hématite en forme de fuseau préparée par traitement hygrothermique à 240° C pendant 48 h	39
Figure 21 : Images FESEM d' α -Fe ₂ O ₃ préparées par traitement hydrothermal à 240 ° C pendant 24 h (a), 36 h (b) et 60 h (c)	40
Figure 22 : Spectres d'absorption lors de la dégradation du colorant MB sans photo catalyseur (a) et avec des nanotubes α -Fe ₂ O ₃ préparées par voie hydrothermale à 240 ° C pendant 24 h (b), 36 h (c), 48 h (d) et 60 h (e) comme photo catalyseur sous rayonnement ultraviolet (UV) ($\lambda = 365$ nm) pour différents temps d'irradiation (0 h à 6 h) ; (f) la diminution de la concentration de MB en fonction du temps sans et avec α -Fe ₂ O ₃ préparé par traitement hydrothermique pour différentes durées, (g) courbe cinétique entre (C_0 / C) et le temps d'irradiation; (h) courbe entre C / C_0 et temps hydrothermal à différents temps d'irradiation, où zéro temps hydrothermal signifie sans photo catalyseur	42

- Figure 23** : Modèles DRX d'oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtenus avec méthode de précipitation utilisant différentes températures de calcination 49
- Figure 24** : Observation MET de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparé avec différentes températures de calcination : à 600 ° C, b 700 ° C, c 750 ° C, d 800 ° C et e 850 ° C 51
- Figure 25** : Observation MEB de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparé avec différentes températures de calcination : à 600 ° C, b 700 ° C, c 750 ° C, d 800 ° C, e 850 ° C et f Spectre DRX des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 53
- Figure 26** : (a) Spectre FT-IR de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur non calciné et calciné à 700 ° C synthétisé par méthode de précipitation. (b) Spectres Raman pour hématite synthétisée avec différentes températures de calcination. (c) Analyses thermiques (TGA / DTA) pour l'hématite pure 56
- Figure 27** : (a) spectre UV – Vis DRS de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenu par la méthode de précipitation chimique avec différentes températures de calcination. (b) Graphe Tauc obtenu avec les spectres UV–Vis DRS de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ résultant de la méthode de précipitation chimique utilisant différentes températures de calcination 58
- Figure 28** : Spectres d'absorption UV –Vis en fonction du temps pour le colorant MB dans la présence d'hématite calcinée à 700 ° C 59
- Figure 29** : Photo dégradation du MB en présence de nanoparticules calcinées d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 700 ° C 60
- Figure 30** : le mécanisme photo catalytique des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous la lumière visible 61
- Figure 31** : La cinétique de la dégradation du colorant MB. 62

Introduction générale

Les problèmes d'environnement sont principalement causés par l'élimination des déchets et des polluants toxiques sans traitement approprié. Ces dernières années, la technique photo catalytique a suscité un intérêt significatif pour diminuer la concentration des colorants dans les eaux usées. Cette méthode est capable, efficace, écologique, économique et simple, offrant une dégradation complète des colorants tels que le bleu de méthylène (MB), utilisés dans les industries textiles, La technique photo catalytique ne produit pas des déchets secondaires nécessitant un traitement supplémentaire. Récemment, l'intérêt pour la synthèse des photo catalyseurs semi-conducteurs à base d'un oxyde métallique tels que l'oxyde de zinc est généralisé, Parmi les matériaux photo catalytiques, le ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est un photo catalyseur efficace en raison de ses propriétés exceptionnelles, telles qu'une stabilité chimique élevée, une activité catalytique élevée, une synthèse à faible coût et une résistance à la corrosion élevée.

L'oxyde de fer alpha ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite suffisamment étroite (2.2 eV) capable d'absorber 45% de la radiation solaire incidente [1]. Il est largement utilisé dans diverses applications :(capteurs, traitement antibactérien, stockage d'énergie dans des batteries rechargeables au lithium, supports d'enregistrement magnétique et dispositifs magnétiques élimination des métaux lourds dans les applications de traitement de l'eau, applications biomédicales...), En raison de sa conductivité électrique élevée, on peut trouver des nanomatériaux d'oxyde de fer sous différentes formes telles que des nanotiges, nanoparticules, nanodisques, nanotubes, et des sphères creuses qui sont fabriqués par diverses méthodes, et assistées par micro-ondes pour une application photo catalytique à haute performance sous irradiation UV.

Cette étude consiste à faire une synthèse bibliographique approfondie sur la synthèse des nanoparticules ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par la méthode hydrothermale appliquées à la dégradation de bleu de méthylène (MB) sous irradiation UV.

Notre travail s'articule autour de deux chapitres. Le premier chapitre est une recherche bibliographique sur l'oxyde de fer de type hématite. Nous présenterons des éléments bibliographiques concernant les principales propriétés physico-chimiques, Structurales et optiques de cet oxyde, ainsi que quelques méthodes de synthèse.

Nous présenterons aussi le principe de la photocatalyse et la dégradation de MB par L'hématite.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties : la première s'attache à des techniques et méthodes de caractérisation, la deuxième consiste à représenter les résultats des études qui prennent en considération la synthèse de l'hématite & $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et son application à la dégradation du MB. Les titres des articles que nous avons pris dans la partie II du chapitre II sont comme suit :

-Monodisperse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoplatelets: Synthesis and characterization.

-Photocatalytic Degradation of Methylene Blue (MB) over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanospindles Prepared by a Hydrothermal Route.

-Photocatalytic degradation of methylene blue dye by iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles under visible irradiation.

Chapitre I

Revue

Bibliographiques

I-1-Les oxydes de fer

I-1-1 Généralités sur les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. On les trouve dans la croûte Terrestre (roche, minerai), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes Biologiques (corps humain, animaux, plantes). Ils existent sous de nombreuses formes. La magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les plus courantes. Le premier oxyde de fer découvert dans le sol est l'hématite qui est très stable thermodynamiquement sous les conditions atmosphériques et est la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer. L'hématite peut également être synthétisée par plusieurs méthodes.

I -1-2 L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

L'hématite, espèce minérale constituée d'oxyde de fer (III), est la variété la plus stable des quatre oxydes ferriques connus dans les conditions normales de pression et de température. L'hématite est le polymorphe de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2] et est donc décrite par la formule chimique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ce matériau présente un intérêt particulier pour sa durabilité, son faible coût de production. Le $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un composé très présent dans la croûte terrestre, sous la forme de minerai. L'hématite peut également être synthétisée soit par la décomposition thermique de l'hydroxyde de fer (FeOOH) à une température entre 500 et 600°C, soit par l'hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer (III) tel que le FeCl_3 en milieu acide ($\text{pH} = 1$ à 2) à une température supérieure à 100°C.

I-1-2-1 Propriétés physico-chimiques

L'oxyde de fer alpha ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est un semi-conducteur de type n, ces propriétés physico-chimiques sont rapportées dans **le tableau (1)**.

Tableau (1) : propriétés physico-chimiques de l'hématite [2]

État	Couleur	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)	Masse volumique (Kg.m ⁻³)
Solide	Rouge à noir	160	1350	5260

I-1-2-2 Structure cristalline

De couleur rouge, l'hématite est composée d'oxyde de fer III. Elle cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon (Al_2O_3) et appartient au groupe d'espace $R3c$ (**figure 1**). Ses paramètres de maille sont : $a = b = 5,038 \text{ \AA}$ et $c = 13,776 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. La structure de l'hématite, ainsi que ses paramètres de mailles, ont été déterminés en 1925 par L. Pauling et S. B. Hendricks [3]. Les paramètres de maille et les positions atomiques ont ensuite été affinés par R. L. Blake et al. En 1966 [4]. La structure est composée d'un empilement compact d'anions d'oxygène O_2^- où les cations Fe^{3+} occupent les $2/3$ des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} . L'analyse par diffraction du rayonnement synchrotron intense sur une surface hydratée de l'hématite par rapport à une surface hydratée corindon révèle que la surface de l'hématite contient deux domaines, l'un est dominé par des oxygènes mono-coordonnés par les atomes Fe^{3+} très réactif, tandis que l'autre est dominé par des oxygènes doublement coordonnés par Fe^{3+} qui est relativement non réactif.

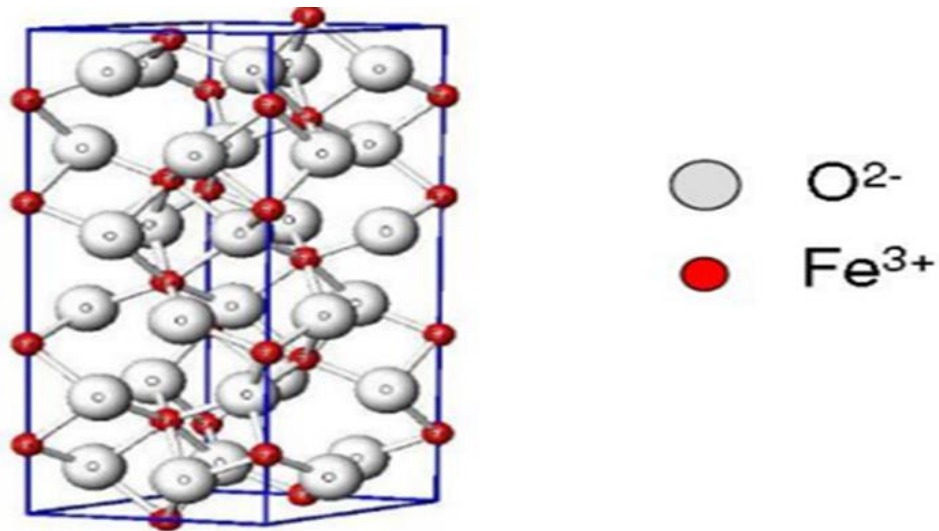


Figure (1) : Structure cristallographique de l'hématite [3]

I-1-2-3 Propriétés optiques

Les bandes de valences des semi-conducteurs de type oxyde, sont constituées des orbitales p de l'oxygène et leurs bandes de conduction qui sont constituées des orbitales s, p ou d des cations. Cependant l'hématite formée de deux éléments qui sont le fer (III) et l'oxygène. Lorsque l'ion Fe^{3+} de structure électronique $[\text{Ar}] 3d^5$ est isolé, Les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d de l'ion Fe^{3+} sont dégénérés c'est-à-dire qu'elles se trouvent toutes au même niveau d'énergie. Dans le composé $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, les cations Fe^{3+} sont localisés dans un environnement octaédrique. Le champ cristallin imposé par les ligands O^{2-} crée alors une levée de dégénérescence des orbitales 3d. Comme illustré sur [la figure \(2\)](#).

Les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ (dirigées selon l'axe des O 2p de l'oxygène) forment un triplet et les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ un doublet positionné à plus haute énergie. Les orbitales 2p de l'oxygène possèdent une énergie plus faible que les orbitales 3d du fer. La bande de valence est constituée des orbitales 3d remplies du fer et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène. La bande de conduction est composée des orbitales 3d vides du fer. Cette structure de bande a été décrite par Z. Zhang et al. [5]. La différence d'énergie entre la bande de

valence et la bande de conduction serait de 2,2 eV, et la bande d'absorption située à (564 nm) [5].

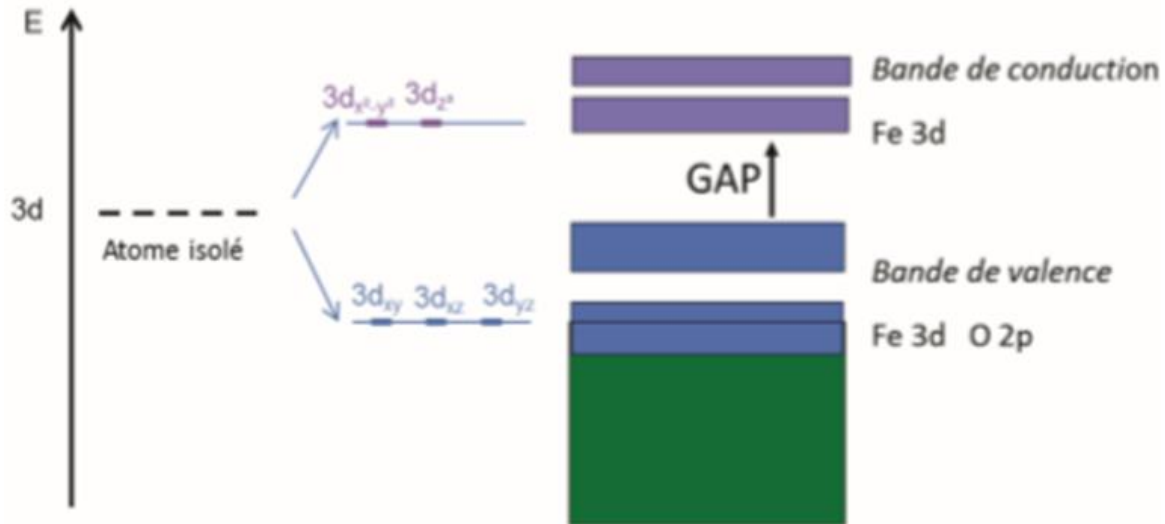


Figure (2) : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet du champ cristallin généré par les ligands O^{2-} et structure de bandes de l'hématite [5]

I-2-Méthodes de synthèse des nanotubes ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

I-2-1 La méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes. Elle implique la transition d'un système de l'état liquide (« sol ») à l'état solide (« gel »). L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales. Généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques.

Le principe de base du procédé Sol-gel est donc le suivant : une phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie « douce ».

Il existe deux voies de synthèse Sol-gel :

-Voie inorganique ou colloïdale : les précurseurs utilisés sont des sels métalliques en solutions aqueuses (Nitrates, Chlorures, ...etc.).

-Voie métallo-organique ou polymérique : les précurseurs utilisés sont les alcoxydes moléculaires $M(OR)_x$.

A. A. Ismail a préparé des oxydes d'yttrium et de fer par la méthode sol-gel utilisant des précurseurs d'alcoxydes métallique en présence des catalyseurs acide-base. Les caractéristiques structurales de l'oxyde mixte $Y_2O_3 / Fe_2O_3 / TiO_2$ sont chauffés à $550^\circ C$ ont été étudiés par DRX, FT-IR, MES, AFM, XPS et des mesures de surface. Une étude préliminaire sur l'activité photo catalytique de l'oxyde mixte sur la photo-oxydation de l'EDTA a montré que Y / Fe / Ti est plus photo actif que le TiO_2 pur [6].

I-2-2 Synthèse par Co-précipitation

La Co-précipitation est un processus chimique se déroulant en phase liquide. Elle consiste à mélanger deux (ou plus) solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble dont la formulation chimique peut être très complexe. Des particules fines d'hématite ont été obtenues via ce procédé par M. Farahmandjou et al, par précipitation des nanoparticules de $\alpha-Fe_2O_3$ à basse température. Le spectre DRX montre la structure rhomboédrique (hexagonale) de $\alpha-Fe_2O_3$. À partir d'images MEB, il est clair qu'avec l'augmentation de la température, la morphologie des particules passe de la forme d'une plaque à la forme d'une sphère et les nanoparticules étaient moins agglomérées.

L'image MET montre que les nanotubes Fe_2O_3 synthétisés par voie de co-précipitation avec un diamètre moyen environ 30 nm avec moins d'agrégation. EDS n'affiche que les pics de fer et d'oxygène et indique l'absence d'impuretés dans Fe_2O_3 préparé. Les données FTIR, ont montré la présence de Fe-O mode d'étirement de Fe_2O_3 . L'absorption UV-Vis des

nanoparticules d'oxyde de fer ont montré un pic puissant à 480 nm avec une petite bande directe de 2,58 eV [7].

I-2-3 Synthèse par hydrolyse forcée

La synthèse des nanoparticules d'hématite par hydrolyse forcée consiste à dissoudre des sels ferriques (FeCl_3) dans de l'acide chlorhydrique (HCl). Le mélange est chauffé sous air à une température de l'ordre de 100°C pendant plusieurs semaines. L'hématite ainsi formée est ensuite filtrée, lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée sous vide à température ambiante. Wenwei tang et al ont préparé des électrodes de $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ par la méthode sol-gel et hydrolyse forcée. Leurs propriétés photo catalytiques ont été étudiées sous lumière visible par des expériences de dégradation de la Rhodamine B (RhB). Au cours des expériences le taux de décoloration du RhB pouvait atteindre 92,3% [8].

I-2-4 La synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une technologie permettant d'obtenir des matériaux cristallisés à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, concentration). La manière la plus répandue d'y parvenir est de faire précipiter une solution de sels métalliques au moyen d'une solution basique. En raison des conditions thermodynamiques requises (température et pression élevées), les réactions ont généralement eu lieu dans des réacteurs en téflon appelés autoclaves **figure (3)**.

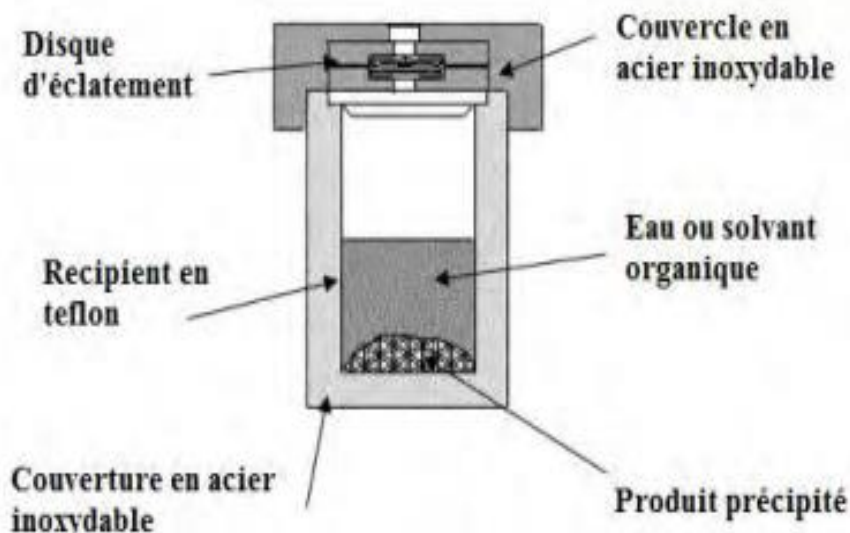


Figure (3) : Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermale.

Cette technique permet de synthétiser de nombreuses phases cristallines en faisant varier peu de paramètres. La synthèse hydrothermale présente un intérêt particulier puisqu'elle utilise l'eau comme seul solvant.

I-2-4-1 Principe de synthèse hydrothermale

Son principe consiste à introduire dans un autoclave des précurseurs solides, tels que les chlorures de fer hexa hydratés ou des nitrates de fer nano hydratés, et un solvant tel que l'eau distillée, solution aqueuse de la soude ou d'acide acétique...etc. Le mélange est chauffé à une température comprise entre 100 et 350°C et une pression interne pouvant atteindre (15Mpa) [9], l'hématite est alors formée, filtrée, lavée plusieurs fois par de l'eau distillée ou de l'éthanol puis séchée sous air à des températures inférieures à 100 °C pendant une durée qui peut atteindre 12 heures. Par contre lorsque les conditions opératoires citées ci-dessus ne sont pas respectées (valeurs inférieures à celles des conditions opératoires), la voie hydrothermale ne permet pas d'obtenir directement de l'hématite. Le produit intermédiaire formé est alors calciné à une température supérieure à 300 °C.

