



N° Ordre...../F.S.E/ UAMOB/2026

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par

NOUI Marwa & MEFTI Imad Eddine

Thème

Elaboration et caractérisation de nanoparticules par voie Sol-Gel en présence et en absence d'un tensioactif et étude de leur activité photo catalytique dans la dégradation des colorants

Soutenue publiquement le : 14/06/2026

Devant le jury composé de :

Mr. R. KAOUA

Président

Univ. Bouira

Mr. L. BERRICHE

Promoteur

Univ. Bouira

Mr. S. HABI BENHARIZ

Co- promoteur

Univ. Bouira

Mme. N. BERKANE

Examinatrice

Univ. Bouira

Mme. S. IHADADENE

Examinatrice

Univ. Bouira

Année Universitaire (2025/2026)

Dédicace

Je dédie ce travail

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à mes très chers parents,
ceux à qui je ne pourrai jamais exprimer mon amour sincère, quels que soient les mots.

Merci pour votre présence constante, votre patience et votre confiance en moi.

Vous êtes ma source d'inspiration.

À mes frères et sœurs,

qui n'ont cessé de me conseiller, de m'encourager et de me soutenir tout au long de mon
parcours universitaire.

Que Dieu les protège et leur accorde tout le bonheur du monde.

À mes merveilleuses amies,

qui partagent avec moi les plus beaux moments et me font sentir le goût de la vie.

À tous les membres de ma famille.

Sans oublier mon binôme,

pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Merci à vous tous pour votre amour et votre soutien.

NOUI Marwa

Dédicace

Je dédie ce travail

À mes parents

Votre amour, vos sacrifices et votre soutien constant ont été pour moi une source de force et de motivation. Grâce à vous, j'ai appris la persévérance et la confiance en moi. Je vous exprime toute ma gratitude et mon profond respect.

À mes frères et sœurs,

Votre présence à mes côtés a toujours été un véritable soutien. Grâce à vos encouragements, j'ai pu surmonter de nombreuses difficultés. Merci d'avoir toujours été là pour moi.

À toute ma famille,

Merci pour votre soutien, vos encouragements et votre présence tout au long de ce parcours.

À mes amis,

Merci pour votre fidélité, votre écoute et tous les moments partagés qui ont rendu ce chemin plus agréable.

MEFTI Imad Eddine

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Allah, Qui nous a donné la force et la persévérance pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à notre encadrant **Mr. BERRICHE.L** et

Co-encadrant **Mr. HABI BENHARIZ.S** pour leur disponibilité, leur encadrement rigoureux et leurs précieux conseils.

Nous remercions également les membres du jury :

Mr.KAOUA.R, Maître de conférences à l'UAMOB d'avoir accepté de présider le jury.

Mme.BERKANE.N, Maître de conférences à l'UAMOB et **Mme.IHADDADENE.S**,
Maître de conférence à l'UAMOB d'avoir accepté d'examiner notre mémoire.

Nous souhaitons adresser un remerciement particulier aux techniciens/techniciennes de laboratoire pour leur aide technique, leur disponibilité et leur précieuse collaboration.

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à l'ensemble des professeurs du département de chimie pour des enseignement et leur accompagnement tout au long de notre parcours académique.

Merci à tous.

Résumé

Ce travail de mémoire est consacré à l'élaboration, la caractérisation et l'évaluation des performances photo catalytiques de nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO_2) synthétisées par la méthode sol-gel voie Pechini, en présence et en absence du tensioactif non ionique Tween 20, pour l'élimination du bleu de méthylène (BM), un colorant organique très utilisé dans les taxtil industriels.

La synthèse du matériau a été réalisée par la méthode sol-gel voie Pechini, une technique simple, économique et efficace permettant l'obtention d'une phase pure de CeO_2 à structure cubique de type fluorite, comme l'ont confirmé les analyses FTIR et DRX. L'ajout du Tween 20 a influencé significativement la cristallisation et l'homogénéité structurale des nanoparticules obtenues.

Les caractérisations structurales ont révélé une taille moyenne de cristallites de 18,33 nm et un paramètre de maille moyen de 5,4044 Å. Les analyses optiques par UV-Visible ont montré le caractère semi-conducteur du CeO_2 avec des valeurs de gap optique de 3,41 eV et 2,85 eV respectivement en présence et en absence du Tween 20.

Les essais de photo dégradation ont démontré l'activité photo catalytique du CeO_2 sous irradiation UV, atteignant un taux de dégradation de 61,14 % du bleu de méthylène après 180 minutes dans les conditions optimales ($[\text{BM}] = 10 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 9$; $m(\text{CeO}_2) = 50 \text{ mg}$; $V = 100 \text{ mL}$). L'étude cinétique a montré que le processus suit le modèle de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de $5,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,986$).

Les résultats obtenus confirment que les nanoparticules de CeO_2 synthétisées par la méthode sol-gel voie Pechini constituent un photo catalyseur prometteur pour le traitement des eaux contaminées par les polluants organiques.

Mots-clés : CeO_2 , Sol-gel voie Pechini, Tween 20, Photocatalyse, Bleu de méthylène, Semi-conducteur, Nanoparticules.

Abstract

This Master's thesis focuses on the synthesis, characterization, and evaluation of the photocatalytic performance of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles prepared by the sol-gel method via the Pechini route, in the presence and absence of the nonionic surfactant Tween 20, for the removal of methylene blue (MB), a widely used organic dye found in industrial wastewater.

The material was synthesized using the sol-gel Pechini method, a simple, cost-effective, and efficient technique that enabled the formation of pure CeO_2 with a cubic fluorite structure, as confirmed by FTIR and XRD analyses. The addition of Tween 20 significantly influenced the crystallization process and improved the structural homogeneity of the synthesized nanoparticles.

Structural characterization revealed an average crystallite size of 18.33 nm and an average lattice parameter of 5.4044 Å. UV-Visible optical analyses confirmed the semiconducting nature of CeO_2 , with optical band gap values of 3.41 eV and 2.85 eV for the samples synthesized with and without Tween 20, respectively.

Photodegradation experiments demonstrated the photocatalytic activity of CeO_2 under UV irradiation, achieving a degradation efficiency of 61.14% for methylene blue after 180 minutes under optimal conditions ($[\text{MB}] = 10 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 9$; $m(\text{CeO}_2) = 50 \text{ mg}$; $V = 100 \text{ mL}$). Kinetic studies showed that the degradation process follows a pseudo-first-order model with a rate constant of $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and a high correlation coefficient ($R^2 = 0.986$).

These results confirm that CeO_2 nanoparticles synthesized via the sol-gel Pechini method are promising photocatalysts for the treatment of wastewater contaminated with organic pollutants.

Keywords: CeO_2 , Sol-gel Pechini method, Tween 20, Photocatalysis, Methylene Blue, Semiconductor, Nanoparticles.

الملخص

تتناول هذه المذكرة تحضير وتوصيف وتقييم الأداء التحفيزي الضوئي لجسيمات أكسيد السيريوم النانوية (CeO_2) المحضرة بطريقة السول-جيل وفق مسار بيتشيني، في وجود وغياب المادة الخافضة للتوتر السطحي غير الأيونية Tween 20 ، بهدف إزالة صبغة أزرق الميثيلين (BM) ، وهي من الأصباغ العضوية الشائعة في المياه الصناعية الملوثة.

تم تحضير المادة باستعمال طريقة السول-جيل وفق مسار بيتشيني، وهي طريقة بسيطة واقتصادية وفعالة سمحت بالحصول على طور نقي من أكسيد السيريوم ذي بنية مكعبة من نوع الفلوريت، وهو ما أكدته تحاليل FTIR و DRX. كما أظهرت النتائج أن إضافة Tween 20 أثرت بشكل ملحوظ على عملية التبلور وساهمت في تحسين التجانس البنيوي للجسيمات النانوية المحضرة.

أظهرت نتائج التوصيف البنيوي أن متوسط حجم البلورات النانوية بلغ 18.33 نانومتر، بينما بلغ ثابت الشبكة البلورية 5.4044 أنغستروم. كما بينت تحاليل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible) الطبيعة شبه الموصلة لأكسيد السيريوم، مع قيم فجوة طاقوية قدرها 3.41 إلكترون فولت و 2.85 إلكترون فولت على التوالي في وجود وغياب Tween 20.

أثبتت اختبارات التحلل الضوئي فعالية أكسيد السيريوم كمحفز ضوئي تحت الأشعة فوق البنفسجية، حيث بلغت نسبة تحلل أزرق الميثيلين 61.14% بعد 180 دقيقة ضمن الظروف المثلى ($[\text{BM}] = 10$ ملغ/لتر، $\text{pH} = 9$ ، كتلة $\text{CeO}_2 = 50$ ملغ، الحجم = 100 مل). (كما أظهرت الدراسة الحركية أن التفاعل يتبع نموذج الرتبة الأولى الكاذبة بثابت سرعة قدره 5.6×10^{-3} دقيقة⁻¹ ومعامل ارتباط مرتفع ($R^2 = 0.986$)).

تؤكد النتائج المتحصل عليها أن جسيمات أكسيد السيريوم النانوية المحضرة بطريقة السول-جيل وفق مسار بيتشيني تمثل محفزاً ضوئياً واعداً لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات العضوية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد السيريوم (CeO_2) ، السول-جيل ، طريقة بيتشيني ، Tween 20 ، التحفيز الضوئي ، أزرق الميثيلين ، شبه موصل ، الجسيمات النانوية

Table des matières

Dédicace.....	I
Remerciement.....	II
Table des matières	IV
Liste des figures :	X
Liste des tableaux :	XII
Liste des abréviations	XIII
Liste des symboles.....	XIV
Introduction générale	1

CHAPITRE I: *Étude bibliographique*

I.1 : Introduction	4
I.2 : Généralités sur l'oxyde de Cérium CeO_2	4
I.2.1 : Structure cristallographique	4
I.2.2 : Dynamic redox : Couple $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ et lacunes d'oxygène	4
I.2.3 : Propriétés optiques : Absorption dans UV et gap optique.....	5
I.2.4 : Domaine d'application	5
I.2.5 : Photo dégradation catalytique de bleu de méthylène par CeO_2	5
I.3 : Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de cérium.....	6
I.3.1 : La méthode de sol-gel	6
I.3.2 : Étapes de déroulement de la méthode sol-gel	6
I.3.2.1 : Étape 1 : Hydrolyse	7
I.3.2.2 : Étape 2 : Condensation ou formation du sol	7
I.3.2.3 : Étape 3 : Gélification.....	7
I.3.2.4 : Étape 4 : Vieillissement et séchage	7
I.3.2.4.1 : Vieillissement	7
I.3.2.4.2 : Séchage.....	7
I.3.2.5 : Étape 5 : Calcination	8
I.4 : Méthode sol-gel voie de Pechini	8
I.4.1 : Etape1 : Complexation par l'acide citrique	8
I.4.2 : Etape 2 : réaction de poly estérification avec l'éthylène glycol.....	8
I.4.3 : Etape 3 : Formation de la résine et gélification.....	9
I.4.4 : Etape 4 : Calcination	9
I.5 : Avantages de la méthode sol-gel.....	9
I.6 : Paramètres influençant la synthèse de l'oxyde de cérium CeO_2	9

I.6.1 : Influence du pH	9
I.6.2 : Effet de la température	10
I.6.3 : Nature de précurseur.....	10
I.6.4 : Le nitrate de cérium.....	10
I.6.5 : Le citrate de cérium	11
I.7 : Rôle des tensioactifs dans la synthèse des nanoparticules	11
I.7.1 : Définition.....	11
I.7.2 : Action des tensioactifs.....	11
I.7.3 : Bleu de méthylène et photocatalyse hétérogène.....	12
I.7.4 : Choix de polluants organiques	12
I.7.5 : Structure chimique de Bleu de méthylène.....	12
I.7.6 : Propriétés physico-chimiques de Bleu de méthylène.....	13
I.7.7 : Toxicité de Bleu de méthylène	13

CHAPITRE II: Matériels et méthodes

II. Introduction.....	14
II.1 Préparation de nanoparticules de CeO ₂ par méthode sol-gel.....	14
II.1.1 : Produits chimiques	14
II.1.2 : Matériels.....	15
II.1.3 : Verrerie.....	15
II.2 : Synthèse de l'oxyde de CeO ₂ par la méthode de sol-gel	15
II.2.1 : Méthode de sol-gel voie Pechini en absence du tensioactif.....	15
II.2.2 : Méthode de sol-gel voie Pechini en présence du tensioactif.....	20
II.3 : Caractérisations.....	20
II.3.1 : Spectroscopie Infrarouge IR	20
II.3.2 : Diffraction des rayons X (DRX)	21
II.4 : Dégradation photocatalytique	22
II.4.1 : Spectroscopie UV-Visible	22
II.5 : Détermination de pH _{pzc} ou point de charge nulle	22
Etape 8 : Détermination du pH final (pH _f).....	24
Etape 9 : Calcul de la différence du pH (Δ pH)	25
Etape 10 : Détermination du pH _{pzc}	25
II.6 : Généralités sur le Bleu de méthylène	25
II.7 : Protocole expérimental de la photodégradation.....	25

CHAPITRE III: Résultats et discussion

III.1 : Introduction	31
III.2 : Caractérisation des nanoparticules synthétisées	31
III.2. 1 : Caractérisations par spectroscopie infrarouge (IR)	31
III.2.1. 1 : Oxyde de cérium obtenu en absence de Tween 20	31
III.2. 2. 2 : Oxyde de cérium obtenu en présence de Tween 20	32
III.2. 2 : Caractérisations par diffraction des rayons X (DRX).....	34
III.2.2. 1 : : Principe	34
III.2.2. 2 : Oxyde de cérium CeO ₂ synthétisé en présence de tensioactif (Tween 20) .	34
III.2.2. 3 : Oxyde de cérium CeO ₂ synthétisé en absence de tensioactif (Tween 20) ..	37
III.2.2. 4 : Comparaison entre les deux diffractogramme.....	38
III.2. 3 : Analyse et caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible	39
III.2.3. 1 : Spectres d'absorbance et transmittance CeO ₂ en absence de Tween 20	39
III.2.3. 2 : Spectres d'absorbance et transmittance CeO ₂ en présence de Tween 20....	41
III.2. 4 : Propriétés optique	42
III.2.4. 1 : Détermination de gap optique par la méthode de Tauc	42
III. 3 : Application photocatalytique.....	45
III.3. 1 : Détermination du pH _{PZC} pour l'oxyde de cérium en absence de Tween 20	46
III.3. 2 : photolyse.....	46
III.3. 3 : Détermination des concentrations et des taux de dégradation expérimentales (réelles) pour l'oxyde de cérium en absence de Tween 20	47
III.3.3. 1 : Courbe d'étalonnage	48
III.3.3. 2 : Détermination de la concentration expérimentale résiduelle C _{exp}	48
III.3.3. 3 : Détermination du taux de dégradation	49
III.3. 4 : Etude Cinétique de la photodégradation de BM.....	51
III.3.4. 1 : Photodégradation du premier ordre.....	51
III. 4 : Mécanisme de la photo-dégradation de colorant.....	56
Conclusion générale.....	57
Références.....	59

Liste des figures :

Figure I.1 : Structure moléculaire de Bleu de méthylène.....	13
Figure II.1 : Préparation de la solution de nitrate de cérium.....	16
Figure II.2 : Préparation de la solution d'acide citrique.....	17
Figure II.3 : (a) Mesure de la masse ; (b) Préparation du mélange.....	18
Figure II.4 : Étuve utilisée dans le procédé de séchage.....	18
Figure II.5 : Xérogel après séchage : (a) avant broyage ; (b) après broyage.....	18
Figure II.6 : Oxyde de cérium CeO ₂	19
Figure II.7 : Four calcination.....	19
Figure II.8 : Structure de Tween 20	20
Figure II.9 : Appareil de spectroscopie Infrarouge IR.....	21
Figure II.10 : Appareil DRX (Proto Manufacturing)	21
Figure II.11 : Appareil spectrophotomètre UV-Visible.....	22
Figure II.12 : Suspensions avant agitation : (a) basique ; (b) acide.....	23
Figure II.13 : Suspensions après agitation (24 h) : (a) basique ; (b) acide.....	24
Figure II.14 : pH-mètre utilisé pour la détermination du pH _{pzc}	24
Figure II.15 : La solution de bleu de méthylène.....	25
Figure. II.16 : concentrations des solutions d'étalonnage du Bleu de méthylène.....	28
Figure II.17 : dégradation de Bleu de méthylène.....	30
Figure III.1 : Spectre FT-IR de CeO ₂	31
Figure III.2 : Spectre FT-IR de CeO ₂	33
Figure III.3 : Diffractogramme de CeO ₂ en présence de Tween 20.....	35
Figure III.4 : Diffractogramme de CeO ₂ en absence de Tween 20.....	37
Figure III.5 : Spectre UV - visible d'absorbance de CeO ₂ en absence de Tween 20.....	39
Figure III.6 : Spectre UV- visible de transmittance de CeO ₂ en absence de Tween 20.....	40
Figure III.7 : Spectre UV - visible d 'absorbance de CeO ₂ en présence de Tween 20.....	41
Figure III.8 : Spectre UV -visible de transmittance de CeO ₂ en présence de Tween 20.....	42
Figure III.9 : Détermination de E _g optique de CeO ₂ en présence de Tween 20.....	43
Figure III.10 : Détermination de E _g optique de CeO ₂ en absence de Tween 20.....	44
Figure. III.11 : Diagramme PCZ de CeO ₂ synthétisé par méthode sol-gel, calciné à 500 C° pendant 4h.....	46
Figure III.12 : Effet de photolyse.....	47
Figure. III.13 : Courbe d'étalonnage.....	48

Figure. III.14 : Variation de la concentration expérimentale en fonction de temps.....	49
Figure III.15 : Variation du taux de dégradation expérimentale en fonction de temps.....	50
Figure III.16 : Variation de Ln C en fonction de temps.....	52
Figure III.17 : Variation de la concentration prédite en fonction de temps.....	55
Figure III.18 : Variation de taux de dégradation prédite en fonction de temp.....	56
Figure III.19 : Mécanisme de dégradation de BM par le CeO ₂	57

Liste des tableaux :

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.....	14
Tableau II.2 : Valeurs de pHi	23
Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène.....	25
Tableau II.4 : Préparation des solutions étalons.....	27
Tableau II.5 : Prélèvement des échantillons.....	30
Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques de CeO ₂	36
Tableau III.2 : Paramètres cristallographiques de CeO ₂ sans Tween 20.....	38
Tableau III.3 : Valeurs d'absorbance, concentrations et taux de dégradation en fonction de temps.....	49
Tableau III.4 : Résultats de l'étude cinétique.....	51
Tableau III.5. Grandeurs cinétiques.....	52
Tableau III.6 : Valeurs des concentrations et des taux de dégradation prédits.....	54

Liste des abréviations

- Abs : Absorbance
- BM : Bleu de méthylène
- CeO₂ : oxyde de cérium
- DRS : Spectroscopie de réflectance diffuse
- DRX : Diffraction des Rayons X
- EDS : Spectroscopie de Dispersion d'Énergie
- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- HCl : Acide chlorhydrique
- H₂O₂ : Eau oxygénée
- IR : Infrarouge
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- NH₄OH : Hydroxyde d'ammonium
- pH : Potentiel hydrogène
- pH_i : pH initial
- pH_f : pH final
- pH_{pzc} : Point de charge nulle
- SC : Semi-conducteur
- SCs : Semi-conducteurs
- tr : Tours
- UV : Ultraviolet
- UV-Vis : Ultraviolet-visible

AC : Acide citrique

EG : Éthylén glycol

Liste des symboles

- A : Absorbance
- Ce^{3+} : Ion cérium trivalent
- Ce^{4+} : Ion cérium tétravalent
- C_{exp} : Concentration expérimentale
- ΔpH : Différence de pH
- e^- : Électron
- E_g : Énergie de gap
- eV : Électron-volt
- g : Gramme
- h : Heure
- h^+ : Trou positif
- $h\nu$: Énergie du photon
- λ : Longueur d'onde
- λ_{max} : Longueur d'onde maximale d'absorption
- mg/L : Milligramme par litre
- min : Minute
- mol : Mole
- mol/L : Mole par litre
- nm : Nanomètre
- O_2 : Oxygène
- $\text{O}_2^{\bullet-}$: Radical superoxyde
- $\text{OH}^{\bullet}$: Radical hydroxyle
- θ : Angle de diffraction (thêta)
- $^{\circ}\text{C}$: Degré Celsius
- R% : Taux de dégradation
- rpm : Rotation par minute
- T : Température

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la science des nanomatériaux s'est imposée comme l'un des domaines les plus innovants, dynamiques et incontournables de la recherche scientifique moderne. Ce type de matériaux est caractérisés par une structure dont la dimension est comprise entre 1 et 100 nm [1]. Cette particularité leur confère des propriétés physico-chimiques entièrement différentes de celles observées à l'échelle macroscopique. Grâce à leurs propriétés optiques, électroniques, magnétiques, mécaniques et catalytiques exceptionnelles les nanomatériaux présentent un important potentiel amplificatif, dont notamment, la catalyse, l'électronique, la médecine, l'énergie, le traitement des polluants, et la protection de l'environnement [2–5].

Dans la littérature, un nombre intéressant des oxydes métalliques nanostructures tels que l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de fer (Fe₂O₃) et l'oxyde de cérium (CeO₂), font l'objet d'intérêt considérable et croissant. Ces nanoparticules sont généralement synthétisées par des procédés de synthèse simples, efficaces et économiques [6]. De plus, ces matériaux présentent une grande stabilité thermique et chimique, ainsi qu'une faible toxicité [7].

Parmi ces matériaux, figurent les nanostructures d'oxyde de cérium, appelées également la cérine (CeO₂), qui occupent une place particulièrement intéressante en raison de ses propriétés redox exceptionnelles, attribuées à la présence simultanée des états d'oxydation Ce³⁺ et Ce⁴⁺ au sein de sa structure fluorite cubique [8].

Par ailleurs, et d'un point de vue de synthèse, il est important de préciser que le contrôle des propriétés des nanoparticules de CeO₂ dépend fortement des voies de préparation suivies. De ce fait, et parmi les différents procédés de synthèse, figure la méthode sol-gel voie Pechini, reconnue par sa simplicité, de son excellente homogénéité chimique et de son bon contrôle de la stœchiométrie et de la taille des particules [9, 10]. Le principe de cette méthode repose sur la complexation des cations métalliques par l'acide citrique, suivie d'une polymérisation avec l'éthylène glycol, puis d'une étape de calcination finale [11].

En outre, et comme il est largement rapporté dans la littérature, dans la méthode de synthèse par sol-gel, les tensioactifs non ioniques, tels que le tritonx-100, le Pluronic P123,

Introduction générale

le Tween 20 et le Tween 80, ainsi que certains tensioactifs cationiques, jouent un rôle d'agents structurants en contrôlant la nucléation et la croissance des cristallites [12, 13].

Néanmoins, le développement de domaine industriel a causé une pollution croissante des ressources hydriques par divers polluants non ionique, notamment les colorants synthétiques[14]. Ces derniers, largement rejetés par plusieurs industries, présentent une forte persistance, une toxicité potentielle et une grande résistance aux traitements biologiques conventionnels, perturbant ainsi les écosystèmes aquatiques [15].

Parmi ces polluants, le bleu de méthylène (BM), colorant cationique est l'un des colorants les plus utilisés dans l'industrie textile et est fréquemment utilisé comme molécule modèle pour évaluer l'efficacité des procédés de photodégradation [16].

Dans ce contexte, le développement de procédés de dépollution efficaces et durables s'avère plus nécessaire. Pour toutes ces raisons, la photocatalyse hétérogène s'est imposée comme l'une des technologies de traitement les plus prometteuses des eaux contaminées par des polluants organiques persistants [17].