I-2-4-2 Avantages de la synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est très avantageuse puisqu'elle permet de préparer des nanoparticules de taille et de forme diverses et variées en jouant sur les paramètres du procédé tels que la concentration en réactif, le pH, la température, la pression, etc... Par exemple, Q. J. Sun et al. ont optimisé ces paramètres pour obtenir des nanoparticules d'hématite en forme de globule rouge [10] dont la taille, d'environ 80 nm, est parfaitement calibrée. La méthode hydrothermale permet donc de synthétiser des particules avec des formes très variées, pour certaines assez originales. Par exemple, M. Cao et al. ont obtenu des particules d'hématite en forme de flocon de neige grâce à une croissance dendritique contrôlée le long de six axes cristallographiques [11]. Des particules nanostructures d'hématite présentant différentes morphologies ont déjà été élaborées, parmi lesquelles des rhomboédres, des cubes, des anneaux, des ellipsoïdes ou des fuseaux [12-16], et avec des tailles parfaitement calibrées. Pour ce faire, différentes méthodes de synthèse ont été optimisées ; ces méthodes s'appuient sur la précipitation, phénomène à l'origine de la formation d'un colloïde à partir d'une solution.

I-2-4-3 Paramètres influençant le traitement hydrothermal

Parmi les processus de synthèse des nanoparticules, la technique hydrothermale fournit une solution idéale pour l'obtention de particules mono dispersées avec une grande pureté, haute cristallinité et propriétés physico-chimiques contrôlées. A cet effet, le développement et le contrôle des conditions opérationnelles de synthèse sont nécessaires pour la préparation des semi-conducteurs nanostructurés, ces conditions peuvent être classées comme : conditions internes tel que la concentration, le pH, le temps, la pression, des additifs organiques ou inorganiques, et conditions externes tel que les modes de transfert d'énergie. Beaucoup d'études ont été faites sur l'influence des conditions sur la morphologie et la structure des produits par exemple :

Fang et al, ont synthétisé des cristaux sphériques d'hématite par voie hydrothermale à 180 °C pendant 12h, en utilisant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) et un solvant formé par mélange de THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) et l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), et le PVP ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$)_n en tant que surfactant pour le contrôle de la morphologie. Les résultats montrent une large quantité de particules sphériques mono dispersées de taille et morphologie uniforme de l'ordre de 200 nm, ces particules sphériques sont formées d'assemblage de cristaux d'hématite de taille de 20 nm interconnecté (figure 4) [17].

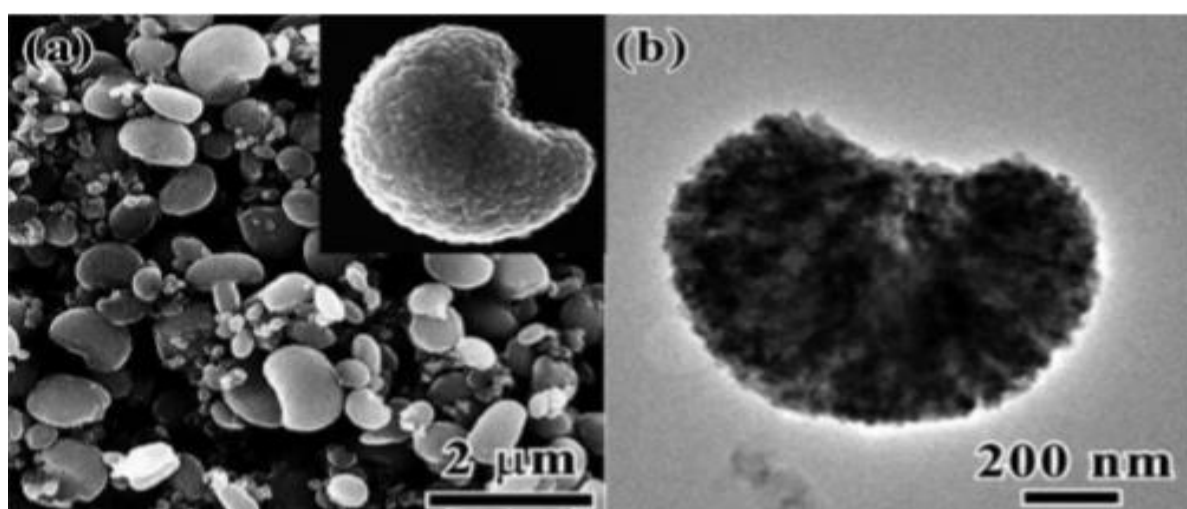


Figure 4 : Image MEB des particules d'hématite sous forme d'haricot synthétisée sans l'utilisation du PVP : agrandissement élevé de particule individuelle (a), image MET (b) [17].

Pour voir l'effet du PVP sur la morphologie des particules, une étude comparative a été réalisée sans l'ajout de ce polymère, ils ont obtenu des particules sous formes d'haricot de dimensions qui varient de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres composés de nano cristaux d'hématite de taille 35 nm interconnectés (figure 5). Il a été rapporté que le polymère (a), non seulement, contribué au contrôle de la taille des nano cristaux, mais aussi, à la formation de géométrie sphérique des particules [17].

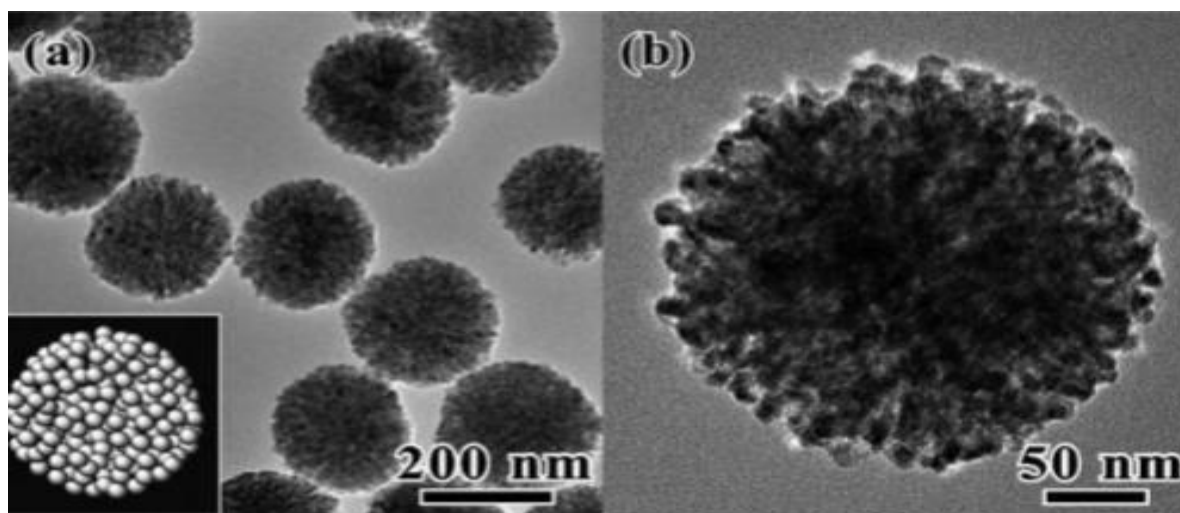


Figure 5 : Image MET des particules d'hématite sphérique : Faible agrandissement (inséré : illustration de la microstructure sphérique formée par agrégation de nano-cristaux (a), agrandissement élevé (b) [17].

I-3 Synthèses et applications des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

L.Songa et al ont préparé des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par la méthode hydrothermale appliqués à la décomposition thermique du perchlorate d'ammonium, la méthode de synthèse et les caractérisations des nanotubes sont les suivantes :

Dans une procédure typique, sous agitation vigoureuse, 1 mmol de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans 20 ml d'eau distillée à température ambiante. Ensuite, 5 ml de H_2O_2 à 30% ont été ajoutés pour former une solution homogène, qui a été transférée dans 30 ml recouverts de téflon autoclave. L'autoclave a été ensuite chauffé à 160°C pendant 100 min, puis refroidit à température ambiante. Les produits ont été lavés avec l'éthanol et l'eau distillée plusieurs fois, puis séchés sous vide à 60°C pour 6h.

La morphologie et la taille du produit sont représentées sur **la figures 6 (a et b)**. L'observation par MET (**Figure 6a**) montre que les échantillons obtenus ont une morphologie uniforme en forme de tube avec des extrémités fermées, longueurs de 200–1000

nm et largeurs d'environ 100–150 nm. Un agrandissement plus clair des nanotubes est montré sur **la figure 6(b)** (des nanotubes droits et uniformes). [18]

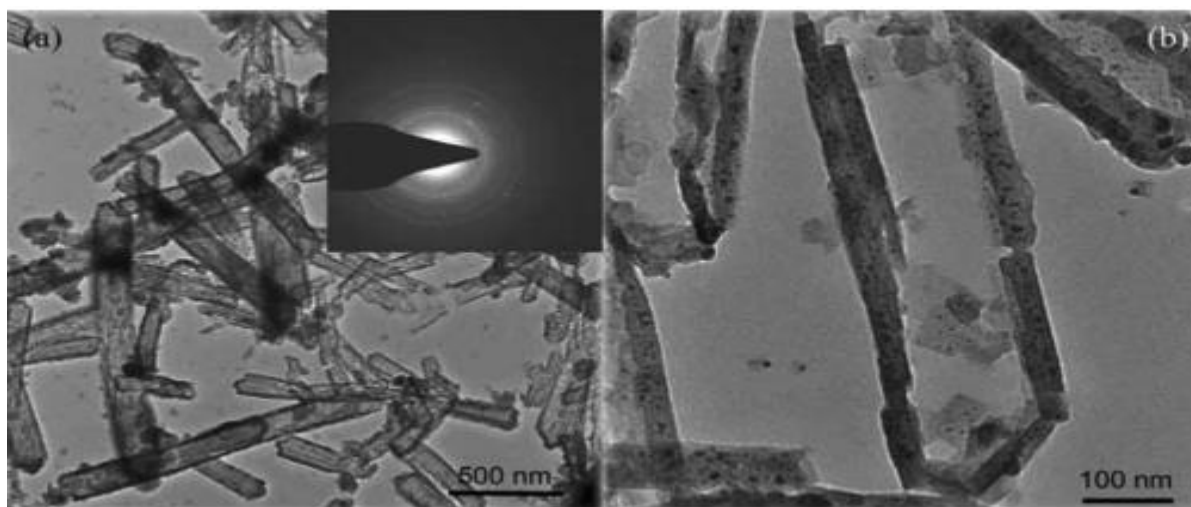


Figure 6 (a, b) : la morphologie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec images MET des produits synthétisés à 160 °C [18].

L'étude de la performance catalytique des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur la décomposition du perchlorate d'ammonium (PA) se fait par la méthode DSC en présence et en absence des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

On remarque deux pics exothermiques à 320°C et 454°C dans la courbe de PA pur (**Figure 7a**). Ces deux pics sont attribués à basse température et haute température respectivement. Dans la (**Figure 7b**) le pic à basse température de la décomposition du PA, en présence des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a presque disparu, l'autre pic passe à une température plus basse 343°C, ce qui indique que les nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pourraient favoriser la décomposition thermique du PA.

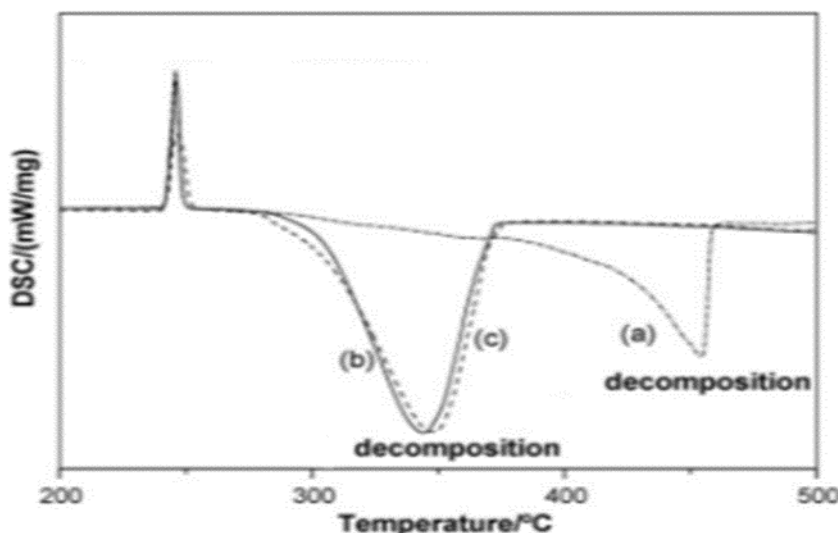


Figure 7 (a, b) : courbes DSC de la décomposition PA en présence et en absence des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [18].

Des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont synthétisées par Zhang et al selon une méthode hydrothermale pour la filtration des UV dans les produits solaires [19]. Ils ont dissous de l'acétylacétonate ferrique dans de l'eau au sein d'un autoclave chauffé à des températures comprises entre 140 et 180°C pendant 1,5 à 12 h. Parallèlement, les auteurs ont calciné le précurseur d'acétylacétonate ferrique à des températures comprises entre 300 et 500°C pendant 3 à 12 h. Pour un temps de calcination de 3 h, une température de 500°C est nécessaire pour obtenir la phase hématis. Les pressions élevées délivrées lors de la synthèse hydrothermale permettent donc d'obtenir des nanoparticules d'hématis à des températures relativement faibles. Des analyses en microscopie électronique en transmission ont montré que la taille et la forme des grains varient avec les paramètres de temps et de température de la synthèse hydrothermale.

L'efficacité antisolaire des crèmes contenant du Fe_2O_3 a été indirectement étudiée par Hoang-Minh et al. [20]. En effet, en 2010, les auteurs ont examiné les propriétés optiques de

transmission dans l'UV de crèmes formulées à partir de différents types d'argiles contenant du Fe_2O_3 (à des concentrations massiques variant entre 0,34 % et 31,8 % selon les argiles).

I-4- Généralité sur la photocatalyse

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photo catalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide.

I-4-1 La photocatalyse hétérogène

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène [21].

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques, azotés, etc. adsorbés à la surface du semi-conducteur. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de ces composés [22].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins un réactif.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4.- Désorption des produits intermédiaires.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

I-4-2 principe de la photocatalyse des semi-conducteurs

Le mécanisme de photocatalyse des semi-conducteurs est bien connu. Le principe de photo-activation d'un semi-conducteur est présenté sur **la figure 8**. L'absorption d'un photon d'énergie suffisante $h\nu$ (c'est-à-dire au moins égale à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur) par le semi-conducteur entraîne l'excitation d'un électron (e^-) de sa bande de valence (BV) vers sa bande de conduction (BC), créant un trou chargé positivement (h^+) dans la bande de valence. Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu suite à la création de cette paire électron-trou. L'électron et le trou formés peuvent se recombiner au sein du cristal (cf. (1) sur le schéma), ou migrer et se recombiner à la surface de la particule (2) ou bien migrer séparément à la surface de la particule (processus rapide de 10-11 s) et réagir avec les molécules adsorbées (3) et (4).

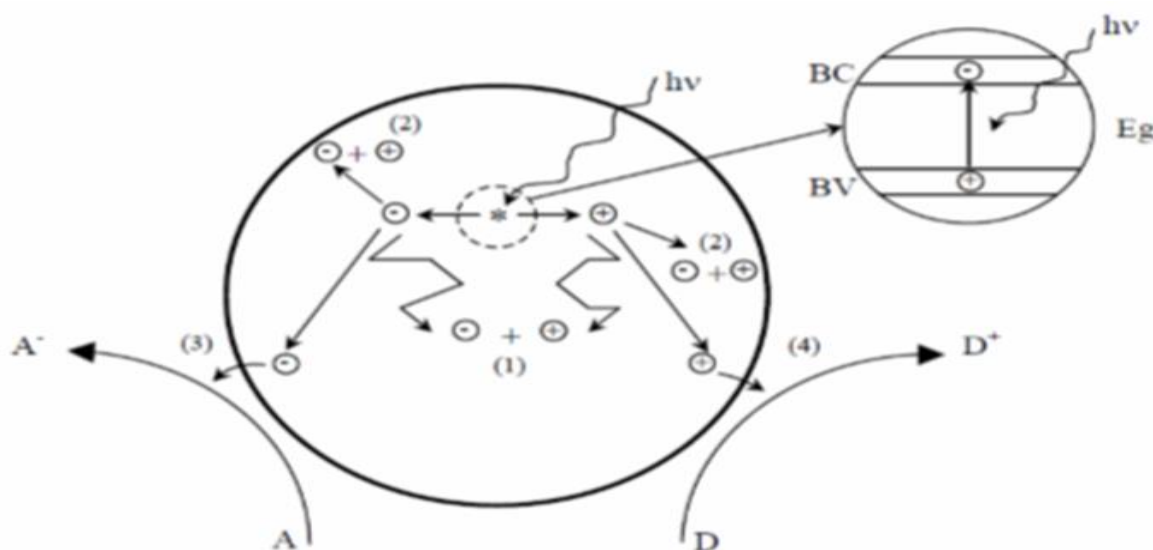


Figure 8 : Activation d'un semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite [23].

S'ils migrent à la surface de la particule, l'électron excité réagit avec de l'oxygène et forme le radical superoxyde $O_2^{\cdot -}$ alors que le trou réagit avec de l'eau ou des groupes

hydroxyles de surface pour former le radical hydroxyle $\text{OH} \bullet$, espèce instable et très réactive. En milieu acide (riche en H^+), le radical superoxide peut finalement se transformer en peroxyde de dihydrogène. Le radical hydroxyle est un oxydant agressif capable de dégrader différentes molécules organiques par destruction de liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène.

I-4-3 Dégradation photo catalytique des polluants à l'aide d'oxyde ferrique

L'oxyde ferrique est très abondant au niveau de l'écorce terrestre. L'oxyde ferrique Fe_2O_3 a plusieurs phases : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La première structure est stable chimiquement en solution aqueuse, elle est préférée pour des applications photo catalytiques [24]. Cet oxyde a des propriétés semi-conductrices et de nombreuses applications. Aroutiouniam et al. [25] reportèrent que pour les applications photo électrochimiques par exemple la décomposition de l'eau sous irradiation solaire, l'oxyde ferrique a de nombreux avantages :

- une bande interdite étroite de l'ordre de 2 eV.
- absorption de près de 40% de l'énergie solaire.
- stabilité chimique dans une large bande de PH.
- bande de valence adaptée pour une bonne évolution de l'oxygène.

Toutefois, l'oxyde ferrique est un mauvais semi-conducteur [26] et pour y remédier, il faut le doper avec des impuretés comme l'étain (Sn) [25, 27]. A l'issue du dopage l'oxyde ferrique devient un semi-conducteur de type n et sa photo activité augmente vis-à-vis de l'oxydation de molécules organiques tel que le Bleu Méthylène. [27]. Xia et al. [27] ont constaté que la photo catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ montre une remarquable photo activité comparable à celle de la photo catalyseur standard. L'oxyde ferrique ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a été aussi utilisé pour la décomposition de l'eau en O_2 et H_2 avec le laser dont la longueur d'onde est de

355 nm [25]. Cette étude a aussi prouvé que le composé α -Fe₂O₃ donne la plus grande activité dans la production de l'oxygène via la décomposition de l'eau en présence de l'ion (Fe³⁺) comme accepteurs des électrons.

Le semi-conducteur Fe₂O₃ a des propriétés photo catalytiques, cependant, elles restent très faibles (par rapport au TiO₂) et l'incorporation des impuretés telles que l'étain augmente sensiblement cette activité et permet aussi une absorption dans le visible. Dans les réactions de photo catalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photo catalyseurs ».

Un bon photo catalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- photo actif.
- excitable en présence d'UV et/ou de lumière visible.
- biologiquement et chimiquement inerte.
- photo stable (non photo corrosif).
- peu coûteux et non toxique.

I-5- Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine [28], et est un colorant cationique [29], il existe sous forme de poudre vert foncée. Il existe aussi sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [30], le plus courant c'est le trihydraté [31]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [32].