C'est dans ce double contexte scientifique et environnemental que s'inscrit le présent travail de mémoire de fin d'étude. L'objectif principal de cette démarche est la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO_2) par la méthode sol-gel selon la voie Pechini, en présence et en absence de Tween 20 comme tensioactif non ionique, afin d'étudier l'effet de cet agent structurant sur les propriétés des matériaux élaborés.

Les nanoparticules ainsi obtenues ont ensuite été caractérisées à l'aide des techniques d'analyse usuelles, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).

Dans la suite, les performances photocatalytique des nanostructures synthétisées ont été également évaluées vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse sous irradiation lumineuse.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres comme illustré ci-dessous :

Une **introduction générale** donnant un aperçu général sur la présente étude.

Introduction générale

Le **premier chapitre** présente une revue bibliographique consacrée à l'étude des différentes propriétés de l'oxyde de cérium CeO_2 , les méthodes de synthèse, ainsi que les principes de la photocatalyse hétérogène.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la présentation des protocoles expérimentaux de synthèse, y compris les produits chimiques et le matériel utilisés, ainsi que les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre.

Le **troisième chapitre** présente et discute les résultats de caractérisation structurale, microstructurale et optique des matériaux élaborés, ainsi que l'évaluation des performances photocatalytique des nanoparticules synthétisées pour la dégradation du bleu de méthylène.

Enfin, cette étude est sanctionnée par une **conclusion générale** résumant les principaux résultats obtenus ainsi que des perspectives pour de futurs travaux de recherche.

CHAPITRE I

Étude bibliographique

I.1 : Introduction

L'oxyde de cérium, appelé également cérine CeO_2 , est un oxyde métallique appartenant à la famille des cériums, largement étudié en chimie des matériaux en raison de sa stabilité structurale et thermique ainsi que ses différents domaines d'application [1, 2]. Dans cette partie, nous nous sommes intéressées par la présentation d'une revue bibliographique relative aux travaux sur la synthèse et les propriétés nanoparticules à base d'oxyde de cérium. Une attention particulière est portée à l'influence des tensioactifs sur la morphologie des nanostructures obtenues. Les mécanismes et les performances de la photocatalyse hétérogène pour la dégradation du bleu de méthylène ont été également étudiés.

I.2 : Généralités sur l'oxyde de Cérium CeO_2

I.2.1 : Structure cristallographique

De nombreuses études récentes et profondes confirment que l'oxyde de cérium se cristallise selon une structure de type fluorite (CaF_2), caractérisée par le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225) et le système cristallin cubique à faces centrées (CFC) [18–20]. De ce fait, il est important de souligner qu'à température ambiante, le paramètre de maille est couramment rapporté autour de $5,411\text{\AA}$, avec un volume de maille de $V = 158m,53\text{ \AA}^3$ [21]. Il est également important de noter que dans cette structure, les cations Ce^{4+} occupent les sites des atomes de calcium (positions 4a : (0,0,0)), coordonnés à huit anions O^{2-} formant un cube parfait, tandis que les anions O^{2-} sont situés aux sites tétraédriques (8c : (1/4,1/4,1/4)) [19, 22].

I.2.2 : Dynamic redox : Couple $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ et lacunes d'oxygène

La dynamique redox de l'oxyde de cérium (CeO_2) a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [1, 2, 7]. Ceux-ci montrent que l'une des propriétés les plus importantes de ce matériau réside dans la réversibilité de l'équilibre redox entre les états d'oxydation Ce^{3+} et Ce^{4+} avec création des lacunes d'oxygène. Ces lacunes, confèrent à CeO_2 une capacité de stockage d'oxygène (OSC) exceptionnelle et essentielle en catalyse hétérogène [23].

I.2.3 : Propriétés optiques : Absorption dans UV et gap optique

Les nanoparticules d'oxyde de Cérium CeO_2 se distinguent par des propriétés optiques remarquables, notamment une absorption intense dans l'ultraviolet. D'après les travaux de Sayyed et al[24], qui ont étudié une photoanode à base de nanoparticules de CeO_2 , les résultats obtenus montrent une absorption UV intense, avec un pic situé aux alentours de 350 nm, suivie d'une diminution significative de l'absorption dans le spectre visible. Par ailleurs, il est essentiel de noter que l'oxyde de Cérium est un semi-conducteur dont la valeur du gap optique de CeO_2 est généralement déterminée par la méthode du tracé de Tauc [25]. Dans plusieurs études, la valeur du gap optique rapportée dans la littérature est autour de 3,19 eV pour la forme massive [26, 27]. D'autre part, les valeurs de gap optique sont légèrement supérieures dans le cas des nanoparticules en raison de l'effet de confinement quantique[28].

I.2.4 : Domaine d'application

Les propriétés physico-chimiques exceptionnelles de l'oxyde de cérium (CeO_2), notamment son état d'oxydation $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, la stabilité thermique et chimique, ainsi que la capacité de stockage et de libération d'oxygène, lui confèrent une aptitude remarquable pour des applications dans les domaines de la photo dégradation catalytique [28], de la biomédecine [3, 4], des piles à combustible[29] et des revêtements antibactériens [30].

I.2.5 : Photo dégradation catalytique de bleu de méthylène par CeO_2

En raison de sa haute capacité de stockage d'oxygène et grâce à son pouvoir de générer des espèces oxygénées hautement réactives sous irradiation, l'oxyde de cérium CeO_2 s'impose comme un matériau photo catalytique performant pour la dégradation du bleu de méthylène, un polluant organique en milieux aqueux. Il convient également de noter qu'un nombre important de travaux scientifiques récents reflètent une évolution croissante pour la synthèse de nanoparticules à propriétés photo catalytique à base d'oxyde de cérium par différentes méthodes, destinées à la dépollution de polluants organiques dont notamment le bleu de méthylène.

Des lors, et d'un point de vue environnemental, Ali et al [31] ont réalisé une synthèse verte de nanoparticules de CeO_2 en utilisant un extrait de *Spirulina platensis*. Les

nanoparticules obtenues montrent une efficacité photo catalytique accrue pour la dégradation du Bleu de méthylène (MB) sous UV avec un rendement $R = 86,2-88,8 \%$. Par ailleurs, Yadav et al[32]. Ont rapporté une méthode de synthèse hydrothermale simple permettant d'élaborer des nanoparticules de CeO_2 . Les résultats obtenus ont démontré que ces nanoparticules présentent une activité photo catalytique remarquable, atteignant un taux de dégradation du bleu de méthylène de 74,04 % sous irradiation solaire après seulement 30 minutes d'exposition.

D'autre part, et dans le cadre de l'étude du potentiel de dégradation photo catalytique des composites ternaires à base d'oxyde de cérium, Zeyneb et al[33] ont synthétisé un composite ternaire CeO_2 -NPs-G-PAM par polymérisation. Le composite élaboré a démontré une excellente activité photocatalytique vis-à-vis du bleu de méthylène sous irradiation UV-A. Dans des conditions optimales de $\text{pH} = 12$, un taux de dégradation de 90 % a été atteint après seulement 90 minutes d'irradiation.

En somme, une simple comparaison de ces études permet de conclure que les performances photo catalytiques de l'oxyde de Cérium sont fortement conditionnées par la méthode de synthèse suivie, qui influe directement sur la taille des cristallites, la surface spécifique et la morphologie des nanostructures obtenue.

I.3 : Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de cérium

I.3.1 : La méthode de sol-gel

Parmi les méthodes de synthèse des nanoparticules, la méthode de sol-gel occupe une place importante. Elle est basée sur une approche de synthèse chimique douce en solution à partir d'un précurseur moléculaire(alkoxyde métallique ou sel métallique) et a été développée par Brinker et Scherer [34]. Ensuite, Livage et ses collaborateurs ont proposé les mécanismes réactionnels conventionnels de synthèse [35, 36]. Notons que le terme **sol** signifie une suspension colloïdale stable de particules dans un liquide, tandis que le terme **gel** est attribué à un réseau tridimensionnel rigide qui emprisonne le liquide dans ses pores [37].

I.3.2 : Étapes de déroulement de la méthode sol-gel

Le protocole de la méthode sol-gel se déroule en plusieurs étapes successives comme illustré ci-dessous.

I.3.2.1 : Étape 1 : Hydrolyse

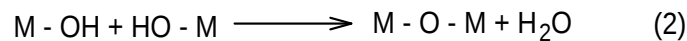
Comme le montre la réaction 1 ci-dessous, dans cette étape le précurseur métallique réagit avec l'eau pour former des groupements hydroxyles M–OH et libération des molécules d'alcool ROH[36].



M : Metal = (Ce, Si, Ti ...), OR = Groupement alkoxyle , ROH = Alcool libéré

I.3.2.2 : Étape 2 : Condensation ou formation du sol

La condensation conduit progressivement à la formation du réseau sol par élimination des molécules d'eau comme le montre la réaction 2 ci-dessous [38].



I.3.2.3 : Étape 3 : Gélification

La gélification correspond à la transformation progressive du sol en un réseau de gel, par l'augmentation de la viscosité [34].

I.3.2.4 : Étape 4 : Vieillissement et séchage

I.3.2.4.1 : Vieillissement

Après l'étape de gélification, le gel obtenu est laissé vieillir pendant un temps au cours de quel le processus de condensation du réseau M–O–M se continue, augmentant ainsi sa rigidité et son homogénéité. Après, le réseau se contracte et libère une partie du solvant emprisonné dans ses pores [37].

I.3.2.4.2 : Séchage

Le séchage consiste à éliminer le solvant résiduel. Si le séchage est réalisé à l'air libre, le produit obtenu est un **xérogel**. Le séchage sous conditions supercritiques permet d'obtenir un **ayrogel** [37].

I.3.2.5 : Étape 5 : Calcination

La calcination constitue une étape cruciale de la technique de sol-gel, dans laquelle le xérogel est chauffé généralement à une température comprise entre 300 et 700 °C, afin de le transformer en un oxyde métallique du réseau M-O-M. Ceci s'interprète comme un traitement thermique qui s'accompagne par l'élimination des solvants résiduels, des molécules d'eau, ainsi que la décomposition substances organiques et inorganiques restantes. Finalement, la calcination permet également de contribuer à l'ajustement de la taille des cristallites et de surface spécifique [39].

I.4 : Méthode sol-gel voie de Pechini

Parmi les voies de synthèses dérivées de la méthode sol-gel, la voie de Pechini, appelée également méthode de citrate-gel ou méthode des précurseurs polymériques, a été proposée en 1967 par Maggio Pechini [40]. Le principe de cette méthode est basée sur le pouvoir de certains acides carboxyliques, en particulier l'acide citrique (agent chélatant), à réagir avec les cations métalliques pour former des complexes stables en solution aqueuse. La deuxième étape de processus est une réaction de poly estérification avec un alcool poly hydroxylé tel que l'éthylène glycol, permettant la formation d'une résine polymère homogène, qui garantit une distribution uniforme des ions métalliques dans les molécules obtenues [41]. Les étapes de déroulement de cette voie de synthèse sont décrites ci-dessous.

I.4.1 : Etape1 : Complexation par l'acide citrique

La première étape consiste à dissoudre le précurseur dans une solution d'acide citrique avec un rapport molaire AC/Ce généralement compris entre 1 et 4. L'acide citrique agit comme un agent chélatant et conduit à la formation des complexes de type Ce-citrate et ceci par la réaction entre les ions de cérium Ce^{3+} ou Ce^{4+} avec les groupements carboxylate - COO^- . [42] Ce procédé permet d'éviter toute forme de précipitation et assure une répartition homogène des ions de cérium dans la solution [43].

I.4.2 : Etape 2 : réaction de poly estérification avec l'éthylène glycol

La réaction d'estérification est déclenchée sous chauffage modérée (60-90 °C) entre les groupements carboxylates de l'acide citrique et les fonctions hydroxyles de l'éthylène glycol, lors de l'ajout de ce dernier dans la solution contenant les complexes Ce-citrate. Avec un rapport molaire EG/AC compris entre 1 et 4. Il se forme un polyester au sein duquel les ions de cérium sont piégés [43].

I.4.3 : Etape 3 : Formation de la résine et gélification

La poursuite du chauffage du polyester à une température comprise entre 90 et 120 °C permet l'évaporation progressive du solvant, jusqu'à formation d'une résine puis d'un gel [44].