Le Bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citons quelques usages de ce

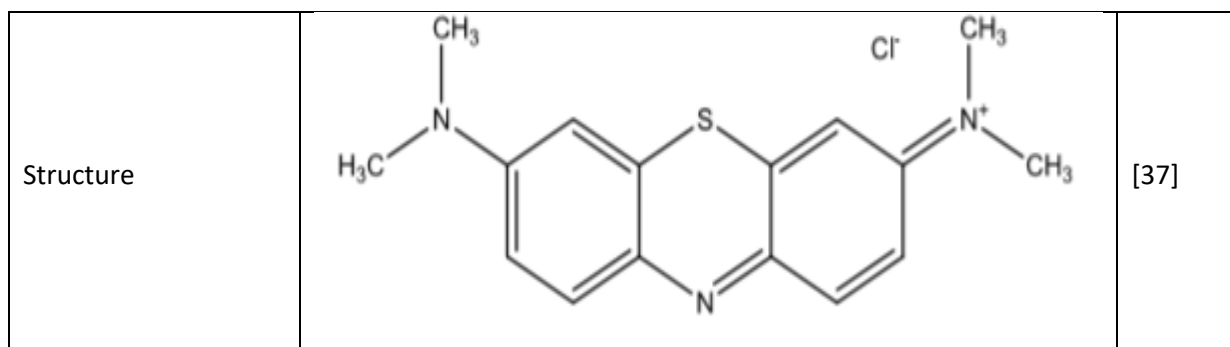
composé : c'est un colorant vital ; il colore certaines structures histologiques, accélère la réduction des méthémoglobines, c'est un antiseptique [33], un antirhumatismal [34].

Le MB se trouve dans le coton, le bois, la soie et le papier [35,36].

Le **tableau 2** résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés		Réf
Dénomination	Bleu de Méthylène ou Chlorure de Méthylthionium, Basic Blue 9 (Cl).	[37]
Appellation chimique	Chlorure de bis-(diméthylamino) -3,7 phenazathionium.	[37]
Famille	Colorant basique	
Formule brute	$C_{16}H_{18}CLN_3S$	
Masse Molaire g/mol	319,86	
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	50	
Point de fusion (°C)	180	[37]
λ max (nm)	663	[37]



I-5-1 Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption du colorant de bleu de méthylène (**Figure 9**) a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV 2401 PC. La longueur d'onde maximale d'une solution de colorant à 15 mg. L^{-1} est obtenue directement par balayage spectral entre 190 et 800 nm. La longueur d'onde du maximum d'absorption de colorant bleu de méthylène est de : 664nm [38].

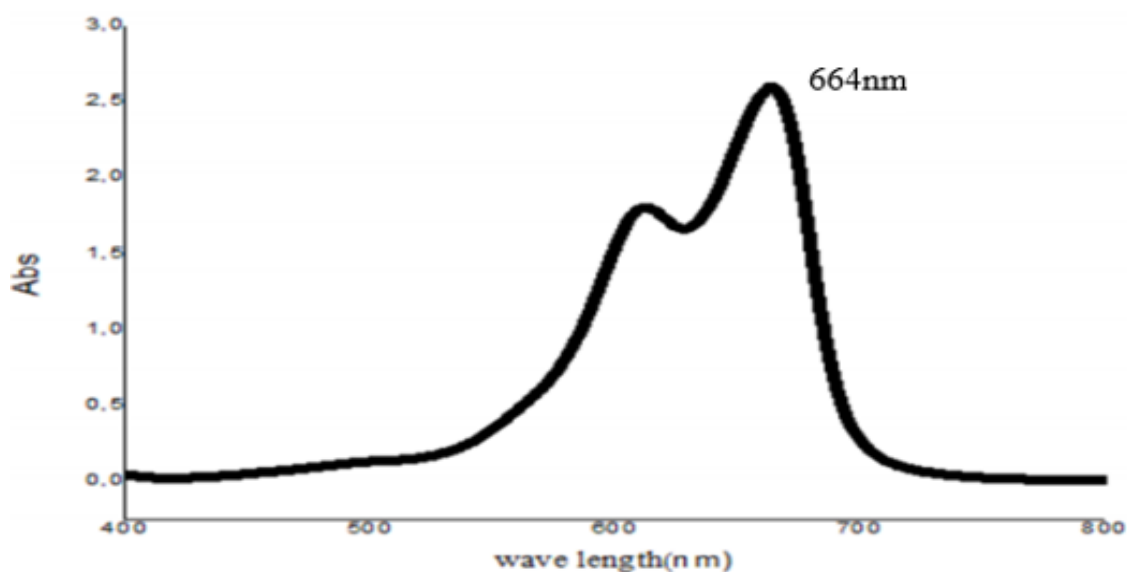


Figure 9 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant bleu de méthylène [38].

I-4-2 Traçage de la courbe d'étalonnage

On utilise une spectrophotométrie (SHIMADZU UV-2401PC) pour déterminer l'absorbance de la solution colorée de Bleu Méthylène. Pour cela on prépare d'abord une

solution mère de BM avec une concentration de 1g. L^{-1} , à partir de cette solution on prépare des solutions filles diluées dans des fioles de 25 ml [39].

Tableau 3 : variation de l'absorbance en fonction de concentration de BM

C (mg/l)	0	2.5	5	10	15	20
Abs	0	0.186	0.735	1.999	2.783	3.818

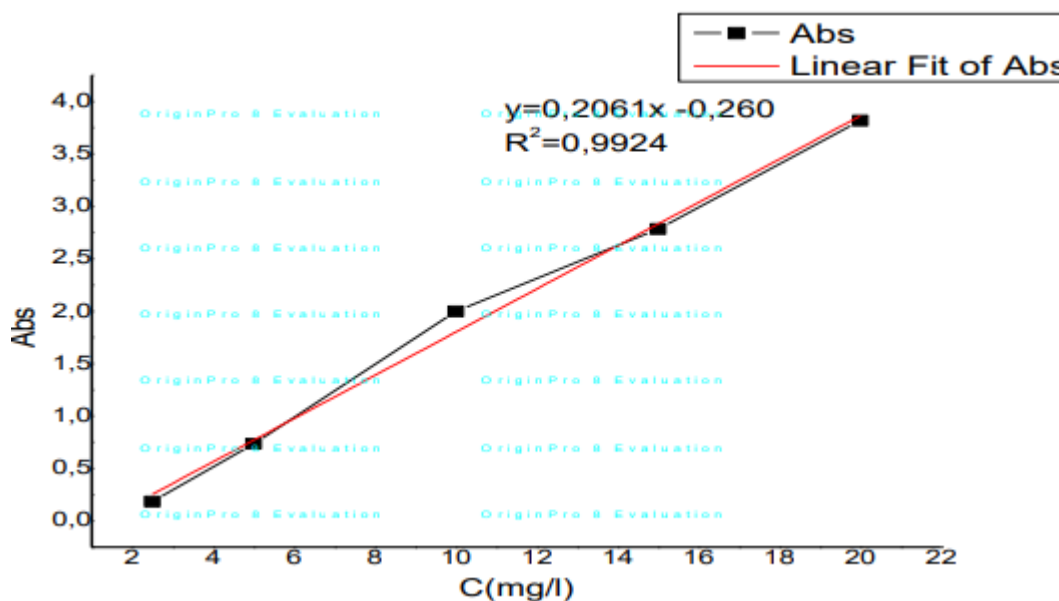


Figure 10 : courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène [38].

La courbe est une droite qui passe par l'origine, avec un coefficient de corrélation plus élevé, ($R^2 = 0,992$). $Abs = 0,2061C - 0,260$.

I-5-3 Toxicité du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [40]. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.

- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques.

Chapitre II

Partie Expérimentale

I-Techniques et méthodes de caractérisation

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés de l'hématite, l'utilisation de nombreuses méthodes d'analyses physico-chimique était nécessaire.

I-1-Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier les potentielles phases cristallines en présence, déterminer les paramètres de maille de ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites.

Principe

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg (1) est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon et λ la longueur d'onde des rayons X incidents [41].

Cette technique nous a permis de mesurer la taille des grains par l'équation de Scherrer (2) :

$$Dt_{XRD} = k \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

Où k est le facteur de forme (0.9), λ est la longueur d'onde, β est la largeur totale à la moitié du maximum et θ est l'angle de diffraction.

I-2- Microscopie électronique

La microscopie électronique permet de sonder la matière à une échelle nanométrique voire atomique via un faisceau d'électrons de haute énergie.

I-2-1- Microscope électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules (figure 11).

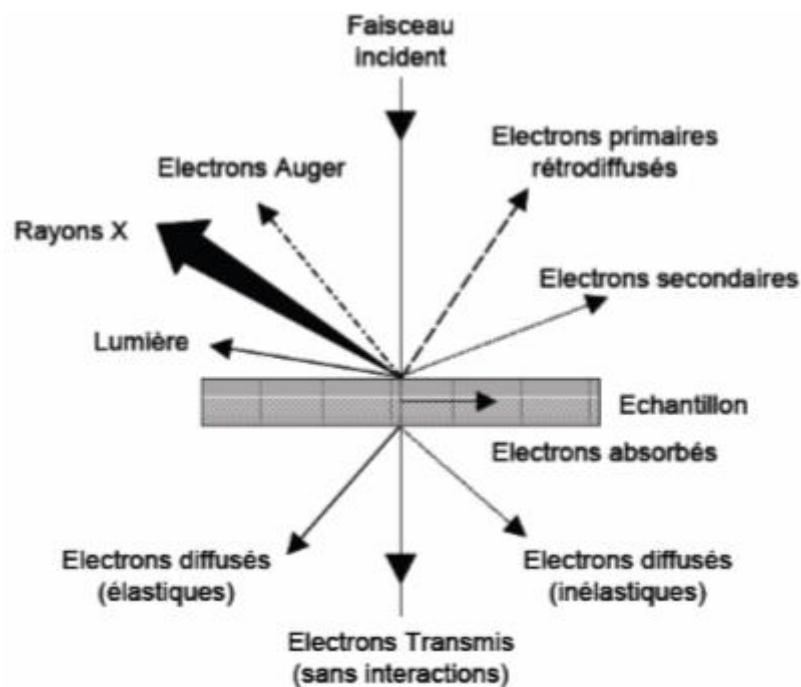


Figure 11 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière [41].

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X [41].

Le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires) d'une part

ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X) d'autre part.

I-2-2- Microscope électronique en transmission (MET)

Le principe du MET est la formation d'une image d'un échantillon mince par des électrons transmis. Un schéma de principe de fonctionnement est présenté figure 12. Un faisceau d'électrons est généré et accéléré par un canon à électrons. Il est ensuite focalisé en direction de l'échantillon par des lentilles magnétiques. Un second système de lentilles magnétiques permet d'agrandir l'image obtenue.

Le MET permet d'atteindre des résolutions atomiques que le MEB ne peut atteindre. Cette résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons mais par les aberrations des lentilles magnétiques. Les conditions expérimentales sont différentes de celles utilisées pour le MEB. Les tensions d'accélération sont généralement comprises entre 100 et 300 kV et les courants sont plus faibles que ceux utilisés pour le MEB. [41].

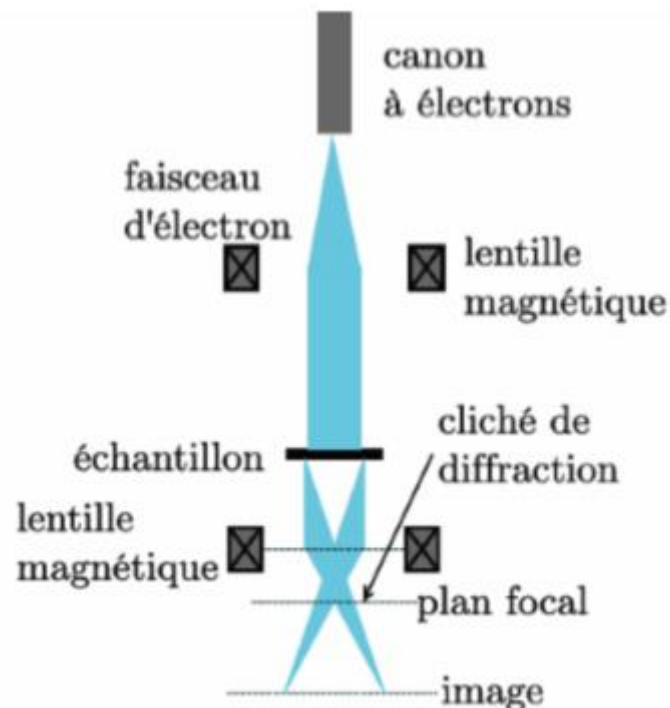


Figure 12 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission [41].

Le MET a été utilisé lorsque la résolution du MEB s'avérait insuffisante, afin de déterminer la taille et la morphologie des grains. Des diagrammes de diffraction en aire sélectionnée ainsi que des images en haute résolution ont été réalisées sur certains échantillons d'intérêt. Les résultats obtenus en MET ont été comparés à ceux obtenus en DRX.

I-3-Spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie vibrationnelle caractérise les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux. Dans le cas des cristaux, on parle de phonons. Dans les applications les plus courantes, la lumière utilisée pour induire les transitions vibrationnelles est visible, et plus largement comprise entre 300 et 1100 nm.

I-3-1-Spectroscopie d'absorption IR

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration. L'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraîne une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire μ formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR. En d'autres termes, les modes de vibration centro-symétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR [41].

I-3-2-Spectroscopie de diffusion Raman

Cette technique consiste à focaliser un laser sur un échantillon puis à analyser la lumière diffusée en retour. Le but de l'utilisation de la spectroscopie Raman est d'identifier la

structure cristalline du matériau [17]. Le phénomène de diffusion Raman peut s'expliquer suivant deux approches : une approche quantique et une approche classique.

Approche quantique : En spectroscopie de diffusion Raman, l'énergie de l'onde excitatrice est nettement supérieure à celle de la vibration. Le matériau est donc porté à un niveau d'énergie dit « virtuel ».

Approche classique : L'approche classique considère quant à elle une onde monochromatique venant exciter une liaison entre deux atomes [41].

I-4-Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV et du visible ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Principe

Cette spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur l contenant une espèce absorbante. L'intensité du rayon transmis I est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon_\lambda lc \quad (3)$$

Avec A l'absorbance, ϵ_λ le coefficient d'extinction molaire et c la concentration molaire de l'espèce absorbante [41].

II- Synthèse et caractérisation de nanoparticules α -Fe₂O₃ appliquées à la dégradation du MB

II-1- Synthèse et caractérisation des nanoplaquettes monodispersées α -Fe₂O₃

II -1-1 Méthodes de synthèse

II-1-1-1 Synthèse chimique

La synthèse de nano plaquettes α -FeOOH monodispersées a été réalisée par la méthode hydrothermale. Dans cette synthèse, 0.1M de (FeCl₃-6H₂O) et 1g d'urée (CH₄N₂O) ont été dissout dans 30 ml d'eau purifiée, puis 0.3M de NaOH a été ajouté goutte à goutte à la solution précédente sous agitation magnétique

Une précipitation brune est apparue immédiatement après l'ajout du NaOH. La suspension a été transférée dans un autoclave en Téflon de 135 ml chauffé à 200°C pendant 10 h. À la fin de la manipulation une poudre de couleur jaune a été séparée du milieu réactionnel par centrifugation puis lavée avec de l'eau distillée et séchée à 80°C pendant une nuit, un traitement thermique de la poudre jaune synthétisée a été fait à 450°C pendant 1h pour l'obtention de la phase hématite α -Fe₂O₃ [42].

II-1-1-2 Caractérisation des matériaux

Les poudres obtenues ont été caractérisées morphologiquement par émission de champ MEB. La structure cristalline des échantillons était caractérisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX). Le décalage Raman était enregistré en utilisant un spectromètre Bruker SENTERRA. Les spectres de réflectance diffuse UV – vis ont été enregistrés sur un JASCO Spectrophotomètre UV-vis. La surface spécifique de la poudre calcinée a été mesurée par adsorption d'azote [42].

II-1-1-3 Activité photocatalytique

La réactivité des nanoplaquettes d'hématite monodispersées était testé par la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse.

Le test a été réalisé à température ambiante à l'aide d'une lampe solaire simulateur de 100 mW/cm² [400-800 nm] (modèle : 16S-300-002) avec AM 1.5 filtre émis au-dessus d'un bécher en borosilicate. 1×10⁵ mM de méthylène bleu (MB) a été préparé, puis 200 mg / L de l'hématite a été ajoutée sous agitation magnétique pendant 40 min dans l'obscurité pour établir un équilibre adsorption-désorption. 4 ml du mélange réactionnel est centrifugé à des intervalles de temps choisis pour éliminer les nanoparticules de photocatalyseur ; la solution surnageante a été analysée par spectroscopie UV – vis [43].

II-1-2 Les résultats obtenus

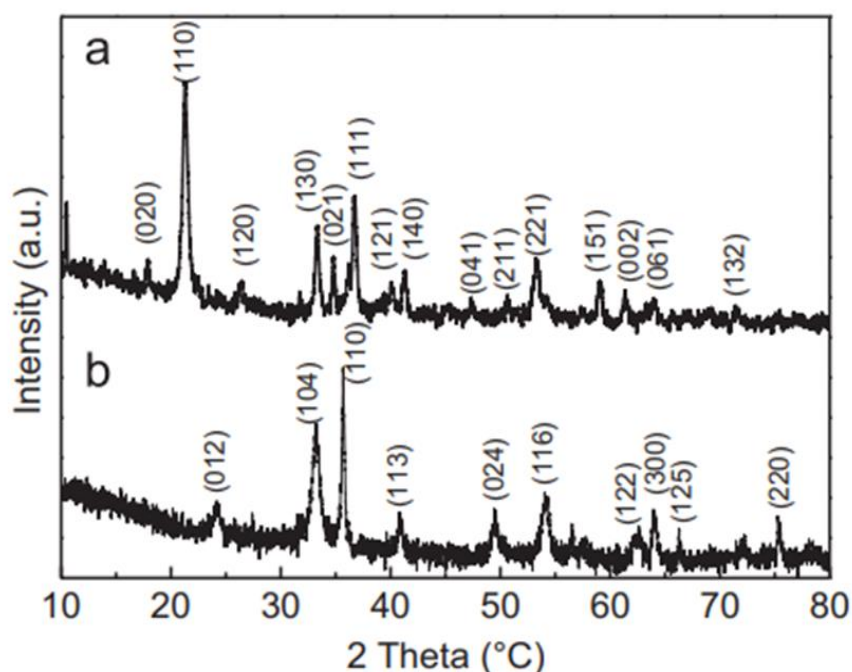


Figure 13 : Spectres DRX des nanoplaquettes synthétisés α -FeOOH (a) et α -Fe₂O₃ (b).

L'échantillon de goethite préparé est chauffé à 450 °C pendant 1 h pour obtenir la structure rhomboédrique de α -Fe₂O₃.

La figure 13 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres synthétisées. Tous les pics de diffraction de la figure 13(a) sont attribués à la phase orthorhombique α -FeOOH, donc indiquant la formation d'une structure cristalline α -FeOOH après réaction hydrothermale. Le traitement thermique de la goethite à 450°C pendant 1h conduit à la formation de l'hématite comme le montre le spectre de la figure 13(b).

Les orientations de (104) et (110) (Figure 13b) dans les structures α -Fe₂O₃ seraient bénéfiques pour les applications photocatalytiques en raison de leur bonne conductivité pour le transfert rapide d'électron [44].