I.4.4 : Etape 4 : Calcination

Dans la méthode de Pechini, la calcination se fait selon deux processus [42].

- Une première calcination où pyrolyse de gel à basse température comprise entre (200-400 °C) permet de décomposer et éliminer les résidus de la matière organique tel que le carbone.
- Une seconde calcination à une température relativement élevée comprise entre (400 et 700 °C) conduit à la cristallisation de l'oxyde métalliques.

I.5 : Avantages de la méthode sol-gel

La préparation des nanoparticules d'oxyde métalliques est en particulier l'oxyde de cérium CeO₂, par la méthode sol-gel représente l'une des méthodes de synthèse les plus avantageuses. Ceci en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son faible coût et de sa grande flexibilité. Grâce à la méso porosité engendrée lors de la décomposition thermique, cette méthode permet d'obtenir une surface spécifique élevée entre 80 et 220 m²/g [45]. D'un point de vue de la taille des nanoparticules obtenues, elle donne la possibilité d'un contrôle précis des dimensions allant de 4 à 20 nm [46, 47]. Par ailleurs, l'utilisation des nanoparticules de CeO₂ issues de la méthode sol-gel comme catalyseur pour la dégradation du bleu de méthylène, pouvant atteindre un taux de dégradation de plus de 90% [48].

I.6 : Paramètres influençant la synthèse de l'oxyde de cérium CeO₂

I.6.1 : Influence du pH

Le pH se considère parmi les paramètres les plus influençant lors de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de Cérium CeO_2 . Dans la littérature, Yasir et al [49] ont montré à travers leur étude relative à l'effet de pH lors de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cérium, que la variation de celui-ci entre 7 à 11 a un affecte significativement sur la surface

I.6.2 : Effet de la température

La température est considérée comme le paramètre le plus influent sur la taille des cristallites, la surface spécifique ainsi que les propriétés optiques des nanoparticules d'oxyde de cérium préparées par la technique de sol-gel. A titre d'exemple, citons les travaux de Kumar, R et al [50], relatifs a la synthèse de CeO_2 par la méthodes de sol-gel à différentes températures de calcination 400, 600 et 700°C. Les résultats obtenus indiquent que la taille des cristallites, la densité de dislocations et la microdéformation augmentent avec la température. Par ailleurs, et de point de vu photocatalytique, Ramos et al [51].ont démontré l'efficacité des nanoparticules de CeO_2 , synthétisées à une température de calcination modérée de 400 °C, dans la dégradation photocatalytique du phénol, avec un rendement dépassant 60 %.

I.6.3 : Nature de précurseur

Dans le protocole de synthèse des nanoparticules d'oxyde de cérium, le choix du précurseur représente l'étape cruciale et déterminante influençant fortement les propriétés des matériaux obtenus. De ce fait, il est important de signaler que dans la littérature, il existe deux types de précurseurs de cérium, le citrate et le nitrate de cérium.

I.6.4 : Le nitrate de cérium

Selon plusieurs travaux [2, 3, 52, 53], le nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ est le précurseur le plus couramment utilisé. Ce dernier présente une pureté très élevée, et comme il est un sel inorganique, il est très soluble dans l'eau, a des températures relativement modérées donne directement le l'oxyde de cérium CeO_2 , sans résidus carbonés. D'un point de vue des tailles des cristallites obtenues, il permet d'obtenir des dimensions comprises entre 10 et 30 nm. Parmi les paramètres de son choix, figure la reproductibilité et le faible coût.

I.6.5 : Le citrate de cérium

Dans la littérature , de nombreux travaux mentionnent le citrate de cérium comme précurseur pour la synthèse de CeO_2 [54–56]. Du point de vue structural, le citrate de cérium $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ est un complexe organo- métallique, dont la solubilité dans l'eau est relativement modérée. Parmi ses avantages, il fournit non seulement le cérium, mais également joue le rôle d'agent réducteur, ce qui permet le contrôle de la morphologie des particules obtenus, avec une taille des cristallites entre 5-15 nm.

I.7 : Rôle des tensioactifs dans la synthèse des nanoparticules

I.7.1 : Définition

Les tensioactifs, ou agents de surface (surfactants) constituent une classe de composés amphiphiles dont la structure est caractérisée par la présence de deux parties différentes , l'une hydrophile ou polaire, et l'autre hydrophobe ou apolaire [57]. Ces composés ont la tendance à s'adsorber préférentiellement aux interfaces en modifiant ainsi l'énergie de surface du système. Notons que ces molécules se caractérisent par un paramètre très important appelé la concentration micellaire critique (CMC) [58, 59]. Par ailleurs, il est important de se rappeler que les tensioactifs sont classés en quatre grandes familles, les tensioactifs cationiques, les anioniques, les non ioniques et les amphotères [59].

I.7.2 : Action des tensioactifs

D'un point du vue mécanisme, la synthèse des nanoparticules est gouvernée par deux processus en concurrence, la nucléation et la croissance [60]. La nucléation correspond à la formation des premiers noyaux cristallins, tandis que la croissance reflète l'introduction d'espèces solubles au sein de ces noyaux. À ce stade, les tensioactifs peuvent agir sélectivement, soit pour contrôler la taille, la morphologie ou la cristallinité des nanoparticules [12].

S'il s'agit d'un tensioactif non-ionique comme le Tween 20, les interactions Tween 20 avec les ions Ce^{3+} ou Ce^{4+} conduisent à la formation des complexes Ce-Tween. Ces complexes ralentissent la vitesse d'hydrolyse et de condensation des ions de cérium, ce qui

permet un meilleur contrôle de la cinétique de gélification [61]. D'autre part, ils jouent le rôle de Template (agents structurants) autour desquels le réseau de cérium se forme de manière organisée [61].

Au cours de l'étape de calcination, et en absence de tensioactifs, les noyaux de CeO₂ formés ont tendance à se rapprocher et à fusionner entre eux, conduisant à la formation de cristallites de grande taille, généralement comprises entre 20 et 30 nm [62]. En présence de tensioactif, les micelles de Tween 20 formées s'intercalent et créent une barrière organique, empêchant les noyaux de cérium formés de se rapprocher et ne peut pas fusionner massivement avec ses voisins. Ce mécanisme permet ainsi d'obtenir des cristallites plus petites, généralement comprises entre 5 à 12 nm [63]. Par ailleurs, il est important de noter que parmi les contributions significatives des tensioactifs lors de processus de synthèse des CeO₂ par la méthode sol-gel, est la création des pores de taille intermédiaires (2-50nm) correspondant à la mésoporesité [64]. Ce phénomène s'explique par le fait que les micelles se retrouvent emprisonnées dans le réseau de cérium qui se forme autour d'elles. Lors de leur élimination comme matière organique par calcination, il ne reste que les trous qu'elles occupaient [64].

I.7.3 : Bleu de méthylène et photocatalyse hétérogène

Parmi les techniques hautement performantes d'oxydation, la photocatalyse hétérogène offre une opportunité efficace pour la dégradation et l'élimination des polluants organiques dans les rejets industriels sans laisser de sous -produits secondaires dangereux [65].

I.7.4 : Choix de polluants organiques

Dans ce contexte, le bleu de méthylène (BM) est largement utilisé comme polluant modèle pour l'évaluation des propriétés et performances photocatalytiques de nouvel oxyde métallique de synthèse, en raison de sa structure et de son absorption dans le domaine de visible.

I.7.5 : Structure chimique de Bleu de méthylène

Comme le montre la figure I.1 ci-dessous, le Bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique[66] appartenant à la famille des thiazines [67]. Sa structure est constituée d'un

noyau tricyclique phénothiazine, formé de trois cycles aromatiques comportant un atome de soufre et un atome d'azote.

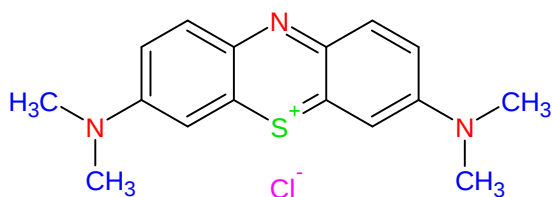


Figure I.1 : Structure moléculaire de Bleu de méthylène

I.7.6 : Propriétés physico-chimiques de Bleu de méthylène

Sa couleur bleu intense résulte de la délocalisation électronique étendue sur l'ensemble du système π conjugué du noyau phénothiazine. Par ailleurs, le bleu de méthylène en solution aqueuse, absorbe fortement dans le domaine visible avec un maximum d'absorption caractérisé par $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$, correspondant à la transition chromophore de thiazinium [68]. Une autre bande d'absorption, moins intense que la première, apparaît à 292 nm dans le domaine UV visible, attribuée aux transitions de cycles aromatiques

I.7.7 : Toxicité de Bleu de méthylène

Le rejet de bleu de méthylène dans les milieux aquatiques par les activités industrielles à des concentrations non maîtrisées peut engendrer des menaces considérables sur l'environnement et la santé humaine [69]. De ce fait, il est important de se rappeler que le bleu de méthylène présente des effets néfastes sur le développement et la croissance des plantes aquatiques [70, 71]. Par ailleurs, comme l'ont rapporté Tardivo J et al [69] toute exposition à longue durée à des concentrations non contrôlées, peut induire divers effets néfastes chez l'être humain, notamment des troubles respiratoires, des nausées, des perturbations du système digestif ainsi que des atteintes toxiques du système nerveux. Il a également été rapporté dans la littérature [71], que la présence persistante de bleu de méthylène dans les eaux usées non traitées peut entraîner la formation des amines aromatiques potentiellement cancérogènes.

CHAPITRE II

Matériels et méthodes

II. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de le protocole expérimentale adoptée pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cérium. De ce fait, les produits chimiques utilisés, les équipements et matériels nécessaires, ainsi que les méthodes de synthèse adoptées ont également été décrites en détail. Par ailleurs, afin de confirmer les propriétés structurales, la morphologie ainsi que les propriétés physico-chimiques des produits obtenus, différentes techniques de caractérisation ont été employées.

II.1 Préparation de nanoparticules de CeO_2 par méthode sol-gel

II.1.1 : Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans le cadre de ce travail sont regroupés dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés

Produits	Masse Molaire g/mol	Pureté %	Fabricant
Nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.25	99.9	BIOCHEM
Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192.12	99	BIOCHEM
Ammoniaque (NH_4OH)	35.05	99.9	BIOCHEM
Éthanol	46.07	99.8	SIGMA-ALDRICH
Acétone	58.08	99.5	HONEYWELL
Acide chlorhydrique (HCl)	36.46	35	SIGMA-ALDRICH
Éthylène glycol	62.07	99.8	SIGMA-ALDRICH
Eau oxygénée (H_2O_2)	34.0147	35	SIGMA-ALDRICH
Tween 20	1228	99	SIGMA-ALDRICH

II.1.2 : Matériels

- Balance analytique (Adventurer AR124CN) de précision $\pm 0.0001\text{g}$
- Agitateur magnétique chauffant(VELP Scientifica,AM4).
- pH-mètre (WTW (Xylem Analytics Germany)), (inoLab® pH 7310)
- Étuve (Mettler UF 55)
- Centrifugeuse (Rotofix 32 A)
- Four (Mettler UN 55)

II.1.3 : Verrerie

Entonnoir, Bécher, Cristalliseur, Erlenmeyer, Tube à essai, Verre de montre, Éprouvette graduée, Fiole jaugée.

II.2 : Synthèse de l'oxyde de cérium par la méthode de sol-gel

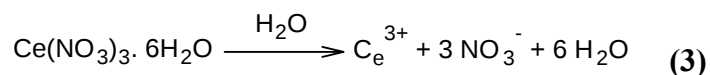
Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé deux méthodes, sol-gel voie de Pechini en présence et en absence du tensioactif non-ionique, le Tween 20.

II.2.1 : Méthode de sol-gel voie Pechini en absence du tensioactif

Le protocole expérimental de la méthode sol-gel voie Pechini en absence du tensioactif se déroule en plusieurs étapes successives comme illustré ci-dessous.

Etape 1 : Préparation de la solution du nitrate de cérium

Dans un bécher de 100 ml, verser 40 ml d'eau bi-distillée, puis ajouter 4.342 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sous agitation à température ambiante, jusqu'à obtention d'une solution claire figure II. 1. Notons que dans l'eau le nitrate de cérium se dissocie totalement, selon la réaction 3 ci-dessous :



Réaction 3 : Dissolution de nitrate de cérium dans l'eau

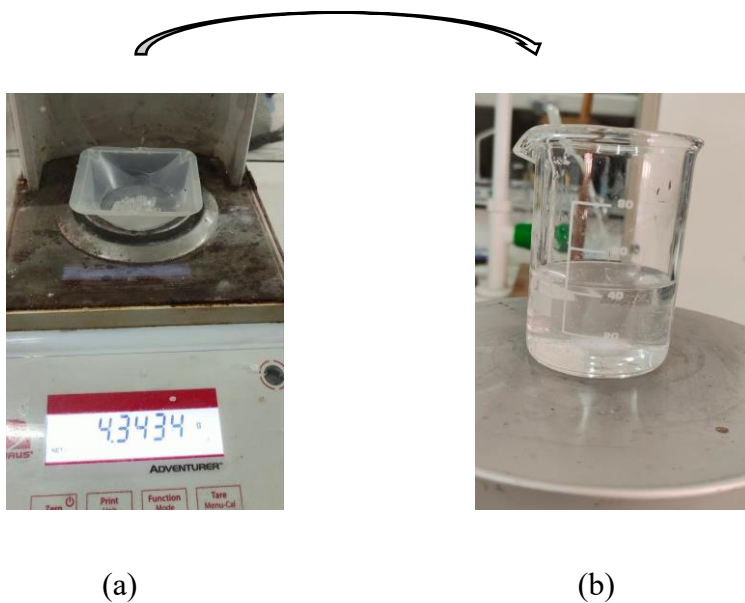
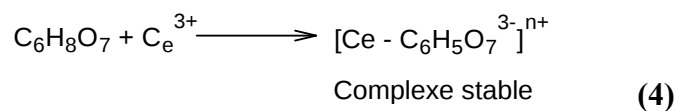


Figure II.1 : Préparation de la solution de nitrate de cérium.

Etape 2 : Complexation par l'acide citrique

Dans la suite, la dissolution est suivie par réaction de complexation entre l'acide citrique et les cations Ce^{3+} , qui permet d'obtenir un complexe stable selon la réaction 4 suivante :



Réaction 4 : Complexation par l'acide citrique

Comme le montre la figure II.2 ci-dessous, 4,20 g d'acide citrique anhydre sont dissous dans 10 ml d'eau bidistillée sous agitation continue. La solution obtenue est ensuite versée goutte à goutte dans la solution de nitrate de cérium déjà préparée toujours sous agitation. Le mélange réactionnel obtenu est ensuite chauffé doucement à 60 °C pendant 20–30 min pour favoriser la complexation et dissolution complète des réactifs. Le pH de la solution est ajusté goutte à goutte à l'aide d'une solution de NH_4OH (0,5–1 M) jusqu'à obtention d'une valeur de pH comprise entre 6 et 6,5.

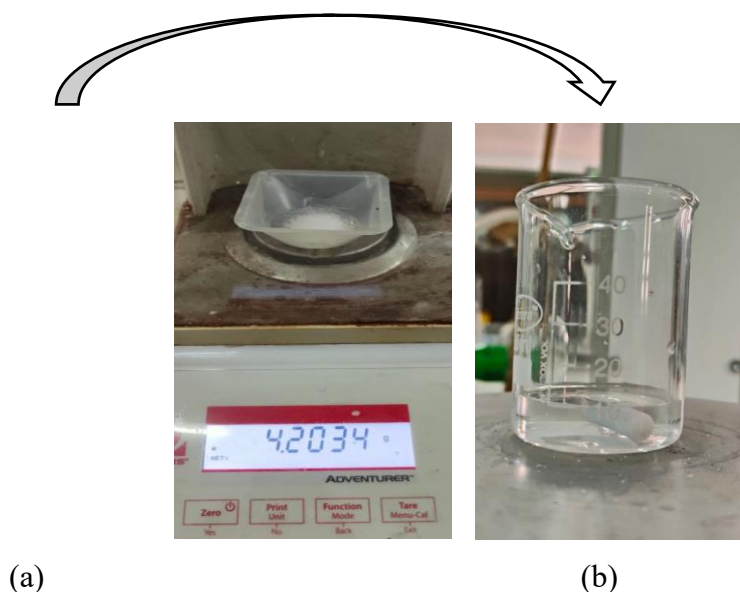
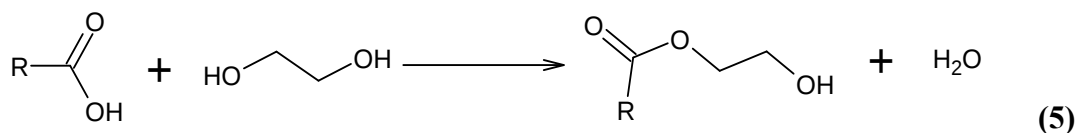


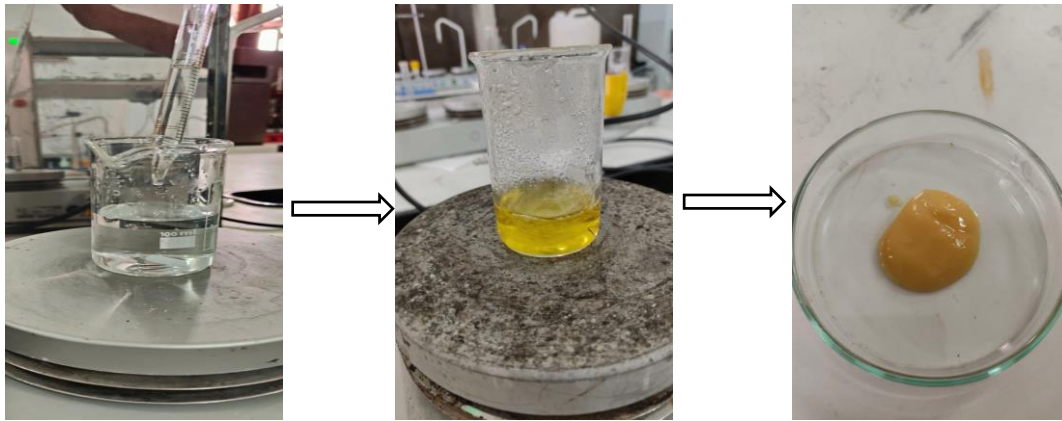
Figure II.2 : Préparation de la solution d'acide citrique.

Etape 3 : Estérification par l'éthylène glycol

Dans cette étape figure II.3, on ajoute l'éthylène glycol, puis on chauffe, pour initier la réaction d'estérification entre les fonctions acides de l'acide citrique et le groupement -OH de l'éthylène glycol. Concrètement un volume de 3,1 ml d'éthylène glycol (agent polymérisant) est ajouté au mélange réactionnel sous agitation continue. Le mélange est ensuite chauffé à une température comprise entre 80–90 °C sous agitation constante, la réaction d'estérification entre l'acide citrique et l'éthylène glycol se déclenche conduisant ainsi à la formation progressive d'un produit visqueux. Cette étape se termine par une gélification. Le chauffage est poursuivi à 80-90 °C en maintenant l'agitation pendant 60–120 min jusqu'à ce que le liquide devienne visqueux et transparent par évaporation partielle de l'eau. Quand la viscosité augmente la vitesse d'agitation est réduite afin d'obtenir un système homogène. Ce processus conduit à la formation d'un gel jaune pâle, caractéristique du CeO_2 . La réaction chimique de cette étape est donnée ci-dessous :



Réaction 5 : Estérification par l'éthylène glycol



(a) (b) (c)
Figure II.3 : (a) Mesure de la masse ; (b) Préparation du mélange ; (c) Formation de gel

Etape 4 : Séchage

Le gel obtenu est ensuite séché dans une étuve ventilée à 90 °C pendant 24 heures de marque Memmert (UN 55) comme le montre la figure. II.4 ci-dessous afin d'éliminer l'eau résiduelle et d'obtenir un xérogel sec illustré par la figure II.5 ci-dessous.



Figure II.4 : Étuve utilisée dans le procédé de séchage.

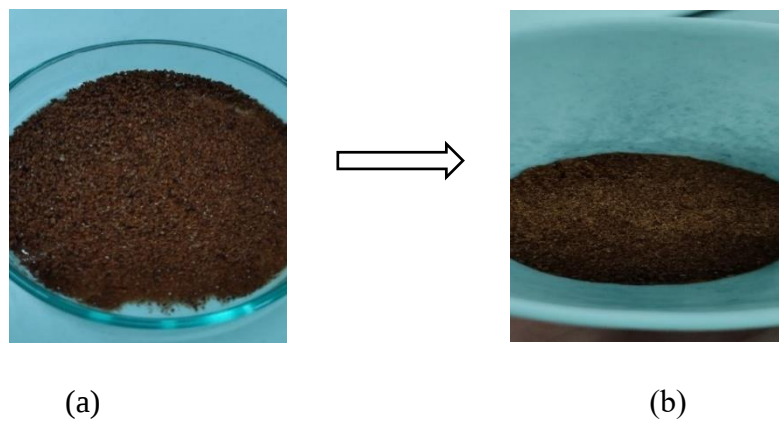


Figure II.5 : Xérogel après séchage : (a) avant broyage ; (b) après broyage.

Étape 5 : Pré-calcination (décomposition douce contrôlée des composés organiques)

Cette étape consiste à décomposer d'une manière douce et contrôlée des composés organiques, pour cela, le xérogel déjà broyé légèrement est placé dans un four programmable, rampe lente 2–5 °C·min⁻¹ jusqu'à 300 °C, pendant 3 h.

Etape 6 : Calcination

Le matériau obtenu est légèrement broyé puis calciné dans un four à moufle sous air atmosphérique à 500 °C pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min, le produit final obtenu est illustré par la figure II.6 ci-dessous.



Figure II.6 : Oxyde de cérium CeO₂



Figure II.7 : Four calcination

II.2. 2 : Méthode de sol-gel voie Pechini en présence du tensioactif

Le tensioactif non-ionique utilisé dans le cadre de ce travail est le Dodécanoate de 20-polyoxyéthylène sorbitane (Monolaurate de polyoxyéthylène sorbitane) ou Tween 20, illustré par la figure II.8 ci-dessous. Ce composé organique a un aspect d'un liquide visqueux jaune clair dont la masse volumique est de l'ordre de $1,1\text{g/cm}^3$.

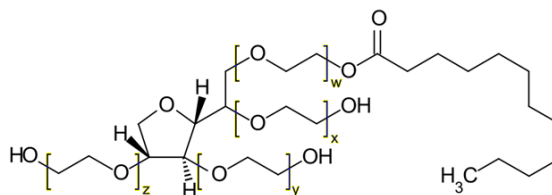


Figure II.8 : Structure de Tween 20[57]

- **Protocole expérimental**

La synthèse de l'oxyde de cérium par la méthode sol-gel voie Pechini en présence de tensioactif se déroule selon les étapes précédentes sauf que le Tween 20 est ajouté après l'étape de complexation par l'acide citrique comme selon ce qui suit :

Une masse de 0,5 g de Tween 20 est dissoute dans 5-10 ml d'eau bidistillée sous agitation pendant 10- 20 min à température ambiante jusqu'à homogénéisation de la solution. Cette solution est ensuite versée dans le mélange préparé à l'issue de l'étape de complexation par l'acide citrique. Les étapes suivantes sont identiques à celles de la méthode de synthèse décrite précédemment en absence de tensioactif non-ionique le Tween 20.

II.3 : Caractérisations

II.3.1 : Spectroscopie Infrarouge IR

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisé à l'aide d'un appareil de type JASCO FT/IR 4200.figure II.9. L'échantillon a été réalisée sur 1 mg de CeO₂ dispersée dans 300 mg de KBr, mélangée dans un mortier puis frittée pour obtenir une pastille de 0,5 mm d'épaisseur.