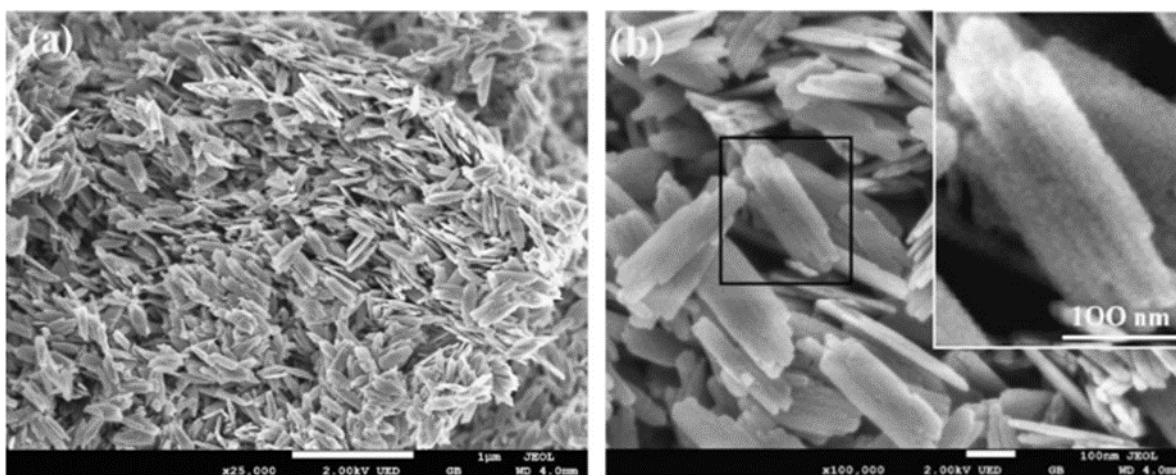


Figure 14 : Images MEB de nanoplaquettes α -Fe₂O₃ à (a) faible et (b) fort agrandissement.

La figure 14(a) montre une image MEB typique de l' α -Fe₂O₃ diffusé sur le substrat de cuivre, ce qui indique que le substrat de cuivre est recouvert d'une couche épaisse d'un grand nombre de nanoplaquettes orientées et de taille uniforme. L'image MEB de La figure 14(b) montre la position en coupe transversale et en facette de nanoplaquettes préparés. La longueur, la largeur et l'épaisseur de ces nanostructures α -Fe₂O₃ quasi-2D sont en moyenne 300, 100 et 10 nm respectivement, qui a doté l'échantillon d'un grand rapport surface/volume. En fait, ces nanoplaquettes sont formé de plusieurs nanorods parallèles unidimensionnels comme indiqué dans l'encart de la Figure 14(b).

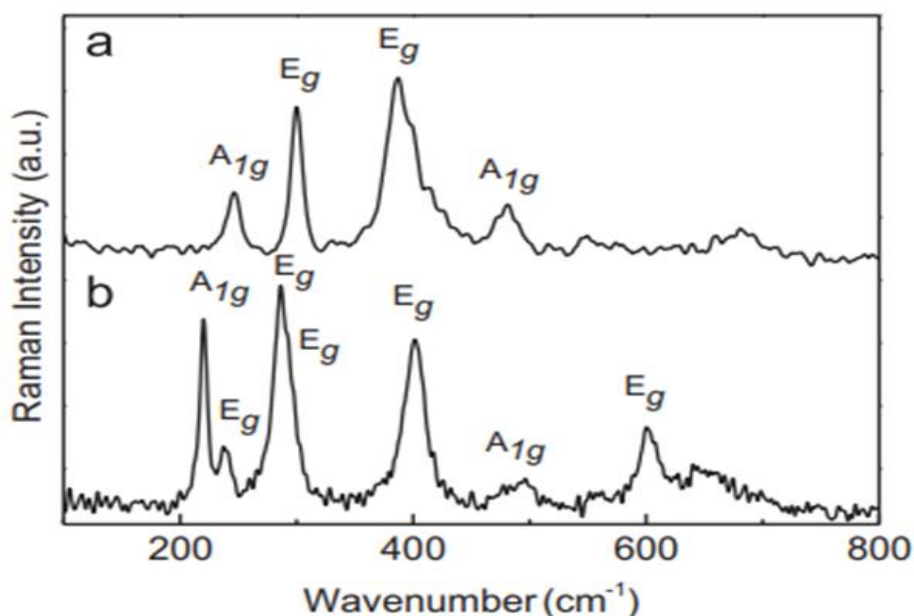


Figure 15 : Spectres Raman des nanoplaquettes synthétisés α -FeOOH (a) et α -Fe₂O₃ (b).

Les spectres Raman des poudres préparées sont illustrés sur [la Figure 15](#). Les pics situés à 246, 300, 387, 481, 548 et 681 cm⁻¹ ([Figure 15a](#)) peuvent être attribués à l'étirement symétrique

A_{1g}, E_g flexion symétrique, étirement asymétrique A_{1g} de phase goethite [45], respectivement.

[La figure 15b](#) montre la caractéristique des bandes d'hématite à 219, 237, 286, 296, 401, 494 et 600 cm⁻¹ qui peuvent être affectés au 2 A_{1g} (219 et 494 cm⁻¹) et 5 E_g (237, 286, 296, 401 et 600 cm⁻¹) Modes Raman [46].

Aucun signal des polymorphes d'oxyde de fer n'a été observé dans les spectres Raman dans les deux échantillons.

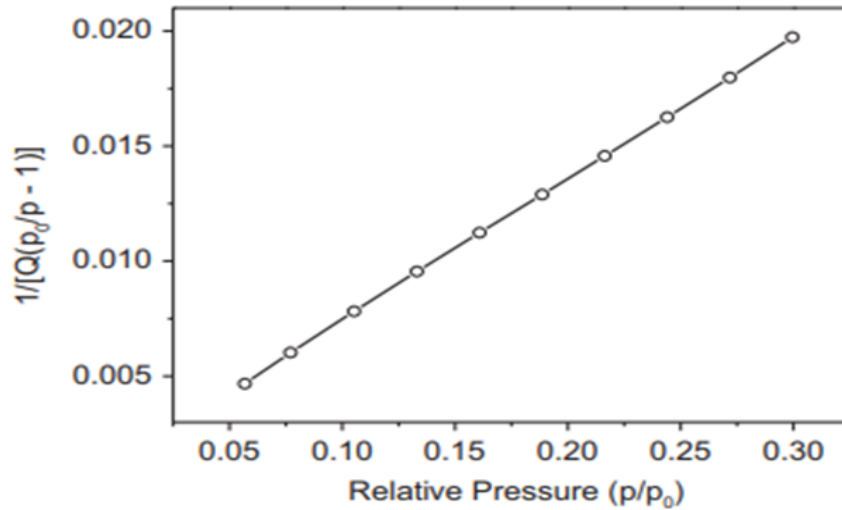


Figure 16 : Courbe BET des nanoplaquettes α -Fe₂O₃ en utilisant les points collectés dans la gamme de pression [0,05–0,3].

Le graphe BET de ces nanoplaquettes collectées dans l'intervalle de pression de 0,05 à 0,3 est illustré à la **Figure 16**. L'aire des nanoplaquettes α -Fe₂O₃ est de 69 m²/g [47], cette surface peut provenir de la forme plaquettaire 2D ainsi que de la présence de mésopores qui devraient être créés entre les nanorods assemblés qui constituent les nanoplaquettes.

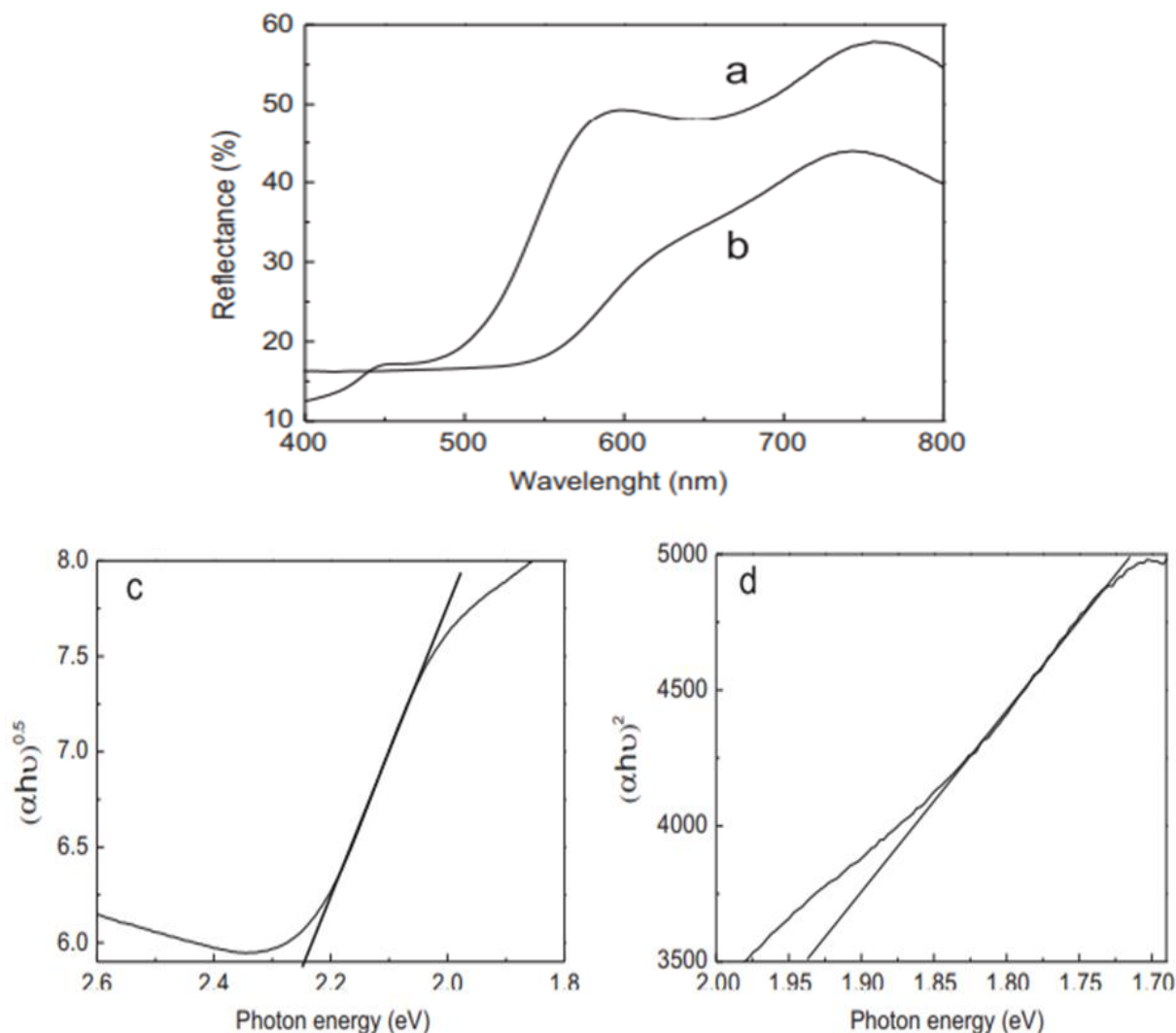


Figure 17 : Spectres de réflectance diffuse UV – visible des poudres α -FeOOH (a) et α -Fe₂O₃ (b), et la détermination des bandes interdites directes (c) et indirectes (d) de α -Fe₂O₃ nanoplaquettes.

Les figures 17a et b montrent la réflectance diffuse UV-visible spectres de poudre α -FeOOH et α -Fe₂O₃ respectivement. Les spectres des échantillons d'absorption de la goethite et de l'hématite sont similaires mais l'intensité d'absorption de l'hématite est supérieure à celle de la goethite. Les bandes d'absorbance UV-visibles sont situées à 550 nm et 495 nm pour l'hématite et la goethite, respectivement.

Les bandes interdites optiques correspondantes de α -Fe₂O₃ sont estimées à 2,24 et 1,93 eV [48].

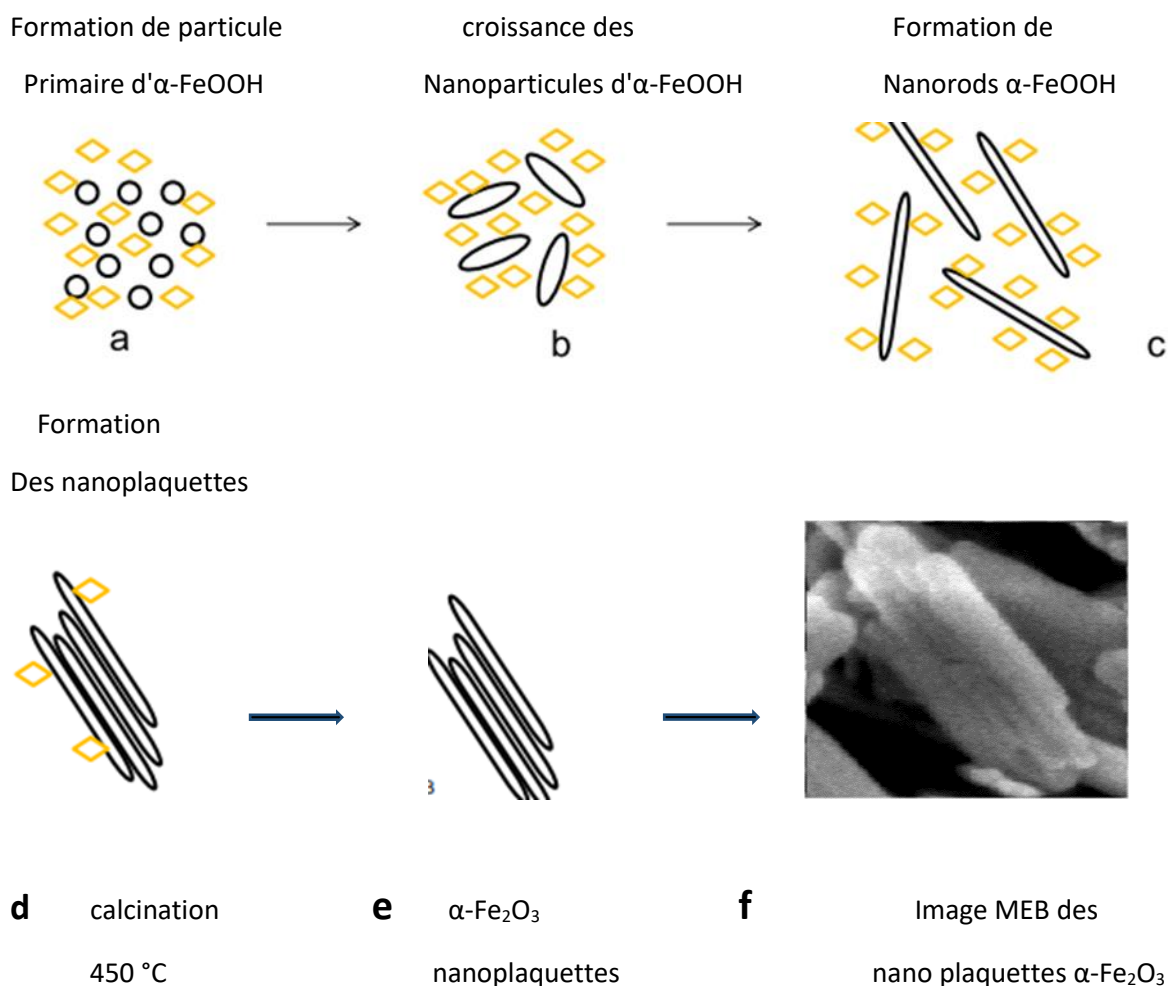
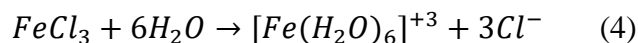


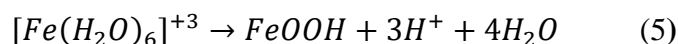
Figure 18 : Mécanisme de formation des nanoplaquettes d'hématite (a) - (f).

Les mécanismes de formation de l' α -FeOOH et de l' α -Fe₂O₃ sont illustré à la **Figure 18**.

En solution aqueuse, l'ion Fe³⁺ dissous peut former des complexes aqueux sous forme 6 Fe³⁺ :



Lors de l'ajout de NaOH, la précipitation d'un produit brun indique la formation des particules d'hydroxyde de fer (**Figure 18a**) par hydrolyse de complexes de fer :



Dans le processus hydrothermal initial, avec l'augmentation de la température, ces noyaux α -FeOOH s'agrègent pour générer 1D primaire nanostructure de goethite avec une

forme de potentiel de surface inférieure dirigée par des molécules d'urée (**Figure 18b**). Yue et al. [49] ont rapporté que les tensioactifs peuvent interagir par leurs charges positives sur les plans de surface (010), (100), et (110) des graines d'hydroxyde de fer mais la croissance est autorisée dans la direction z en raison de faibles interactions sur ces plans de cristal, ce qui conduirait à une croissance anisotrope.

La fixation orientée se poursuit, jusqu'à ce que l'alimentation des nanoparticules primaires α -FeOOH soit épuisée pour former des nanorods α -FeOOH (**Figure 18c**). Cependant, lorsque la température hydrothermale augmente à 200°C, l'urée commence à se décomposer partiellement et libère le Nanorods d' α -FeOOH qui s'attirent et s'agglomèrent où le surfactant a été décomposé (**Figure 18e**). Afin d'obtenir des nanoplaquettes α -Fe₂O₃, la transformation de la goéthite en hématisite a été effectuée par déshydratation et cristallisation de la goéthite par traitement thermique à 450°C pendant 4 h :

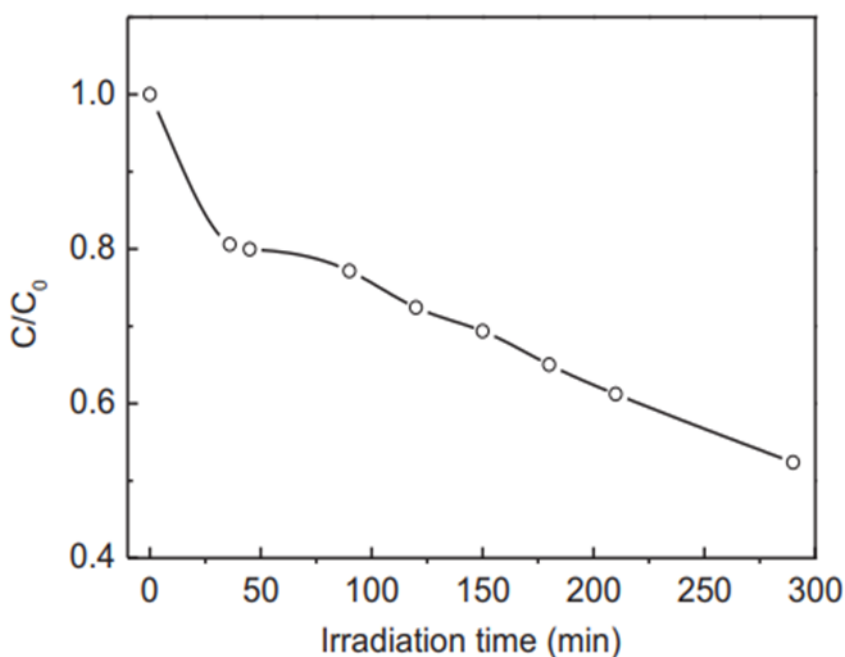
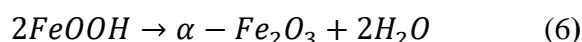


Figure 19 : Spectres de dégradation du MB sous irradiation solaire par les nanoplaquettes

α -Fe₂O₃ comme catalyseur.

La figure 19 montre le spectre de la vitesse de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps sous irradiation solaire. La concentration relative (C/C_0) de la solution de MB diminue progressivement avec une durée d'irradiation prolongée, ce qui indique l'efficacité de nanoplaquettes comme catalyseur pour la photodégradation du MB. En réalité, 47,62% de la solution de MB a été décomposée en 4,5 h. Une observation similaire a été rapportée par Pradhan et al. [50], qui montrent une dégradation solaire du méthylène bleu de 20% pour le Fe₂O₃ en vrac et de 39–48% pour l' α -Fe₂O₃ nanorods.

II-1-3 Conclusion

Les nanoplaquettes α -Fe₂O₃ monodispersées avec une largeur et une longueur de l'ordre de 100 et 300 nm respectivement ont été synthétisés par combinaison de processus hydrothermal et de traitement post-chauffage. La poudre préparée présente une surface allant jusqu'à 69 m²/g. Les Nanoplaquettes α -Fe₂O₃ présentent de bonne performance photocatalytique pour la dégradation de bleu de méthylène.