Figure II.9 : Appareil de spectroscopie Infrarouge IR

II.3.2 : Diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'étudier la structure cristalline du catalyseur CeO_2 , nous avons utilisé un diffractomètre à rayons X (DRX) de marque PROTO Manufacturing, fonctionnant avec une anticathode Cu utilisant les raies $\text{Cu-K}\alpha_1$ et $\text{Cu-K}\alpha_2$ ($\lambda = 0,15406$ et $0,15444$ nm), sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, muni d'un filtre Ni. Les analyses ont été réalisées en mode couplé source-détecteur sur un domaine angulaire 2θ compris entre 10° et 80° , avec un pas de balayage $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$ figure II.10.

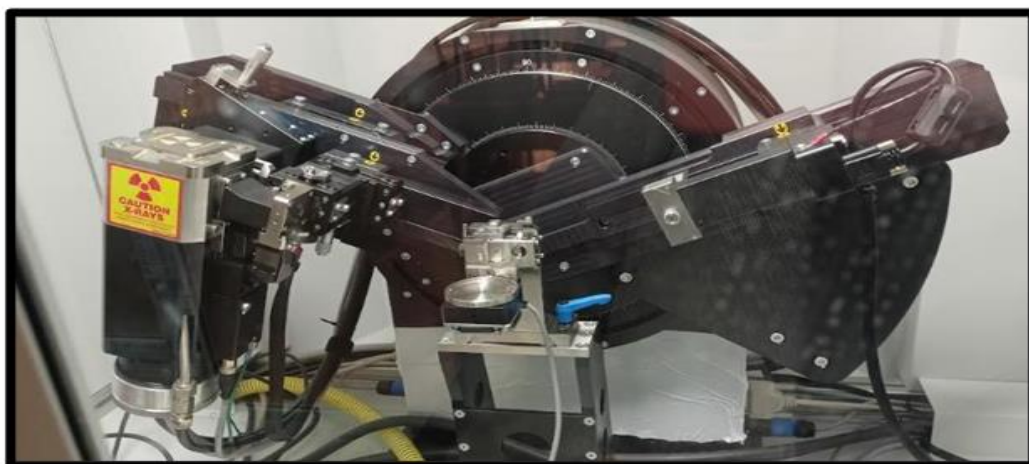


Figure II.10 : Appareil DRX (Proto Manufacturing)

II. 4 : Dégradation photocatalytique

II. 4.1 : Spectroscopie UV-Visible

Comme le montre figure II.11, l'étude de la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène par l'oxyde de cérium CeO_2 a été réalisée à l'aide spectrophotomètre UV-visible de type VWR UV-6300PC, dont la gamme de longueurs d'onde s'étend généralement de 190 à 1100 nm. Les échantillons analysés sont présentés en solution et mesurés dans des cuves en quartz de 3 ml.



Figure II.11 : Appareil spectrophotomètre UV-Visible

II. 5 : Détermination de pH_{pzc} ou point de charge nulle

Le pH_{pzc} a été déterminé par la méthode de dérive du pH (pH drift méthode), C'est la méthode la plus couramment utilisée pour les matériaux pour sa simplicité et sa précision. Le protocole expérimental se déroule selon les étapes suivantes :

Etape 1 : Préparation de la solution électrolyte

Une solution de NaCl à 0,01 M et de volume de 500 ml a été préparée pour servir de solution de base.

Etape 2 : Préparation des solutions à différents pH_i

Six béchers contenant chacun 50 ml de la solution de NaCl (0,01M) ont été préparés selon les valeurs suivantes de pH_i regroupées dans le tableau II.2 ci-dessous :

Tableau II.2 : Valeurs de pH_i

Béchers	1	2	3	4	5	6
pH_i (pH initial)	2	4	6	8	10	12

Etape 3 : Ajustement de pH

Les pH ont été ajustés selon les valeurs souhaitées à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique HCl (0.1 M) et de soude NaOH (0.1 M).

Etape 4 : Mesure de pH

Les pH_i ont été mesurés à l'aide d'un pH- mètre préalablement étalonné figure II.14.

Etape 5 : Ajout de l'oxyde de cérium CeO_2 comme catalyseur

Comme illustré par la figure II.12, une masse de 50 mg de l'oxyde de cérium a été introduite dans chaque bécher contenant la solution de NaCl.



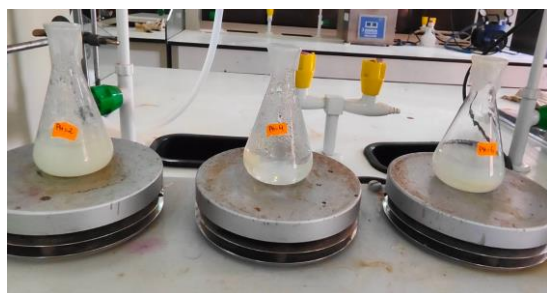
(a)



(b)

Figure II.12 : Suspensions avant agitation : (a) basique ; (b) acide**Etape 6 : Agitation continue des suspensions**

Afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre la surface de CeO_2 comme catalyseur et la solution d'électrolyte, les suspensions formées dans chaque bécher ont été soumises à une agitation magnétique continue à température ambiante pendant 24 heures comme le montre la figure II.13 ci-après.



(a)



(b)

Figure II.13 : Suspensions après agitation (24 h) : (a) basique ; (b) acide

Etape 7 : Filtration

Cette étape permet de séparer l'oxyde de cérium CeO_2 comme catalyseur de la solution liquide

Etape 8 : Détermination du pH final (pH_f)

Pour chaque solution filtrée, les valeurs finales du pH ont été mesurées à l'aide du pH-mètre comme le représente la figure II.14 ci-dessous.



Figure II.14 : pH-mètre utilisé pour la détermination du pH_{pzc}

Etape 9 : Calcul de la différence du pH (Δ pH)

Les valeurs de la différence du pH ont été obtenues selon la relation suivante :

$$\Delta pH = pH_f - pH_i \quad (6)$$

Etape 10 : Détermination du pH_{pzc}

La valeur de pH_{pzc} a été déterminée graphiquement à partir de la représentation de ΔpH en fonction de pH_i ($\Delta pH = f(pH_i)$). La valeur de pH_{pzc} ce n'est que l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses.

II. 6 : Généralités sur le Bleu de méthylène

Dans le cadre de la présente étude, le Bleu de méthylène a été choisi comme polluant modèle en solution aqueuse sous irradiations afin d'évaluer les propriétés photo catalytiques des nanoparticules d'oxyde de cérium synthétisées, ainsi que leur potentiel pour le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques toxiques. Le tableau II.3 ci-dessous regroupe quelques caractéristiques de Bleu de méthylène.

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène

Propriété	Valeur/Description
Classe chimique	Colorant cationique thiazinique
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Aspect physique	Poudre cristalline vert foncé, donnant une solution Bleue dans l'eau
Solubilité dans l'eau	43,6 g/l a 25C
Nom de l'UIPAC	3,7-bis(diméthylamino)-phénothiazin-5-ium chloride
Masse Molaire	319.85g/mol
pK_a	3,8
pH	5.9
Point de fusion	100-110 C

II. 7 : Protocole expérimental de la photodégradation

La concentration de Bleu de méthylène choisie pour cette étude est de 100 mg/l. Le Protocole expérimental de la photodégradation se déroule selon les étapes suivantes

Etape 1 : Préparation de la solution mère de Bleu de méthylène (100 mg/l)

Une solution mère de Bleu de méthylène a été préparée par la dissolution de 100 mg de ce dernier dans 1 litre d'eau distillée (1000 ml), sous agitation pendant 30 minutes. La concentration de la solution ainsi préparée est de 100 mg/l. Cette solution a été ensuite conservée à l'abri de la lumière figure II. 15. A partir de cette solution, toutes les solutions de travail seront préparées par dilution.



Figure II.15 : La solution de bleu de méthylène

Etape 2 : Préparation des solutions de travail par dilution de concentration de 10 mg/l

Des solutions de travail préparées par dilution seront utilisées dans les manipulations de la photocatalyse. Par application de la loi de dilution on obtient :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (7)$$

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1} = \frac{10 \cdot 100}{100} = 10 \text{ ml} \quad (8)$$

Pratiquement, on prélève 10 ml de la solution mère (100 mg/l), puis on l'introduit dans une fiole jauge de 100 ml. On complète ensuite avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution de 100 ml à 10 mg/l après homogénéisation.

Etape 3 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption de bleu de méthylène

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de bleu de méthylène à une concentration de 10 mg/l a été mesurée par un balayage spectral sur la plage de 200-800 nm. La longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption de ce colorant est de l'ordre de $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$.

Etape 4 : Elaboration de la courbe d'étalonnage

L'étalonnage en UV-Visible permet de transformer une mesure d'absorbance en une concentration réelle en Bleu de méthylène.

- **Préparation des solutions étalons**

Six solutions étalons de Bleu de méthylène à différentes concentrations figure II.16 ont été préparées par dilution à partir de la solution mère (10 mg/l) dans des fioles de 25 ml comme illustrées dans le tableau II.4 ci-dessous.

Tableau II.4 : Préparation des solutions étalons

Fiole	$C_2(\text{mg/l})$	$V_1(\text{ml})$	$V_2(\text{ml})$
1	0	0	25
2	2	5	25
3	4	10	25
4	6	15	25
5	8	20	25
6	10	25	25



Figure. II.16 : concentrations des solutions d'étalonnage du Bleu de méthylène

- **Détermination des absorbances A**

La mesure des absorbances de Bleu de méthylène s'effectue selon le Protocole décrit ci-dessous.

- Allumage de l'appareil spectrophotomètre UV-Visible.
- Stabilisation de l'appareil après 15 minutes.
- Réglage de la longueur d'onde maximale du Bleu de méthylène qui correspond à 664 nm (λ_{max}).
- Elaboration de blanc avec de l'eau distillée (absorbance nulle).
- Mesure de l'absorbance de chaque solution étalon.

Etape 5 : Photolyse

Par définition la photolyse est le pouvoir de dégradation d'un polluant chimique sous l'effet de la lumière seule en absence de tout type de catalyseur. Ce processus se considère comme une étape indispensable qui permet de vérifier si la lumière UV peut contribuer efficacement à la dégradation du Bleu de méthylène sans l'oxyde de cérium comme catalyseur.

Notre expérience a été réalisée selon le Protocole décrit ci-après :

Un volume de 100 ml de la solution du Bleu de méthylène dont la concentration est 10 mg/l a été introduit dans un flol de 250 ml. Le pH a été ensuite ajusté à 9 à l'aide de NaOH (0,1M). Dans la suite, un échantillon de 4 ml a été prélevé avant irradiation dans le but de

mesurer l'absorbance initiale A_0 , puis la concentration initiale C_0 à partir de la courbe d'étalonnage. En absence de l'oxyde de cérium CeO_2 comme catalyseur, le système a ensuite été soumis à une irradiation UV, sous agitation continue. La suite de cette étape consiste à réaliser des prélèvements d'échantillons identiques dont le volume est de 4 ml aux intervalles de temps suivants : 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90 et 120 minutes. En fin, une centrifugation pendant 10 minutes à 4000 tr/min permet de séparer le solide de la phase liquide (surnageant). L'analyse de surnageant par spectrophotométrie UV-Visible permet de mesurer l'absorbance A_t , puis la concentration résiduelle de Bleu de méthylène C_t à partir de la courbe d'étalonnage. Le taux de dégradation a été calculé selon la relation suivante :

$$\tau(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (9)$$

C_0 : Concentration initiale de colorant

C_t : Concentration résiduelle du bleu de méthylène à temps t.

Etape 6: Adsorption

Le processus d'adsorption constitue une étape cruciale qui précède l'irradiation photocatalytique. Elle permet de confirmer que la diminution de la concentration du colorant est uniquement attribuable à la photocatalyse. Le Protocole expérimental de ce processus est décrit ci-dessous.