II-2-Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) avec des nanotubes α -Fe₂O₃ préparés par la méthode hydrothermale

II-2-1 Méthode de synthèse

Le chlorure ferrique hexahydraté (FeCl₃·6H₂O) et le dihydrogène phosphate de sodium (NaH₂PO₄) sont utilisés comme sel précurseur et réacteur précipitant, respectivement. Le processus de synthèse est décrit comme suit : Premièrement, 0,5 g de (FeCl₃·6H₂O) est dissous dans 50 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique pour former une solution de FeCl₃. De même, 0,012 g de la poudre de NaH₂PO₄ a été dissoute séparément dans 50 ml d'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique pour obtenir une solution de NaH₂PO₄.

Ensuite, les deux solutions sont mélangées (NaH_2PO_4 et FeCl_3) sous agitation pendant 30 min à température ambiante pour former une solution transparente. Après, le mélange homogène a été transféré dans une autoclave inoxydable (autoclave en Téflon de 100 ml) et chauffé à une température de 240°C pendant 24 h, 36 h, 48 h ou 60 h. Le précipité de couleur rouge a été recueilli par filtration, rincé à plusieurs fois à l'éthanol, et enfin séché à 80°C pendant 24 h à l'air. Le matériau synthétisé a été utilisé comme photocatalyseur pour la photodégradation du méthylène bleu [51].

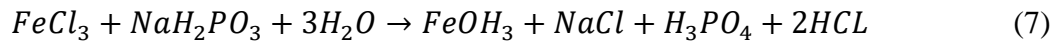
II-2-2 méthodes de caractérisation

La structure cristalline des échantillons obtenus était caractérisée par une analyse de diffraction des rayons X (DRX). La morphologie et la microstructure des échantillons ont été examinées par microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission. La composition élémentaire des échantillons synthétisés a été analysée par spectroscopie X. L'activité photocatalytique des échantillons d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenus a été étudiée par photodégradation du bleu de méthylène (MB) sous irradiation aux ultraviolets à température ambiante. La solution a été exposée aux UV lumière en utilisant une lampe au mercure comme source lumineuse.

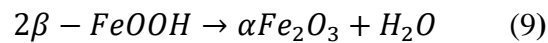
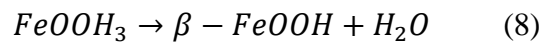
La concentration (C) du colorant traité a été déterminée en mesurant l'absorbance de la solution par la spectroscopie d'absorption UV –Vis dans la gamme de 400 nm à 800 nm et permettra de calculer l'efficacité de la dégradation. Le taux de dégradation pour la décomposition du MB (diminution de l'intensité d'absorption par rapport au temps d'irradiation) a été estimée en évaluant le changement d'absorbance dans les spectres UV-Vis [51].

II-2-3 Les résultats obtenus

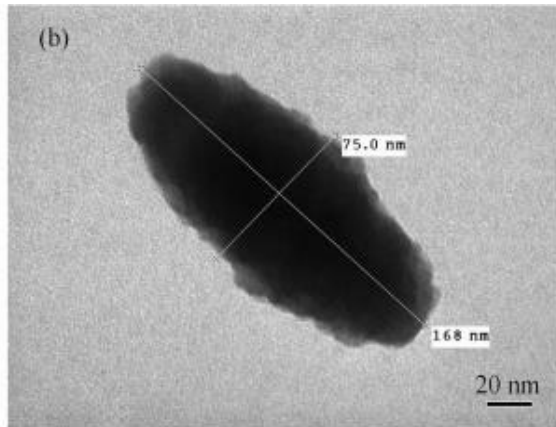
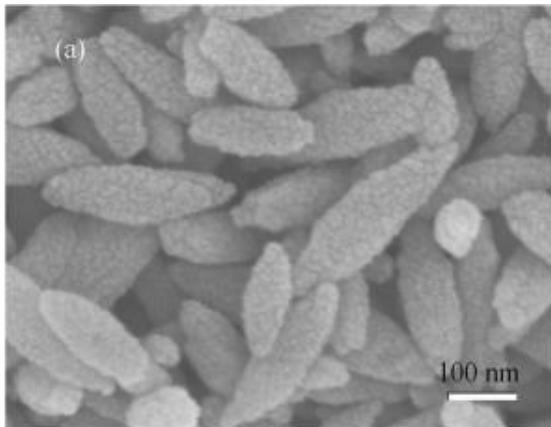
Lorsque NaH_2PO_4 a été ajouté dans une solution de FeCl_3 , Le précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se forme comme suit :



Au cours du processus hydrothermal, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ était transféré dans la phase intermédiaire FeOOH puis en Fe_2O_3 comme suit :



Cette synthèse se passe dans un autoclave, où la réaction de transformation de phase se passe sous la pression auto-générée. Le mécanisme proposé pour la formation des nanotubes est comme suit : Premièrement, les molécules d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristallisées pour former des nanoparticules, puis s'auto-assemblent en nanotubes.



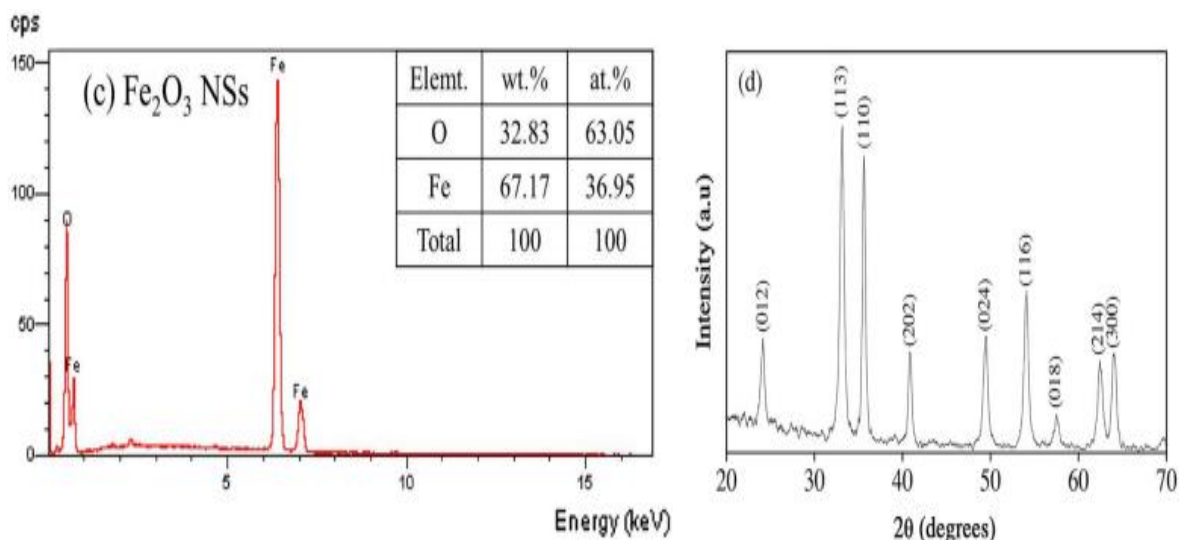


Figure 20 : FESEM (a), image MET (b), spectre EDS (c) et motif DRX (d) d'hématite en forme de fuseau préparée par traitement hydrothermique à 240° C pendant 48 h.

La figure 20(a–d) montre la caractérisation structurale d'oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtenu à température hydrothermale de 240°C pendant 48h. La figure 20a montre des particules en forme de fuseau relativement uniformes avec une distribution de taille étroite ; la plupart des tiges ont une longueur de 150 nm à 200 nm et environ 75 nm de diamètre. Ils ont une surface relative rugueuse et composée de nanoparticules plus petites environ 10 nm de taille. L'image MET (Figure 20b) indique qu'ils ont une structure d'un solide, en raison du manque de contraste entre le bord et le centre de la tige. La direction préférentielle de croissance de l'hématite du fuseau est [001], appelée l'axe de révolution. L'axe de la zone [211] constitue la principale raison de la structure en forme de tige [51]. Le spectre EDS typique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenu par traitement hydrothermal à 240°C pendant 48 h montre des pics bien définis pour le fer (Fe) et oxygène (O) correspondant aux compositions de l'oxyde de fer avec un rapport atomique de Fe à O de 1 : 1,7, en bon accord avec la stœchiométrie de Fe_2O_3 . De plus, aucun pic correspondant à d'autres éléments n'a été observé dans le spectre, ce qui confirme l'état très pur de l'hématite préparée.

La structure cristalline des nanotubes d' α - Fe_2O_3 obtenue par traitement pendant 48 h a été montrée par le motif DRX (**Figure 20d**). Les pics confirment que le produit est bien cristallisé et correspond au modèle standard de la phase d'hématite pure α - Fe_2O_3 (structure primitive rhomboédrique et groupe d'espace cellulaire R3c). Les constantes de réseau sont calculées approximativement $a = b = 0,50356$ nm, $c = 1,37489$ nm, $\alpha = \beta = 90$ et $\gamma = 120$.

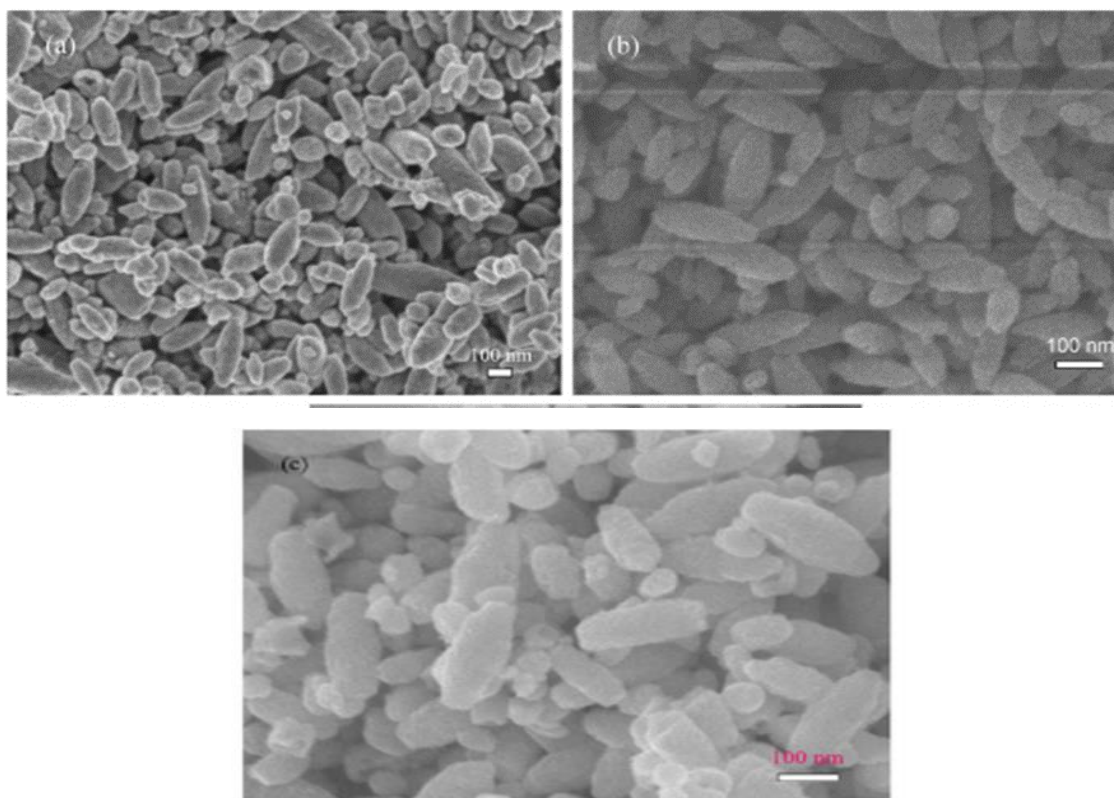
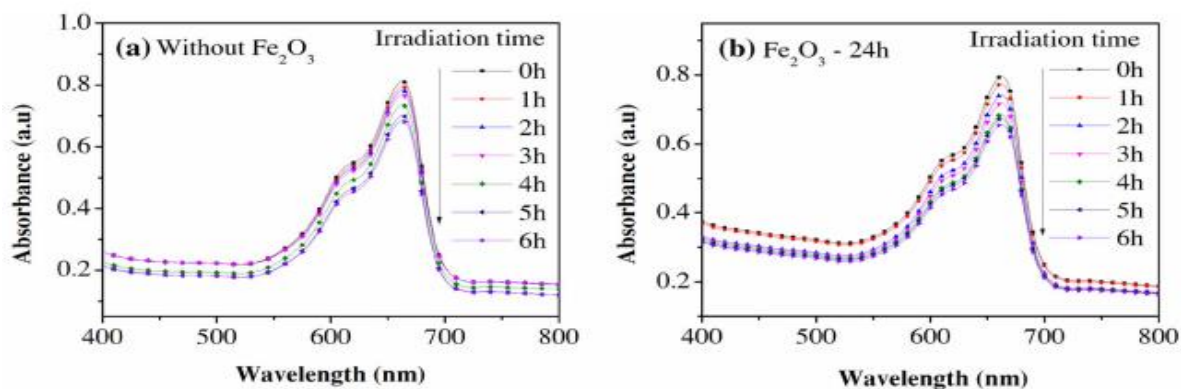


Figure 21 : Images FESEM α - Fe_2O_3 préparées par traitement hydrothermal à 240°C pendant 24 h (a), 36 h (b) et 60 h (c).

La **figure 21(a-c)** montre des images FESEM de produit α - Fe_2O_3 préparé par traitement hydrothermal à 240°C pour différentes durées de 24 h, 36 h et 60 h, respectivement. Les produits obtenus présentent une série de structures distinctes : nanotubes, nanoparticules amorphes et pseudosphères.

La variation du temps de réaction n'influe pas sur la morphologie mais a évidemment changé la distribution de taille des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Lorsque le temps de réaction était de 24 h, le produit initial est apparu sous forme de particules pseudo sphériques d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec un diamètre d'environ 50 nm à 75 nm (**Figure 21a**). Le temps de réaction a été prolongé à 36 h, des fuseaux se sont développés à partir de ces particules pseudosphériques, (**Figure 21b**). La longueur et la largeur de ces tiges étaient d'environ 100 nm à 150 nm et de 50 nm à 70 nm, respectivement. À 60 h, les fuseaux ont grossi et sont devenus non uniformes dans la structure (**Figure 21c**).

Pour examiner l'activité photocatalytique du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans la dégradation du MB, on effectue une expérience à blanc, c'est-à-dire sans addition d'un photocatalyseur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Aucune dégradation significative a été observée, même si l'échantillon a été exposé à une source de lumière UV (**Figure 22a**), révélant que MB est très stable en milieu aqueux sous lumière ultraviolette en absence d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Quand des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ étaient présentes dans la solution sous irradiation UV, l'intensité de l'absorbance principale de MB à 665 nm a diminué avec le temps, donc le catalyseur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pourrait effectivement dégrader la molécule de MB.



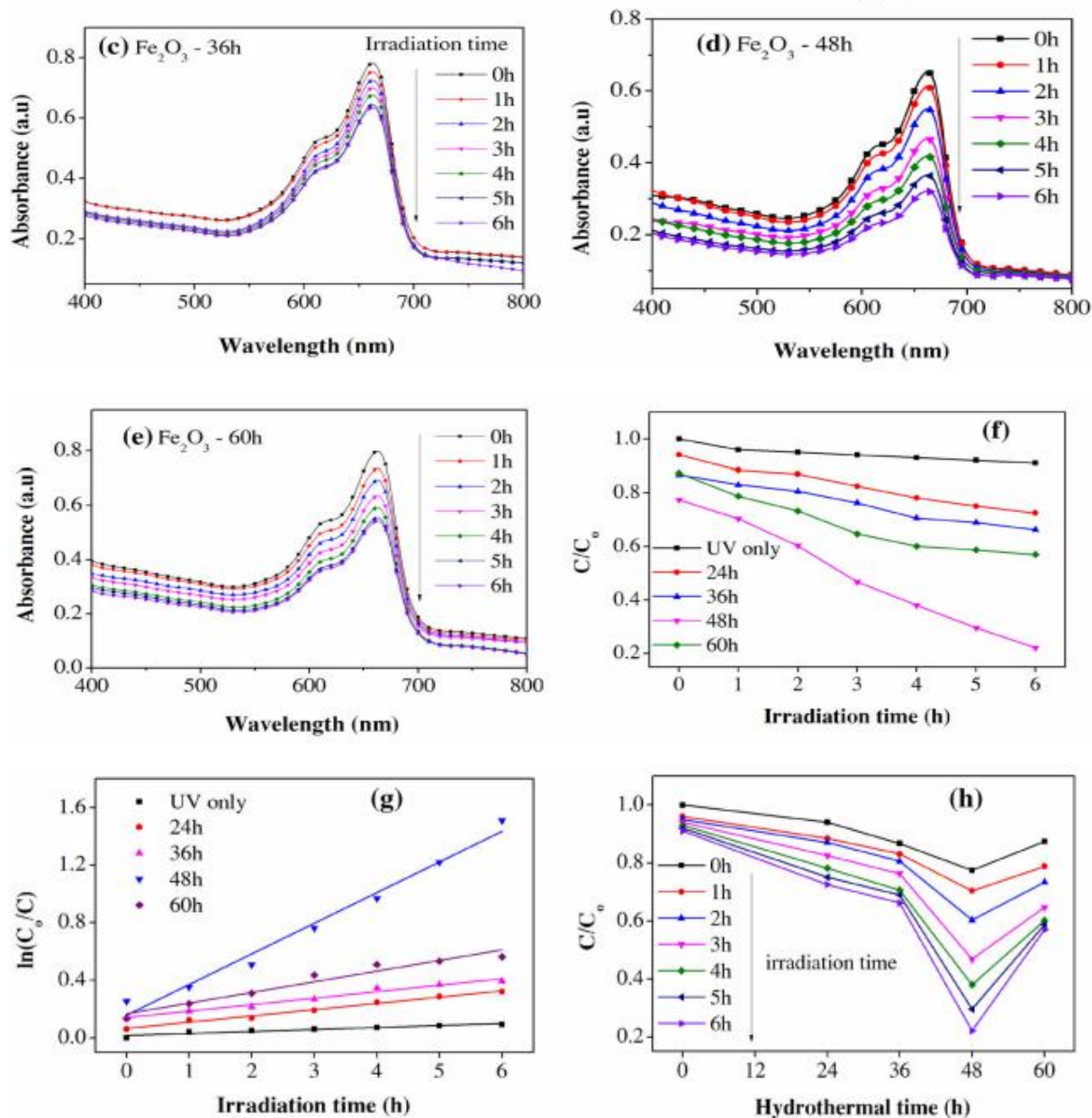


Figure 22 : Spectres d'absorption lors de la dégradation du colorant MB sans photocatalyseur (a) et avec des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparées par voie hydrothermale à 240°C pendant 24 h (b), 36 h (c), 48 h (d) et 60 h (e) comme photocatalyseur sous rayonnement ultraviolet (UV) ($\lambda=365\text{ nm}$) pour différents temps d'irradiation (0 h à 6 h) ; (f) la diminution de la concentration de MB en fonction du temps sans et avec $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparé par traitement hydrothermique pour différentes durées, (g) courbe cinétique entre (C/C_0) et le temps d'irradiation; (h) courbe entre (C/C_0) et temps hydrothermal à différents temps d'irradiation, où zéro temps hydrothermal signifie sans photocatalyseur.

La figure 22f montre la variation de concentration C/C_0 en fonction du temps pour la photodégradation du MB sans et en présence des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenus par traitement hydrothermal à différents temps. La capacité de dégradation maximale de MB pour l'échantillon sans catalyseur atteint seulement 9% après irradiation UV pendant 6 h. Cependant, la capacité de dégradation de MB atteint environ 27% après 6h lors de l'utilisation de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comme photocatalyseur synthétisé pendant 24h. Le temps d'irradiation et le temps hydrothermal sont des facteurs qui influencent sur l'activité photocatalytique du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. On constate que, parmi les quatre échantillons, les nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés pendant 48 h ont montré une activité photocatalytique intéressante ; l'efficacité de dégradation du MB pourrait atteindre environ 78% pour cet échantillon après 6h d'irradiation UV, tandis que l'efficacité des échantillons synthétisés pendant 36h et 60h est de 34% et 43%, respectivement. Il est raisonnable d'attribuer que cette bonne activité photocatalytique de l'échantillon d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisé pendant 48h à une surface spécifique élevée, bon cristallinité et morphologie uniforme.