Dans un bécher de 250 ml, un volume de 100 ml de solution du colorant du Bleu de méthylène dont la concentration est 10 mg/l est introduit, ensuite une masse de 50 mg de CeO_2 est ajoutée. Le pH de la solution est ensuite ajusté à la valeur de 9. Afin d'assurer une obscurité totale, le bécher est couvert avec du papier aluminium, le mélange réactionnel est ensuite soumis à une agitation magnétique pendant 30 minutes. Après que l'équilibre du système est atteint, on prélève un échantillon de 3 ml de la solution au temps zéro ($t=0$ min). Cet échantillon est ensuite soumis à une centrifugation pendant 5 minutes, puis son absorbance A_0 est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre.

Etape 7 : Photocatalyse du Bleu de méthylène en présence de CeO_2

Au cours de cette étape deux effets ont été combinés, celui du catalyseur (Oxyde de cérium CeO_2) et celui de la lumière, dans le but de suivre cinétiquement la dégradation du

colorant Bleu de méthylène en fonction du temps. Expérimentalement, le Protocole suivi est le suivant :

- La mise en place du bécher sous lampe UV à une distance de 10 cm après enlèvement du papier aluminium.
- Allumage de la lampe simultanément avec le chronomètre.
- Soumettre le système à une agitation magnétique continue pendant toute la durée de l'irradiation.
- Le pH de la solution est ajusté à une valeur de 9.
- Prélèvement des échantillons de 4 ml dans un intervalle de temps comme le montre le tableau II.5 suivant:

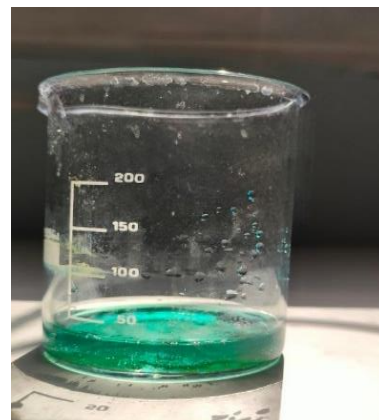
Tableau II.5 : Prélèvement des échantillons

Temps(min)	0	10	20	30	45	60	90	120
V(ml)	4	4	4	4	4	4	4	4

Finalement, les échantillons prélevés sont centrifugés à 4000 tr/min pendant 5 minutes afin d'assurer la séparation du surnageant et du solide. L'absorbance des solutions (surnageant) récupérées est ensuite mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à $\lambda_{\max} = 664\text{nm}$. Les valeurs de la concentration de polluant restant en solution C_t sont alors déduites de la courbe d'étalonnage. Le taux de dégradation a été calculé selon la relation 9 citée en haut.



(a) Avant



(b) Après

Figure II.17 : dégradation de Bleu de méthylène avant et après dégradation

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1 : Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la présentation des résultats obtenus lors de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cérium CeO_2 synthétisé par la méthode de sol gel. En outre, les caractérisations physico-chimiques ainsi que les propriétés structurales, morphologiques et optiques des produits élaborés, déterminées par différentes techniques de caractérisation, seront présentées et discutées en détail. D'autre part, les performances photocatalytiques du CeO_2 dans la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV-Visible seront également évaluées.

III.2 : Caractérisation des nanoparticules synthétisées

III.2. 1 : Caractérisations par spectroscopie infrarouge (IR)

III.2.1. 1 : Oxyde de cérium obtenu en absence de Tween 20

La figure.III.1 représente le spectre FTIR (infra-rouge) de l'oxyde de cérium CeO_2 synthétisé par la méthode de sol- gel voie Pechini en absence de Tween 20.

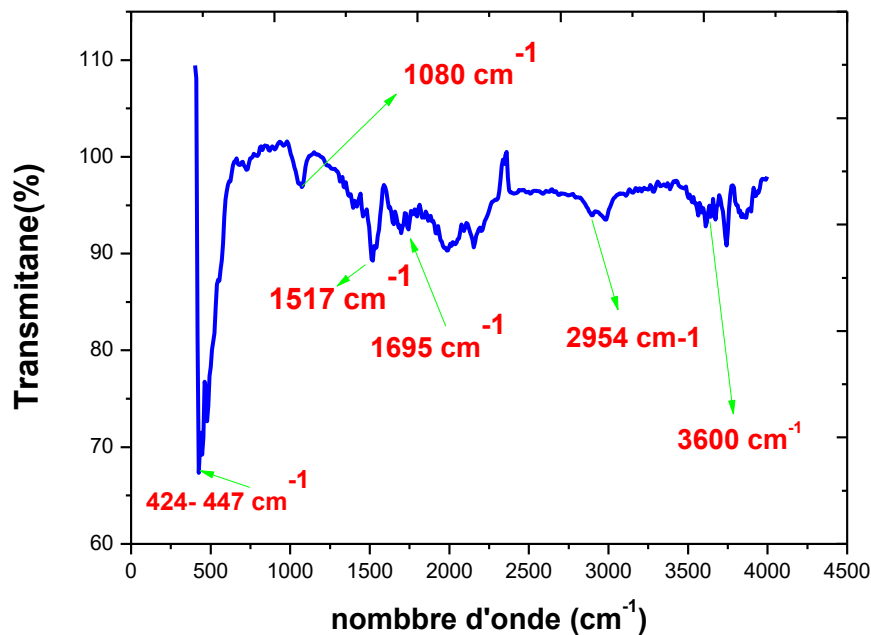


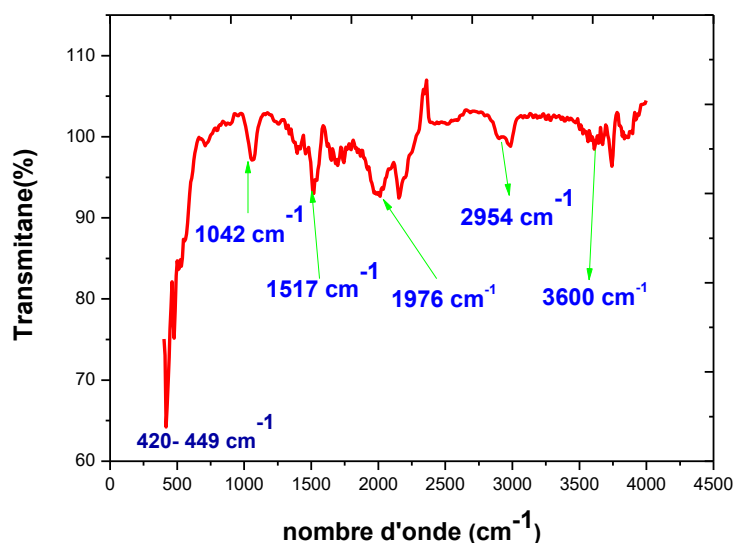
Figure III.1 : Spectre FT-IR de CeO_2

Plusieurs bandes caractéristiques sont illustrées par la figure III.1 citée en haut dont l'interprétation est détaillée comme suit :

- **Bande de vibrations d'élongation de la liaison Ce-O**: Une bande intense située entre 424 et 447 cm^{-1} (basses fréquences). La présence de cette bande confirme la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 . Ce qui est en bon accord avec la littérature [8, 72].
- **Bande de vibrations d'élongation de la liaison Ce-O-Ce** : Cette bande est observée à 1080 cm^{-1} . Cette bande peut être attribuée aux vibration C-O caractéristiques d'un solvant organique résiduel [11].
- **Bande de vibrations asymétriques des groupements nitrates NO_3^-** : La présence de cette bande à 1517 cm^{-1} permet l'identification des traces de nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilisées comme précurseur de synthèse en raison de sa décomposition incomplète.
- **Bande de vibration d'élongation des groupement carboxylates $-\text{COO}^-$** : Cette bande apparaît à 1695 cm^{-1} dont l'origine est attribuée à la décomposition thermique incomplète du nitrate de cérium.
- **Bande de vibration de la liaison C-H** : Cette bande est localisée à 2954 cm^{-1} permet de confirmer la présence des traces de la matière organique partiellement décomposée.
- **Bande de vibration d'élongation des groupements hydroxyles (OH)** : La bande observée aux alentours de 3600 cm^{-1} est associée aux molécules d'eau adsorbées a la surface des nanoparticules de l'oxyde de cérium.

III.2. 2. 2 : Oxyde de cérium obtenu en présence de Tween 20

Le spectre FTIR (infra-rouge) de l'oxyde de cérium CeO_2 synthétisée par la méthode de sol- gel voie Pechini en présence de Tween 20 est illustré par la figure III.2 ci-dessous:

Figure III.2 : Spectre FT-IR de CeO_2

Ce spectre possède des caractéristiques similaires à celles obtenues pour l'oxyde de cérium préparé sans Tween 20, dont l'interprétation est donnée ci-après :

- **Bande de vibrations d'élongation de la liaison Ce-O** : Une bande intense située entre 420 et 449 cm^{-1} (basses fréquences). La présence de cette bande confirme la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 . Ce qui est en bon accord avec la littérature [72].
- **Bande de vibrations d'élongation de la liaison C-O-C** : Cette bande est observée à 1042 cm^{-1} des groupement éther de Tween 20.
- **Bande de vibrations asymétriques des groupements nitrates NO_3^-** : La présence de cette bande à 1517 cm^{-1} permet l'identification des traces de nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilisées comme précurseur de synthèse en raison de sa décomposition incomplète [73].
- **Bande de vibration d'élongation des groupement carboxylates $-\text{COO}^-$** : Cette bande apparaît à 1976 cm^{-1} dont l'origine est attribuée à la décomposition thermique incomplète du nitrate de cérium.
- **Bande de vibration de la liaison C-H** : Cette bande est localisée à 2954 cm^{-1} permet de confirmer la présence des traces de la matière organique partiellement décomposée.

- **Bande de vibration d'élongation des groupements hydroxyles (OH) :** La bande observée aux alentours de 1697 cm^{-1} est associée aux molécules d'eau adsorbées à la surface des nanoparticules de l'oxyde de cérium.

Comparaison

- Les deux spectres obtenus par spectroscopie FTIR montrent clairement la présence de la bande caractéristique associée à la vibration de la liaison Ce–O, située entre **420 et 449 cm^{-1}** , ce qui confirme la formation de la phase CeO_2 dans les deux échantillons.

- Les bandes localisées à **1517 cm^{-1} et 3600 cm^{-1}** sont communes aux deux échantillons et sont attribuées respectivement aux vibrations des nitrates résiduels et des groupements hydroxyles.

- Une bande d'élongation C-O-C à **1042 cm^{-1}** , apparaît uniquement dans le spectre avec Tween montrant la présence de la fonction éther dans le Tween 20 (des traces résiduelles de faible intensité).

III.2. 2 : Caractérisations par diffraction des rayons X (DRX)

III.2.2. 1 : : Principe

Dans cette partie, nous présentons et interprétons les résultats de diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour l'oxyde de cérium CeO_2 synthétisé par la méthode sol-gel voie Pechini en présence et en absence de tensioactif non ionique Tween 20. De ce fait, il est important de se rappeler que la technique de diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau, déterminer la taille des cristallites et d'autre paramètres de structures tel que le paramètre de maille.

III.2.2. 2 : Oxyde de cérium CeO_2 synthétisé en présence de tensioactif (Tween 20)

- **Identification de la phase cristalline**

La figure III.3 représente le diffractogramme de l'oxyde de cérium CeO_2 synthétisé en présence de tensioactif non ionique Tween 20.