La dégradation photocatalytique du MB suit le modèle cinétique suivant [52] :

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = Kt \quad (10)$$

Où k est la constante cinétique du premier ordre, C_0 est la concentration initiale de MB, et C est la concentration au temps d'irradiation t . La cinétique de la vitesse de réaction peut être calculée comme :

$$R = -\frac{dC}{dt} = \frac{k^{KT}}{1 + kc'} \quad (11)$$

Où K est la constante d'adsorption de MB sur le photocatalyseur. Lorsque la concentration de MB devient très faible,

$$\ln \left(C / C_0 \right) = k^{KT} = K_{abs} t \quad (12)$$

La figure 22g montre la dépendance de $\ln (C_0 / C)$ sur le temps d'irradiation de la solution MB dans les deux cas, c'est-à-dire absence et présence de catalyseur. On voit que le taux de dégradation du bromure de méthyle augmente avec l'augmentation du temps de traitement hydrothermal.

De plus, les résultats montrent que les nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ traités pendant 48h ont la plus grande capacité à minéraliser le colorant. La constante de vitesse de réaction K a été calculée selon l'équation (4).

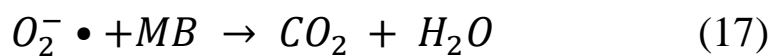
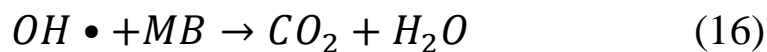
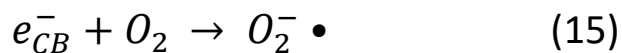
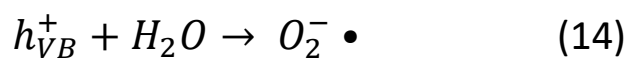
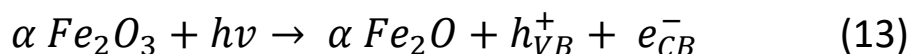
Les résultats obtenus montrent que les nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ traités pendant 48 h ont la constante de vitesse de réaction la plus élevée de 0.21 h^{-1} . Pour comparaison, les valeurs de la constante K correspondant aux nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ traités pendant 24 h, 36 h et 60 h étaient $0,04 \text{ h}^{-1}$, $0,04 \text{ h}^{-1}$, et $0,07 \text{ h}^{-1}$, respectivement.

L'amélioration de l'activité photocatalytique résulte d'une diminution du taux de recombinaison et d'un taux d'adsorption plus élevé en raison de traitement hydrothermal. La meilleure performance de l'échantillon Fe_2O_3 traité pendant 48 h peut être attribuée à sa structure hautement poreuse. La réaction photocatalytique n'implique qu'un processus de transfert de charge de surface [53]. Sous irradiation UV, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ absorbe l'énergie des photons pour former un trou-électron (Eq13), qui participent au processus de photo-oxydation à la surface du catalyseur. Les trous peuvent réagir avec de l'eau pour former le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) (Eq 14), qui devient la principale espèce active dans le système de dégradation [54]. Les électrons photogénérés peuvent être capturés par l'oxygène dissous dans la solution de colorant pour former des radicaux peroxyde ou des anions radicalaires superoxyde ($\text{O}^{2-\cdot}$), (Eq 15). ($\text{OH}\cdot$) et ($\text{O}^{2-\cdot}$) qui sont généralement des agents oxydants ayant

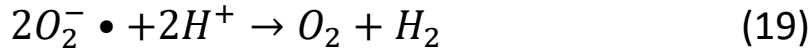
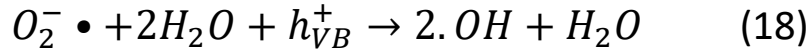
la capacité de fragmenter les molécules de colorant directement en réagissant avec MB pour former du CO_2 et H_2O comme produits de dégradation (Eq 16 et 17).

Tableau 4 : variation du rapport C/C_0 avec le temps d'irradiation UV pour différents échantillons d' α - Fe_2O_3 .

Temps (h)	UV seulement	24 h	36 h	48 h	60 h
1	1.00	0.94046	0.86729	0.77464	0.87403
2	0.96	0.88466	0.83082	0.70363	0.78796
3	0.95	0.87045	0.80599	0.60251	0.73311
4	0.94	0.82530	0.76300	0.46774	0.64661
5	0.93	0.78165	0.70608	0.38022	0.60116
6	0.92	0.75094	0.68941	0.29584	0.58711
7	0.91	0.72532	0.66248	0.22148	0.56997



O_2^- peut également réagir avec les trous photogénérés pour former des radicaux. OH actifs et peroxydes, ou réagissent avec l'ion hydrogène pour former peroxydes et libèrent de l'oxygène selon les équations suivantes [55] :



II-2-4 conclusion

Des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont synthétisés en utilisant une méthode hydrothermale simple à température de 240°C . Les nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ traités pendant 48 h ont l'activité photocatalytique la plus élevée et la meilleure dégradation par rapport aux autres échantillons $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (plus de 78% photodégradation du MB en 6h). L'analyse du mécanisme photocatalytique indique que les radicaux $OH\bullet$ jouent un rôle essentiel dans le système de photodégradation, et d'autres espèces actives d'oxygène également contribuent de manière importante à la dégradation MB. Les nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés par la méthode hydrothermale pourraient être utilisés comme photocatalyseur efficaces à grande échelle pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux usées et dans diverses applications environnementales. La performance photocatalytique pour la dégradation des colorants pourrait être améliorée par l'ajout de quantités de Cu [56], Eu [57], CuO [58], Ag, [59], Au, [60], ou Sn [61]. La recherche sur les dopants métalliques dans l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes pour obtenir des meilleures performances est actuellement en cours.

II-3-Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par les nanoparticules (α - Fe_2O_3) sous irradiation visible

II-3-1 Méthode de synthèse

Des nanoparticules d'hématite ont été synthétisées par précipitation. Dans cette synthèse, une solution aqueuse a été préparée en dissolvant 4,052 g de chlorure de fer (III) hexa hydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 100 ml d'eau distillée, puis 50 mL de NH_4OH [2M] ont été ajoutées goutte à goutte pour maintenir le pH à 11. La solution préparée a été chauffée à une température de 80°C sous agitation magnétique pendant 3 h. Les précipités qui en résultent ont été recueillis et centrifugés à 6000 rpm puis lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol plusieurs fois et enfin séchés à l'air à 80°C et calcinés à ($600, 700, 750, 800$ et 850°C) pendant 4 h [62].

II-3-2 Caractérisation des matériaux de l'hématite

Différentes techniques d'analyses sont utilisées pour caractériser les nanostructures de l'hématite à savoir ; DRX, MEB, MET, FT-IR et Raman,

II-3-3 Activité photocatalytique

L'efficacité photocatalytique a été estimée par la décomposition du colorant de bleu de méthylène (MB) en utilisant une méthodologie établie. Toutes les expériences ont été menées à température ambiante dans l'air. Dans chaque expérience, 0,1 g de photocatalyseur a été dissout dans 100 ml de solution MB (10 mg / L) pour obtenir la concentration du catalyseur à 1,0 g / L. Les expériences ont été réalisées dans un bécher éclairé avec une lampe au xénon sous pression (150 W). La lampe visible était localisée au-dessus du bécher contenant la solution qui a été agitée pendant 30 minutes avant l'irradiation pour atteindre l'équilibre d'adsorption / désorption. Ensuite 4 ml de la suspension ont été recueillis, puis centrifugés (6000 tr / min, 10 min) pour séparer les particules de photocatalyseur. La

concentration de MB a été évaluée par spectrophotomètre UV – Vis à $\lambda = 664$ nm. Une courbe basée sur la loi de Beer-Lambert a été établie par la relation de l'absorbance et la concentration.

II-3-4 Résultats obtenus

Analyse par diffraction des rayons X :

Les spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules d' α - Fe_2O_3 calcinés sont représentés sur **la figure 23**. Les motifs DRX correspondent aux données de diffraction standard N ° JCPDS : 33-0664 [63, 64]. Tous les pics observés peuvent être indexé en accord avec la structure rhomboédrique (hexagonale) de α - Fe_2O_3 (groupe spatial : R-3c), avec les constantes de réseau $a = 0,5034$ nm et $c = 1,375$ nm [65]. Les pics apparaissant à 2θ vont de $24,16^\circ$, $33,12^\circ$, $35,63^\circ$, $40,64^\circ$, $49,47^\circ$, $54,08^\circ$ et $57,42^\circ$ peuvent être attribués aux (012), (104), (110), (113), (024), (116) et (018) structures cristallines correspondant à des nanoparticules d' α - Fe_2O_3 pures.

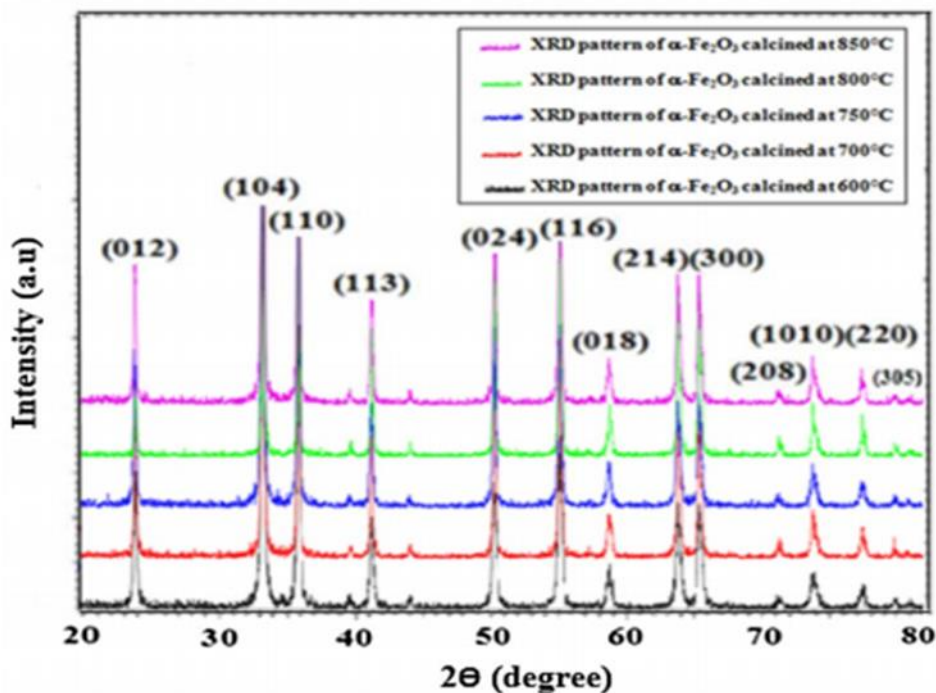


Figure 23 : Spectres DRX d'oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtenus avec méthode de précipitation utilisant différentes températures de calcination.

Les pics étroits indiquent que les produits d'hématite sont très cristallisés, impliquant que la haute pureté des particules d'hématite synthétisées est obtenue en utilisant cette méthode de synthèse. De plus, **la figure 23** indique qu'en augmentant la température de calcination, l'intensité du pic de diffraction (104) diminue progressivement et que sa largeur a diminué et ensuite la taille des particules augmente. L'approximation de taille des particules « D_{XRD} » est évaluée à l'aide de l'équation de Scherer citée déjà dans la partie bibliographique [66,67].

Où k est le facteur de forme (0,9), λ est la longueur d'onde (0,15418 nm, $\text{CuK}\alpha$), β est la largeur totale à la moitié du maximum (FWHM) et θ est l'angle de diffraction. Les tailles moyennes des particules associées aux données DRX variaient entre 18 et 37 nm.

On observe aussi que la taille des nanoparticules d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pures synthétisées par méthode de précipitation varient (**tableau 5**) lorsque la température de calcination est modifiée.

Tableau 5 : Tailles des particules des différents échantillons synthétisés.

Échantillons	Tailles des particules « D_{DRX} » (nm)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 600 ° C	18
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 700 ° C	21
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 750 ° C	28
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 800 ° C	33
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 850 ° C	37

Microscopie électronique à transmission (MET) :

La taille et la morphologie des nanoparticules sont déterminées par analyse des images MET. Les images MET de nanoparticules d' α -Fe₂O₃ obtenues par méthode de précipitation et calcinés à différentes températures pendant 4h sont illustré à **la Figure 24(a – e)**. Après le traitement thermique pendant 4h, Les particules α -Fe₂O₃ ont été trouvées dans la gamme de 19 à 37 nm. Il est clair que les nanoparticules d'hématite sont principalement présentées sous forme de granules avec de petites et grandes particules de forme sphérique et sont bien cristallisés. La taille des nanoparticules dépend largement de la température de calcination utilisée dans la synthèse d'hématite. Les tailles des nanoparticules ont été détaillées dans le tableau 3-2, qui montre que la taille des particules augmente avec la température de calcination (**Figure 24a – e**).

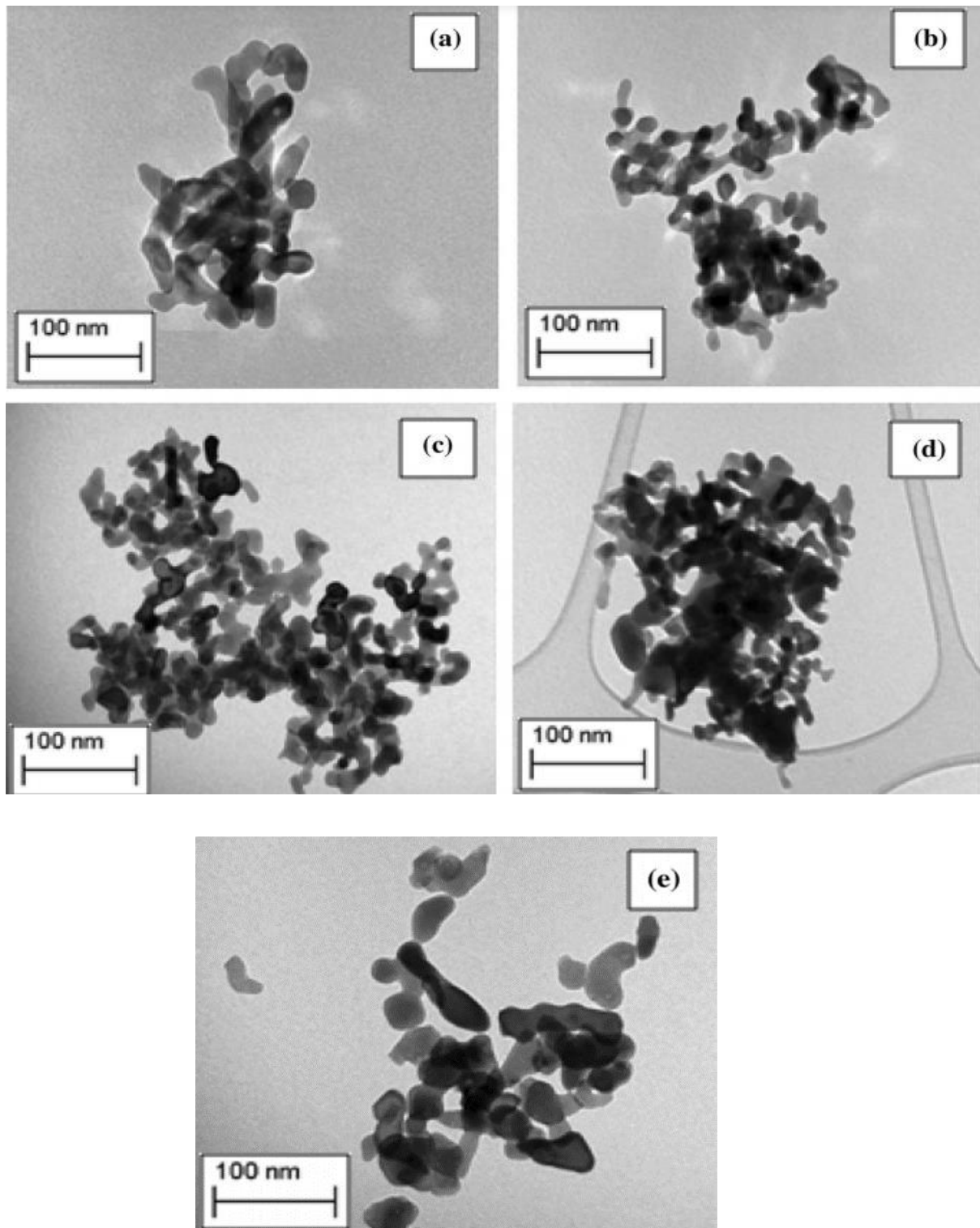


Figure 24 : Observation MET de α - Fe_2O_3 préparé avec différentes températures de calcination : à 600 ° C, b 700 ° C, c 750 ° C, d 800 ° C et e 850 ° C.

Tableau 6 : La taille moyenne des particules des échantillons mesurés par MET

Échantillons	Tailles des particules «MET» (nm)
α -Fe ₂ O ₃ calciné à 600 ° C	19
α -Fe ₂ O ₃ calciné à 700 ° C	22
α -Fe ₂ O ₃ calciné à 750 ° C	26
α -Fe ₂ O ₃ calciné à 800 ° C	34
α -Fe ₂ O ₃ calciné à 850 ° C	37

Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des échantillons préparés est analysée par MEB. Les tailles moyennes des nanoparticules synthétisés d'oxyde de fer sous les effets de diverses conditions de préparation sont représentées sur **la figure 25a – f**. Toutes les nanoparticules sont de forme sphérique. Pour l'effet de la température de calcination (**Figure 25a – f**), le diamètre moyen des particules de l'hématite augmente de 18 à 37 nm avec l'augmentation de la température de calcination de 600 à 850 ° C. Le spectre EDX de l'hématite (α -Fe₂O₃) a révélé la présence de fer (Fe) et d'oxygène (O) sur **la figure 25 f**.

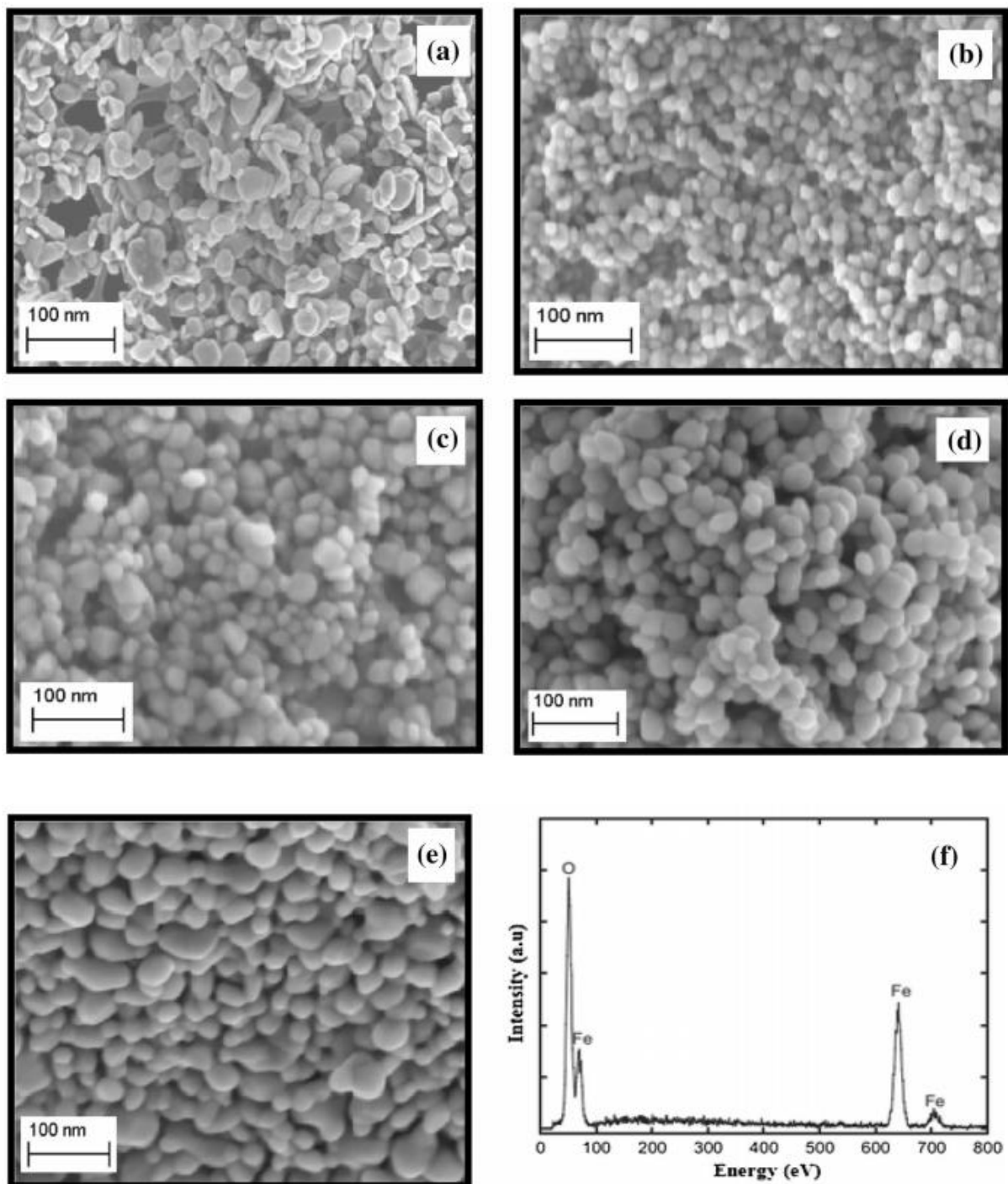


Figure 25 : Observation MEB de α -Fe₂O₃ préparé avec différentes températures de calcination : à 600 ° C, b 700 ° C, c 750 ° C, d 800 ° C, e 850 ° C et f Spectre EDX des nanoparticules α -Fe₂O₃.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :

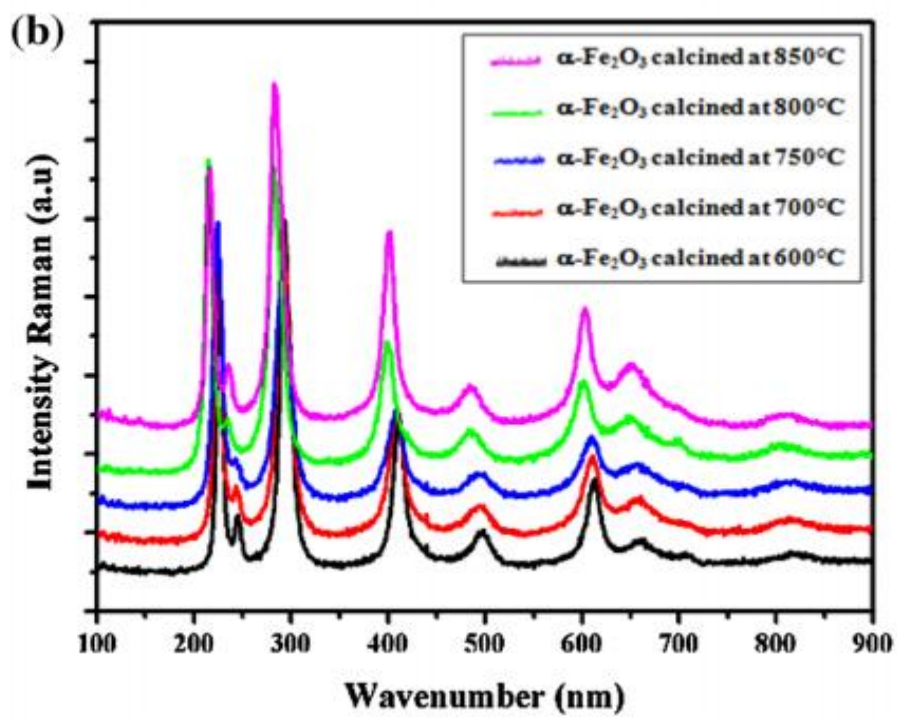
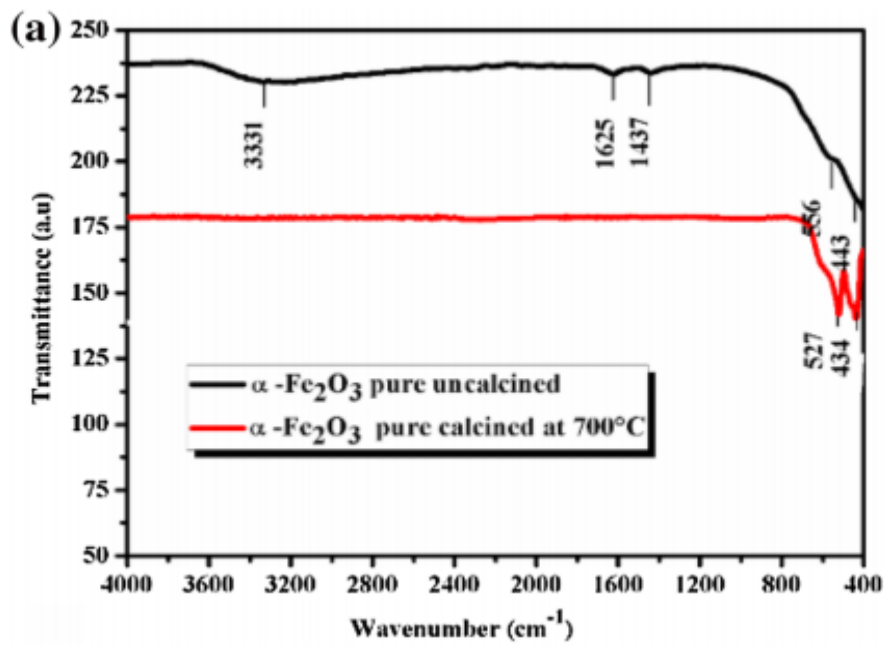
La figure 26a montre les spectres FT-IR d'hématite non calcinée et calcinée à 700 ° C synthétisée par méthode de précipitation.

Pour le produit hématite non calciné, les forts pics d'absorption à 556 et 443 cm^{-1} peuvent être attribués aux Vibrations de la bande Fe-O [68, 69]. L'absorption de la bande centrée à 3331 cm^{-1} et atteignant le sommet à 1625 cm^{-1} est affecté aux vibrations d'étirement et de flexion des groupes hydroxyle et / ou molécules d'eau [70], respectivement. Les résultats indiquent la présence non seulement d'une petite quantité d'eau absorbée à la surface du produit mais également des groupes hydroxyle sur la même surface que les produits ont été préparés dans la solution aqueuse. Il y a aussi un pic à 1437 cm^{-1} qui est affecté à la déformation du CH_3 .

Les études du spectre FT-IR de l'hématite pure calcinée à 700° C préparée par la méthode de précipitation montrent l'absence de toutes les bandes liées au groupe hydroxyle OH. Ainsi, toutes les espèces organiques ont été éliminées après calcination. Ensuite nous remarquons l'apparition de deux bandes à 527 et 434 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration Fe - O dans le réseau rhomboédrique de l'hématite [71].

Spectroscopie Raman :

La figure 26b représente les spectres Raman de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur synthétisé à différentes températures de calcination (600, 700, 750, 800 et 850 ° C). L'hématite pure appartient au groupe d'espace cristallin R-3c et sept lignes phonons sont devrait apparaître dans le spectre Raman, à savoir deux A_{1g} modes phonon et cinq modes phonons E_g [72]. Les sommets à 227.12 et 494.14 cm^{-1} sont associés au phonon A_{1g} tandis que les pics à 245,73, 292,74, 299,00, 409,90 et 609,40 cm^{-1} sont liés aux modes phonons E_g . Ces résultats prouvent que le produit calciné est $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Des résultats similaires ont été rapportés avec des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [72].



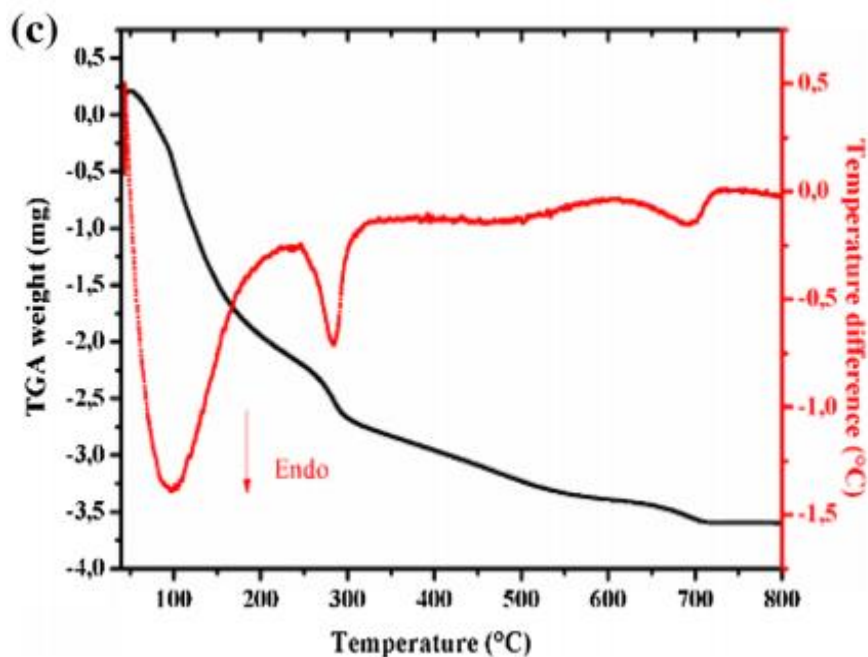


Figure 26 : a Spectre FT-IR de α - Fe_2O_3 pur non calciné et calciné à 700°C synthétisé par méthode de précipitation. b Spectres Raman pour hématite synthétisée avec différentes températures de calcination. c Analyses thermiques (TGA / DTA) pour l'hématite pure.

Le spectre Raman de l'hématite calcinée à 600°C est identique aux spectres Raman de α - Fe_2O_3 synthétisé avec l'autre température de calcination (700 , 750 , 800 et 850°C).

Etude thermique :

Les résultats associés à la formation et à la décomposition phase qui se produise lors du traitement thermique des échantillons synthétisés sont en bon accord avec l'analyse thermogravimétrique et les résultats de l'analyse thermique différentielle (TGA et DTA). Les analyses thermiques ont été effectuées à partir de la température ambiante à 700°C . TGA du composé préparé a été réalisée en chauffant les échantillons dans l'air à $10^\circ\text{C} / \text{min}$ en creuset en alumine. La (**figure 26c**) représente les analyses thermiques (TGA, DTA) pour l'hématite pure synthétisée par la méthode de précipitation .

pour α - Fe_2O_3 préparé par précipitation (**Figure 26c**), il existe trois étapes distinctes de perte de masse selon les gammes de température. La première étape se produit progressivement

entre 44 et 182°C. La perte de masse était de 5,56%, et cette perte est due à l'élimination de l'eau existant à la surface de α -Fe₂O₃. L'utilisation de DTA nous a permis de trouver un pic endothermique à 99,82°C, la deuxième étape correspond à une perte de masse de 3,04% entre 182–540 ° C, qui est due aux produits organiques combustibles présents dans notre échantillon préparé. ensuite, nous avons enregistré un pic endothermique à 186,28°C. La troisième étape est pour une perte mineure (1,38%) apparaitre entre 540 à 660°C, qui est dû à la phase de transition des composés synthétisés. Enfin, et grâce à l'utilisation de DTA nous avons trouvé un pic endothermique à 656,02°C, Après 660°C, la courbe devient parallèle à l'axe de température, ce qui indique la haute stabilité des nanoparticules α -Fe₂O₃. Il n'y a pas de signal associé aux processus thermiques des nanoparticules α -Fe₂O₃ dans la courbe TGA confirmant la cristallisation des nanoparticules α -Fe₂O₃.

Analyse UV – Vis :

Les spectres d'absorption dans la gamme UV-Vis de l'hématite synthétisés à différentes températures de calcination montrent que toutes les courbes d'absorption présentent une absorption intense dans la longueur d'onde de 500 à 700 nm (**Figure 27a**). Ce résultat est en accord avec les données d'autres études [73–74]. La bande interdite des nanoparticules d'hématite peut être déterminée par extrapolation d'absorption qui est donnée par l'équation suivante [75, 76]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (20)$$

où α est le coefficient d'absorption, A est constant, $h\nu$ est l'énergie de la lumière et n est une constante dépendant de la nature de la transition électronique [77]. L'hématite a une bande directe écart ($n = 2$) [78]. **La figure 27b** montre le graphe $(\alpha h\nu)^{*2}$ en fonction de $h\nu$. L'écart d'énergie peut être obtenu à partir de l'intersection de la partie d'arrêt d'absorption linéaire avec l'axe d'énergie. Quand $(\alpha h\nu)^{*2}$ égale à zéro, l'énergie du photon est, par exemple, la

bande interdite optique À partir des échantillons présentés sur le **tableau 7**. L'énergie de gap des échantillons synthétisés diminue avec l'augmentation de la température de calcination. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [79, 80].

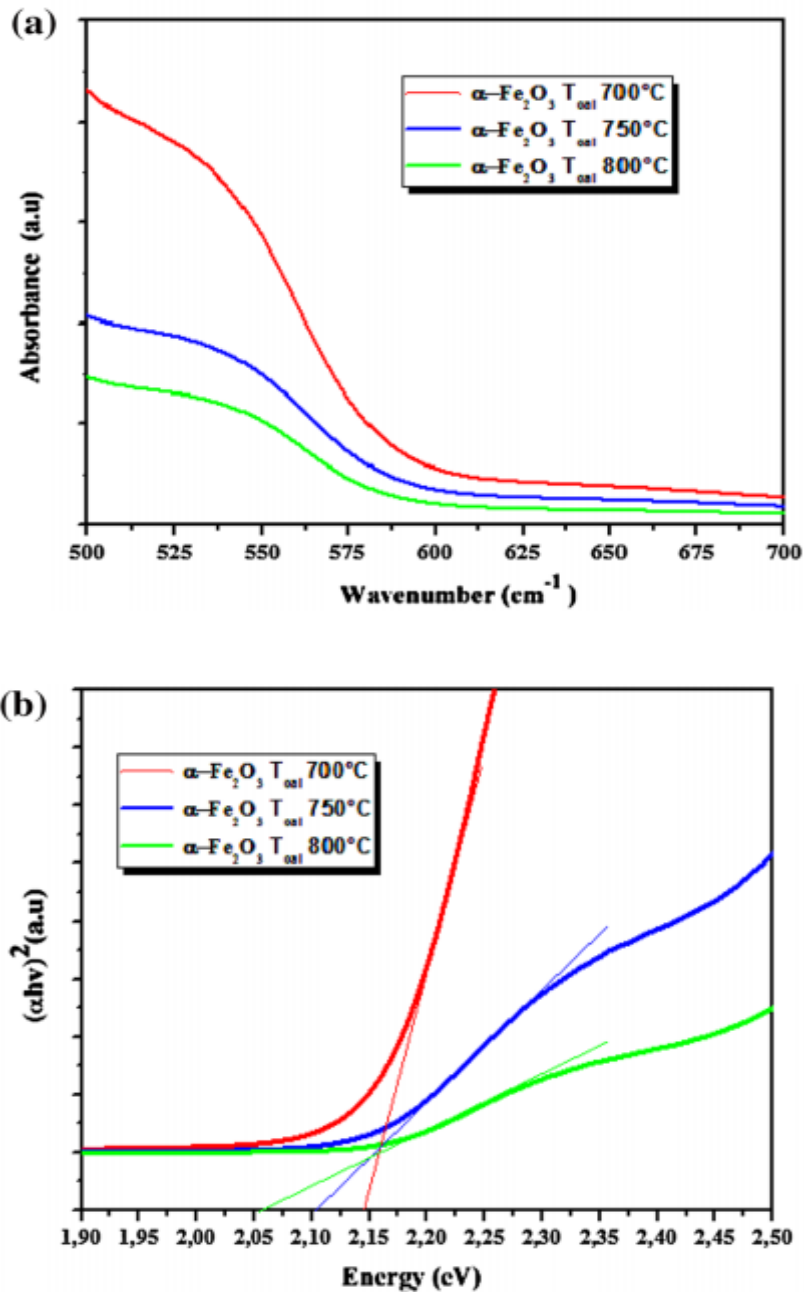


Figure 27 : (a) spectre UV – Vis DRS de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenu par la méthode de précipitation chimique avec différentes températures de calcination. (b) Graphe Tauc obtenu avec les spectres UV – Vis DRS de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ résultant de la méthode de précipitation chimique utilisant différentes températures de calcination.

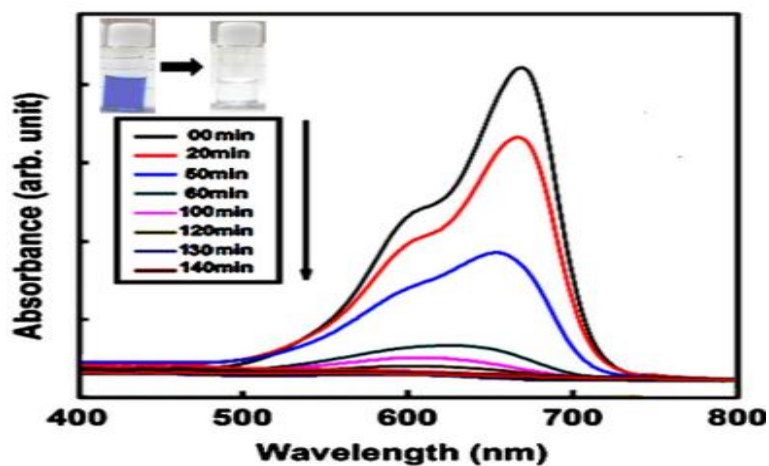
Tableau 7 :La bande interdite optique des échantillons

Échantillons	Energie de gap de la bande optique (eV)
α -Fe ₂ O ₃ calciné à 700 ° C	2.14
α -Fe ₂ O ₃ calciné à 750 ° C	2.10
α -Fe ₂ O ₃ calciné à 800 ° C	2.05

Activité photocatalytique :

La capacité de l'hématite (α -Fe₂O₃) calcinée à 700°C à dégrader le colorant a été évalué par la dégradation du MB sous irradiation à la lumière visible (**Figure 28**). L'intensité du pic d'absorption du MB à 664 nm est diminué avec le temps et est disparu complètement pendant 140 min. Le pourcentage de dégradation du colorant MB est calculé à partir de l'équation suivante:

$$\text{Pourcentage de dégradation} = (1 - C_t / C_0) \times 100$$

**Figure 28** :Spectres d'absorption UV – Vis en fonction du temps pour le colorant MB dans le présence d'hématite calcinée à 700°C.

où C_0 et C_t sur la Figure 29 représentent la concentration initiale après l'équilibre adsorption – désorption pendant 30 min et la concentration en temps réel de MB, respectivement.

La Figure 29a montré que le taux de décoloration du MB en utilisant les nanoparticules α -Fe₂O₃ calcinées à 700 ° C obtient 89%.

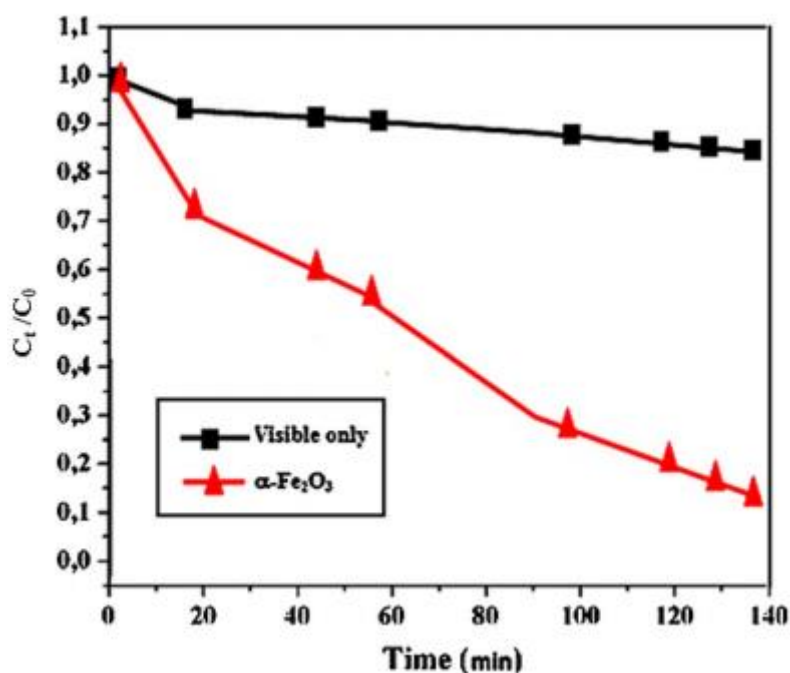


Figure 29 : Photodégradation du MB en présence de nanoparticules calcinées d' α -Fe₂O₃ à 700 ° C

Le mécanisme photocatalytique proposé pour l'oxyde de fer des nanoparticules (α -Fe₂O₃) sous lumière visible sont affichées sur la Figure 30. Sous illumination visible, les électrons dans le BV peuvent être excités vers BC de l'oxyde, avec la formation de la même quantité de trous dans le VB, conduisant à la formation d'une paire électron-trou. La migration de la charge générée par les supports vers la surface du catalyseur peut alors conduire à la réaction redox avec les matières organiques. Le potentiel oxydant élevé du trou (h^+) (BV) dans le catalyseur permet une oxydation directe de MB. D'autre part, la réaction d'électrons avec des molécules d'oxygène dissous donne des anions radicalaires superoxyde, O₂^{•-} ensuite

des radicaux hydroperoxyle $\text{HO}_2\cdot$ lors de la protonation réactive peuvent également être formés par la décomposition de l'eau.

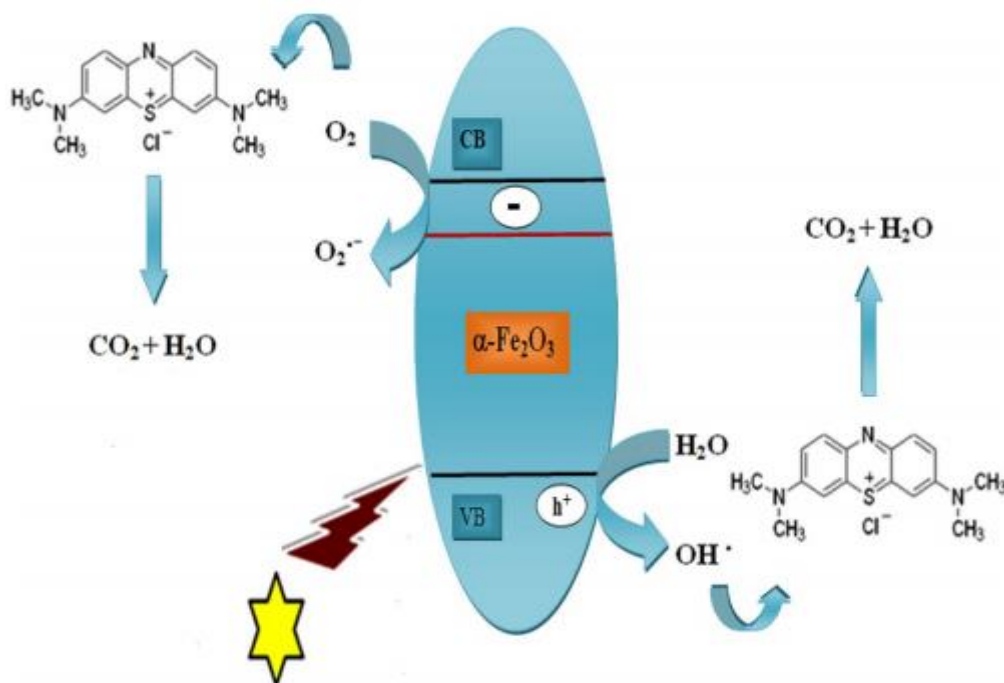
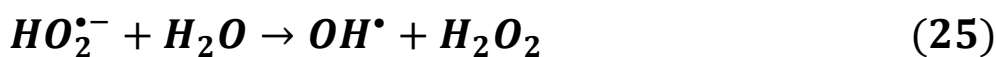
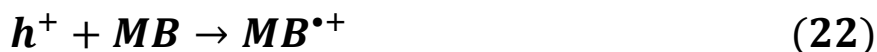
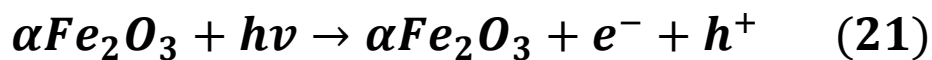


Figure 30 : le mécanisme photocatalytiques des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous la lumière visible.

La figure 31 présente la photodégradation de MB par $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 700°C suivant une loi de vitesse du premier ordre, $\ln(C_t/C_0)$, où C_0 est la concentration initiale de

méthylène bleu (mg / l). C_t est la concentration du colorant à divers temps d'intervalle (mg / l), t est le temps d'éclairage (min) et k est la constante de vitesse de réaction.

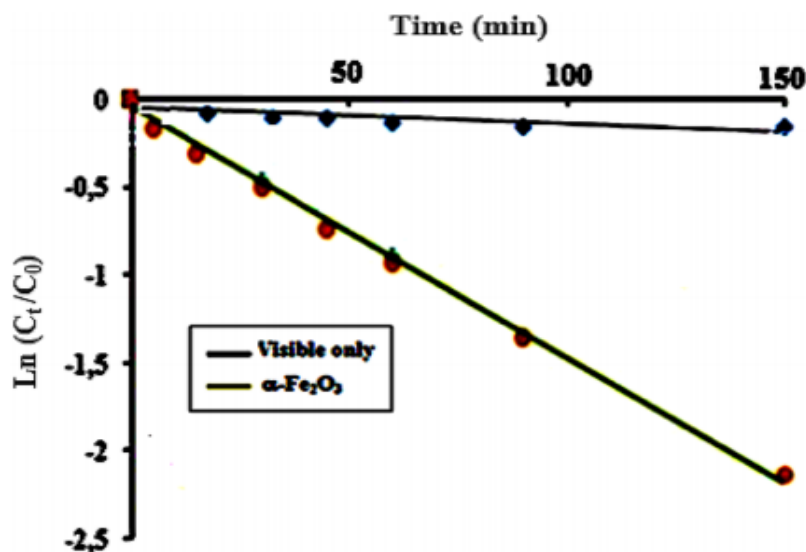


Figure 31 : La cinétique de la dégradation du colorant MB.

II-3 -5 Conclusion

Dans cette étude, des nanoparticules d'hématite sont préparés par la méthode de précipitation à différentes températures de calcination (600, 700, 750, 800 et 850°C). L'influence de la température de calcination utilisée dans la synthèse de nanoparticules d' α -Fe₂O₃ sur la taille, la morphologie et la bande interdite optique sont investiguées. La calcination à température de (700°C) donne la plus petite taille (21 nm) et la meilleure cristallinité des nanoparticules d'hématite, ainsi la plus grande bande interdite (2,14 eV). L'analyse de photodégradation a montré que les nanoparticules α -Fe₂O₃ donnent les meilleurs résultats comme photocatalyseur pendant la dégradation du MB sous irradiation à la lumière visible.

conclusion

Le contrôle de la morphologie des nanoparticules d'oxyde de fer a attiré l'attention des scientifiques au cours de ces dernières années afin d'améliorer ses performances et développer de nouvelles applications. Dans notre travail, on a étudié la synthèse des nano-objets d'oxyde de fer alpha par la méthode hydrothermale. Le choix de la méthode de synthèse, des constituants ainsi que la procédure de traitement nous ont permis d'obtenir de différentes morphologies de l'oxyde de fer alpha. L'analyse des mécanismes photocatalytiques ont indiqué que les radicaux OH• Jouent un rôle essentiel dans le système de photodégradation, et d'autres espèces actives d'oxygène également contribuent de manière importante à la dégradation MB. Les nanotubes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés par la méthode hydrothermale pourraient être utilisés comme photocatalyseur efficaces à grande échelle pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux usées et dans diverses applications environnementales.

References

- [1] L.A. Marusak, R. Messier, W.B. White, *J. Chem Solids*. 41 (1980) 981-984.
- [2] R.M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides", Ed. Wiley-Vch and Co. KGaA, pp. 3-527, 2003.
- [3] L. Pauling, S.B. Hendricks, "The crystal structures of hematite and corundum", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 47, no. 3, p. 781-790, 1925.
- [4] R.L. Blake, H. Re, T. Zoltai, L.W. Finger, "Refinement of the hematite structure", *Am. Mineral.*, vol. 51, no. 1-2, p. 123-129, 1966.
- [5] Z. Zhang, C. Boxall, G.H. Kelsall, "Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993.
- [6] A.A. Ismail, Synthesis and characterization of Y₂O₃/Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles by sol-gel method, *Environmental* 58 (2005) 115–121.
- [7] S. Boumaza, A. Boudjema, S. Omeiri, R. Bouarab, A. Bouguelia, M. Trari, "Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite α -Fe₂O₃: application to photocatalytic oxygen evolution", *Sol. Energy*, vol. 84, no. 4, p. 715-721, 2010.
- [8] W. tang, Y. Zhang, X. Chen, X. Zeng, Fe₂O₃/TiO₂ film electrodes prepared by the forced hydrolysis method and their photoelectrocatalytic performance, 15 April 2018, Pages 109-112.
- [9] BIGGERS J.V. Reactivity of zirconia in calcining of lead zirconated-lead titanate composition prepared from mixed oxides, *Ceramic Bulletin*, 1980, vol. 59 n°4, p 462-466.
- [10] Q.J. Sun, X.G. Lu, G.Y. Liang, "Controlled template-free hydrothermal synthesis of hematite nanoplatelets", *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 18, p, 2010.
- [11] M. Cao, T. Liu, S. Gao, G. Sun, X. Wu, C. Hu, Z.L. Wang, "Single-crystal dendritic micro-pines of magnetic α -Fe₂O₃: large-scale synthesis, formation mechanism, and properties", *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 27, p. 4197-4201, 2005.
- [12] Z. Pu, M. Cao, J. Yang, K. Huang, C. Hu, "Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhombhedra, nanorods and nanocubes", *Nanotechnology*, vol. 17, no. 3, p. 799-804, 2006.
- [13] S. Wang, Y. Min, S. Yu, "Synthesis and magnetic properties of uniform hematite nanocubes synthesis and magnetic properties of uniform hematite nanocubes", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 111, no. 9, p. 3551-3554, 2007.

- [14] M. Gotić, G. Dražić, S. Musić, “Hydrothermal synthesis of α -Fe₂O₃ nanorings with the help of divalent metal cations, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺”, J. Mol. Struct., vol. 993, no. 1-3, p. 167-176, 2011.
- [15] Y. Xu, S. Yang, G. Zhang, Y. Sun, D. Gao, Y. Sun, “Uniform hematite α -Fe₂O₃ nanoparticles: morphology, size-controlled hydrothermal synthesis and formation mechanism”, Mater. Lett., vol. 65, no. 12, p. 1911-1914, 2011.
- [16] X. Hu, J.C. Yu, “Continuous aspect-ratio tuning and fine shape control of monodisperse α -Fe₂O₃ nanocrystals by a programmed microwave-hydrothermal method”, Adv. Funct. Mater., vol. 18, no. 6, p. 880-887, 2008.
- [17] A.A. Abdelhakim, Synthèse des nanoparticules d’oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d’oxyde de fer alpha, 21 / 04 / 2015.
- [18] L. Songa, S Zhang b, *, Bin Chena, Jingjie Gea, Xicheng Jiaa a College of Environment and Chemical Engineering & Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, PR China b College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, PR China.
- [19] Y. C. Zhang, J. Y. Tang, X. Y. Hu. Journal of Alloys and Compounds 462 (2008) 24-28.
- [20] T. Hoang-Minh, T. L. Le, J. Kasbohm, R. Gieré. Applied Clay Science 48 (2010) 349.
- [21] S. HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de Lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [22]. R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« médias ») application à la conception d’un photoréacteur pilote. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [23] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, Journal of Applied Physics. 76 (1994) 2435.
- [24] M.A. Gondal, A. Hameed, H. Zain, C. Yamani, A. Suwaiyan, Applied Catalysis A: General. 268 (2004) 159–167.
- [25] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, H.R. Hovhannisyanyan, Heli Wang, John A. Turne, Solar Energy. 81 (2007) 1369.
- [26] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. Mcevoy and J. Nanopart, Res. 1 (1999) 439-458.
- [27] Huili Xia, Huisheng Zhuang, Tao Zhang, Dongchang Xiao, Mater. Lett. 62 (2008) 1126–1128.
- [28] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, « Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. », Spectrochimica Acta Part A, Vol 64 ,2006, 693–697.

- [29] J. Cenens, R. A. Schoonheydt, « Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. », *Clays and Clay Minerals* Vol 36, 1988, 214-224.
- [30] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, « The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. ». *Chem. Phys*, Vol 14, 2012, 8074–8082.
- [31] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbasa, « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. », 2006.
- [32] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, « Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. », *Chemical Engineering Journal*, Vol 162, 2010, 250–256.
- [33] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction ». *Journal of Hazardous Materials B*, Vol 84, 2001, 57–71.
- [34] N. Rosenberg, X. Rousselin, « Rhinite et asthme professionnels aux colorants Réactifs. ». *Documents pour le médecin de travail*, Vol 34, 1988, 111-114.
- [35] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. », A review; *Journal of Hazardous Materials*, Vol 177, 2010, 70–80.
- [36] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman, « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. », *Journal of Hazardous Materials*, Vol 164 ,2009, 53–60.
- [37]- H. E. MARR III, J. M. STEWART: The crystal structure of methylene blue. *Chemical Communications* (1971) 131.
- [38] Ali.N, Lakhdar. A, Elimination des polluants organiques sur la vermiculite modifiée. 27/06/2018, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.
- [39] L. MEFTAH, KH. SAHNOUN, S. SAKHRI, Exploitation des propriétés adsorbants de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux, 15/07/2019.
- [40] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu, « Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. », *Chemical Engineering Journal*, Vol 171, 2011, 1246- 1252.
- [41] L. TRUFFAULT, Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires, 08 décembre 2010.

- [42] A.A. Ayachi, H. Mechakrab, M. Silvanc, Smail. Boudjaadara, S. Achoura. Monodisperse α -Fe₂O₃ nanoplatelets: Synthesis and characterization, 41 (2015) 2228-2233.
- [43] X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z.L. Wang, S. Yang, Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of α -Fe₂O₃ nanobelts and nanowires, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 215–220.
- [44] P. Mäkie, G. Westin, P. Persson, L. Österlund, Adsorption of trimethylphosphate on maghemite, hematite, and goethite nanoparticles, J. Phys.Chem. A 115 (2011) 8948–8959.
- [45] A.M. Jubb, H.C. Allen, Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapordeposition, ACS Appl. Mater. Interfaces 2 (2010) 2804–2812.
- [46] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multi-molecular layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.
- [47] J. Torrent, V. Barrón, The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite, Clays Clay Miner. 51 (2003) 309–317.
- [48] J. Yue, X. Jiang, A. Yu, Molecular dynamics study on metal-deposited iron oxide nanostructures and their gas adsorption behavior, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 8145–8153.
- [49] G.K. Pradhan, K.M. Parida, Fabrication, Growth Mechanism, and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanorods, ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 317–323.
- [50] Photocatalytic Degradation of Methylene Blue (MB) over α -Fe₂O₃ Nanospindles Prepared by a Hydrothermal Route, 2019 The Minerals, Metals & Materials Society.
- [51] J. Lu, D. Chen, and X. Jiao, J. Colloid Interface Sci. 303, 437(2006).
- [52] Y. Huang, D. Ding, M. Zhu, W. Meng, Y. Huang, F. Geng, J. Li, J. Lin, C. Tang, Z. Lei, Z. Zhang, and C. Zhi, Sci. Technol. Adv. Mater. 16, 014801 (2015).
- [53] N. Prasad and B. Karthikeyan, Vacuum 146, 501 (2017).
- [54] C. Wang and L. Cao, J. Rare Earths 29, 727 (2011).
- [55] T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, and K. Sayama, Catal. Commun. 9, 1254 (2008)
- [56] S. Sun, X. Chang, L. Dong, Y. Zhang, Z. Li, and Y. Qiu, J. Solid State Chem. 184, 2190 (2011).
- [57] E. Thimsen, F. Le Formal, M. Graetzel, and S.C. Warren, Nano Lett. 11, 35 (2011).
- [58] L. Yichuan, W. Gongming, W. Damon, Z. Jin, and L. Yat, Nano Lett. 11, 2119 (2011).
- [59] J. Hua, J. Gengsheng, Mater. Lett. 63, 2725–2727 (2009)

- [60]. T. Almeida, M. Fay, Y.Q. Zhu, P.D. Brown, *J. Phys. Chem. C* 113,18689–18698 (2009)
- [61]. A.S. Teja, P.Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth* 55, 22–45 (2009).
- [62]. A. Lassoued, Photocatalytic degradation of methylene blue dye by iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles under visible irradiation, s10854-018-8819-4 (2018).
- [63]. A. Lassoued, M.S. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, *J.Mol. Struct.* 1141, 99–106 (2017)
- [64]. W. Ben Soltan, M.S. Lassoued, S. Ammar, T. Toupance, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* [65], 15826–15834 (2017)
- [66]. H. Liu, P. Li, B. Lu, Y. Wei, Y. Sun, *J. Solid State Chem.* 182,1767–1771 (2009)
- [67]. Z. Jing, S. Wu, *Mater. Lett.* 58, 3637–3640 (2004)
- [68]. E. Darezereshki, *Mater. Lett.* 65, 642–645 (2011)
- [69]. K.H. Wu, T.H. Ting, G.P. Wang, C.C. Yang, B.R. Mc, Garvey, *Mater. Res. Bull.* 40, 2080–2088 (2005)
- [70]. A. Lassoued, M.S. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, *J.Mol. Struct.* 1148, 276–281 (2017)
- [71]. D. Bersani, P. Lottici, A. Montenero, *J. Raman Spectrosc.* 30,355–360 (1999)
- [72]. Y.Y. Xu, D. Zhao, X.J. Zhang, W.T. Jin, P. Kashkarov, H. Zhang, *Physica E* 41, 806–811 (2009)
- [73]. S. Sivakumar, D. Anusuya, C.P. Khatiwada, J. Sivasubramanian, A. Venkatesan, P. Soundhirarajan, *Spectrochim. Acta* 128, 69–75 (2014)
- [74]. A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, *J. Res. Phys.* 7,3007–3015 (2017)
- [75]. A. Lassoued, M.S. Lassoued, B. Dkhil, S. Ammar, A. Gadri, *J. Physica E* 97, 328–334 (2018)
- [76]. W. Ben Soltan, S. Nasri, M.S. Lassoued, S. Ammar, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28, 6649–6656 (2017)
- [77]. R. Branek, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* 7, 40–48 (2008)
- [78]. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-HallInc., Englewood Cliff, 1971), pp 34–86
- [79]. K. Varunkumara, R. Hussaina, G. Hegdeb, A.S. Ethiraj, *Mater.Sci. Semicond. Process.* 66, 149–156 (2017)
- [80]. A. Amirjalari, S. Farjami, Shayesteh, *Superlattices Microstruct.*82, 507–524 (2015)