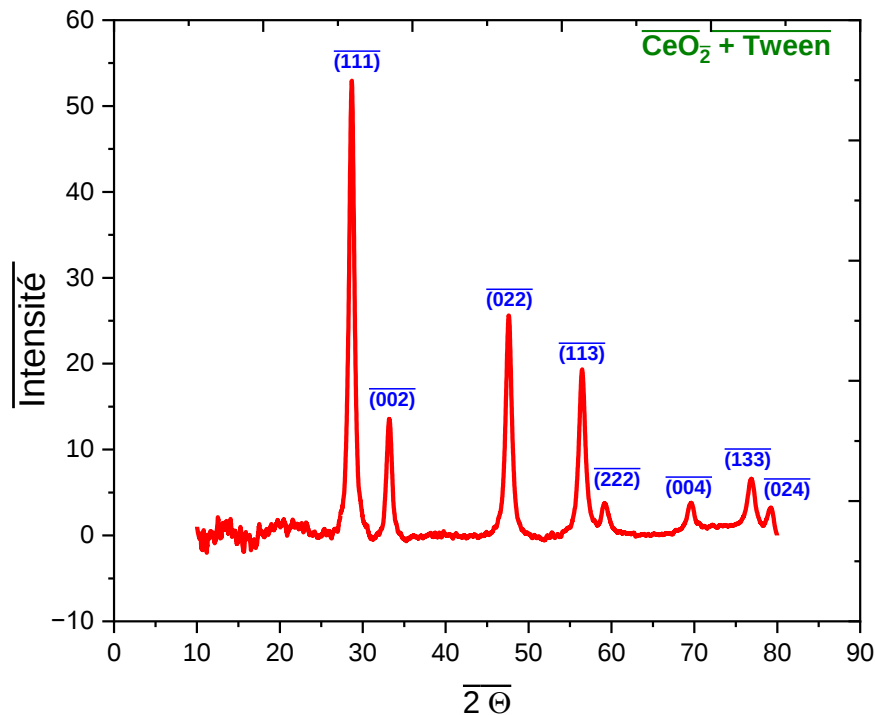


Figure III.3 : Diffractogramme de CeO₂ en présence de Tween 20

L'analyse de ce spectre montre clairement l'apparition des pics de diffraction bien définis et intenses et nettement visibles. Les pics obtenus correspondant aux plans réticulaires (111), (002), (022), (113), (222), (004), (133), (024) sont en bon accord avec la structure cubique de type fluorite du dioxyde de cérium CeO₂[74]. Le pic le plus intense est observé à $2\theta = 28,59^\circ$ est correspond au plan réticulaire (111). Cela reflète que le taux de la quantité de matière cristallisée est élevé et que le degré de cristallinité est important. Ainsi, l'absence de pics parasites montrent clairement la formation de la phase pure de CeO₂ (Aucune phase secondaire n'est détectée). De plus, l'analyse de ce spectre montre un faible bruit de fond, et une ligne de base stable. Cela met en évidence une cristallisation homogène et complète des nanostructures de l'oxyde de cérium CeO₂ obtenues. Tous ces résultats sont en bon accord avec la fiche JCPDS n 34-0394[75]

- **Détermination du paramètre de maille a**

Le paramètre de la maille a été déterminé par la relation suivante :

$$a = d_{hkl} * \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (10)$$

d_{hkl} : distance inter réticulaire

- **Détermination de la taille des cristallites**

La taille des cristallites D a été calculée selon la relation de Scherrer indiquée ci-dessous :

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

Les résultats des paramètres cristallographiques obtenus sont regroupés dans le tableau III.1 ci-dessous :

Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques de CeO_2

Plan(hkl)	2 θ (°)	FWHM β (°)	d (Å°)	Intensité (%)	a (Å°)	D (nm)
(111)	28,5917	0,2362	3,12210	100	5,4076	34,709
(200)	33,1974	0,5196	2,69873	29,24	5,3975	15,954
(220)	47,5956	0,5196	1,91058	70,34	5,4039	16,710
(311)	56,5620	0,4723	1,62715	48,53	5,3966	19,100
(222)	59,1388	0,6612	1,56225	7,85	5,4118	13,814
(400)	69,6363	0,6612	1,35021	9,77	5,4008	14,635
(331)	76,7546	0,7557	1,24177	19,18	5,4127	13,410
Moyenne	-	-	-	-	5,4044	18,333

Selon les résultats affichés dans le tableau III.1, la taille des cristallites moyenne obtenues est de $D_n = 18,33 \text{ nm}$. Cette valeur confirme la nature nanométrique de l'oxyde de cérium CeO_2 synthétisé. De plus, selon la relation de Scherrer, la largeur des pics à mi-hauteur est inversement proportionnelle à la taille des cristallites D . Ainsi, les résultats obtenus montrent des largeurs des pics à mi-hauteur plus étroits, ce qui est en bon accord avec la formation des cristallites de plus grande taille et mieux organisées. En ce qui concerne le paramètre de maille a , la valeur moyenne obtenue $a_{\text{moy}} = 5,4044 \text{ Å}$ est en bon accord avec celle rapportée dans la littérature, indiquant l'obtention de la phase pure de l'oxyde de cérium CeO_2 de structure cubique fluorite[74, 75].

III.2.2. 3 : Oxyde de cérium CeO_2 synthétisé en absence de tensioactif (Tween 20)

- Identification de la phase cristalline

Le diffractogramme de l'oxyde de cérium CeO_2 préparé en absence de Tween 20 est illustré par la figure III.4. Ce spectre permet d'identifier huit pics de diffraction caractéristiques. Ces pics sont situés aux positions 2θ correspondant aux plans réticulaires (111), (002), (022), (113), (222), (004), (133), (024). Par conséquent, la pureté de la phase CeO_2 obtenue est confirmée par l'absence des phases secondaires (pics parasites).

Par ailleurs, ce spectre révèle un bruit de fond nettement remarquable en particulier dans l'intervalle de 2θ allant de 10° à 25° . En outre, la présence d'une phase amorphe résiduelle est confirmée sur le spectre par la présence d'une bosse large avant le pic (111). D'autre part, la cristallisation incomplète est une forte indication de l'enregistrement des pics de faible intensité.

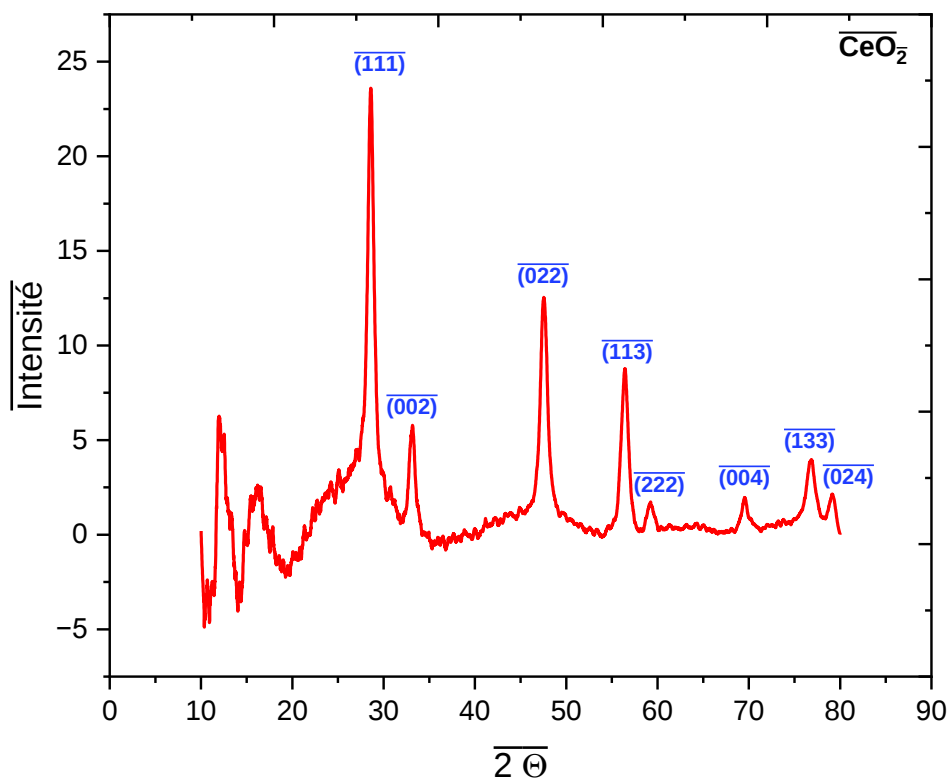


Figure III.4 : Diffractogramme de CeO₂ en absence de Tween 20

Les résultats des paramètres cristallographiques obtenus sont regroupés dans le Tableau III.2 ci-dessous :

Tableau III.2 : Paramètres cristallographiques de CeO₂ sans Tween 20

Plan(hkl)	2 θ (°)	FWHM β (°)	d (Å°)	Intensité (%)	a (Å°)	D (Å°)
(111)	28,5517	0,2362	3,12645	100	5,4152	34,330
(200)	33,2025	0,5668	2,69833	24,86	5,3967	14,470
(220)	47,4813	0,3779	1,91491	53,11	5,4148	22,700
(311)	56,4276	0,6612	1,63071	42,30	5,4103	13,480
(222)	59,2087	0,7557	1,56058	7,34	5,4053	11,940
(400)	69,5087	0,7557	1,35238	8,05	5,4095	12,660
(331)	76,9253	0,7557	1,23944	12,74	5,4021	13,280
Moyenne	-	-	-	-	5,4077	17,550

De plus, les résultats récapitulés dans le tableau III.2 permettent de conclure que la valeur du paramètre de maille calculée est en bon accord avec celle issue de la littérature (issue de la fiche cristallographique JCPDS N° 34-0394)[75]. De plus, ces résultats confirment d'une manière significative la formation de la phase pure de nanostructures obtenues de l'oxyde de cérium CeO₂ dont la structure est cubique fluorite[74].

De même, il ressort clairement des résultats affichés dans le tableau III.2, que l'oxyde de cérium synthétisé possède les caractères nanométriques, avec une taille moyenne des cristallites estimé à 17,6 nm.

III.2.2. 4 : Comparaison entre les deux diffractogramme

Bien que les nanoparticules d'oxyde de Cérium synthétisés par les deux voies possèdent la même phase cristalline, à savoir une phase pure de type cubique fluorite. Cependant, les résultats obtenus mettent en évidence une différence significative notamment en ce qui concerne la cristallisation et l'homogénéité structurale. En absence de tensioactif

non ionique le Tween 20, le diffractogramme de la figure III.3 révèle un bruit de fond significatif, des pics de faible intensité (20 %) et une phase résiduelle amorphe. Tandis qu'une excellente cristallinité est obtenue pour le composé synthétisé en présence de Tween 20, ceci se traduit par le diffractogramme de figure III.4, qui montre des pics intenses (55 %) et bien résolus avec une ligne de base stable et bruit de fond négligeable.

Par conséquent, la présence de tensioactif non ionique le Tween 20 comme agent structurant lors de la synthèse de l'oxyde de cérium par la méthode sol gel voie de Pechini constitue une étape clé afin d'obtenir des nanoparticules d'excellente qualité cristalline.

En outre, il convient également de noter que les valeurs du paramètre de maille obtenues par les deux voies de synthèse sont identiques et restent inchangées. Ceci confirme que l'ajout de tensioactif Tween 20 lors de la synthèse ne présente aucun effet sur la modification du paramètre de maille.

III.2. 3 : Analyse et caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'analyse et de caractérisations par spectrophotométrie UV-Visible des nanoparticules de CeO₂ obtenues en présence et en absence du tensioactif non-ionique Tween 20. Les échantillons ont été analysés dans la gamme spectrale de 200–400 nm.

III.2.3. 1 : Spectres d'absorbance et transmittance CeO₂ en absence de Tween 20

La figure III.5 ci-dessous représente le spectre d'absorbance UV-Visible de CeO₂ synthétisé sans tensioactif Tween 20.

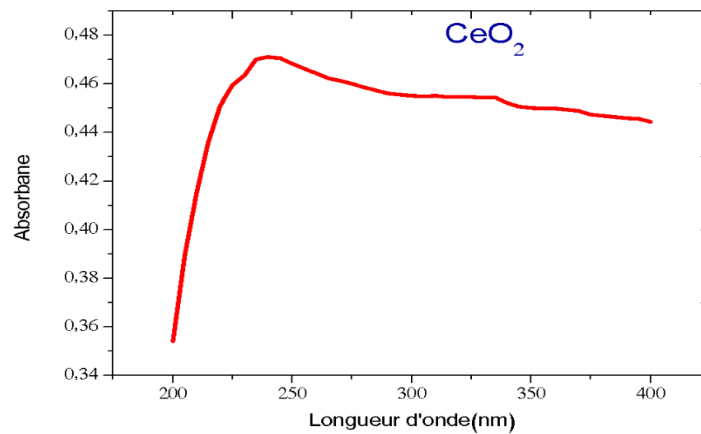


Figure III.5 : Spectre UV - visible d'absorbance de CeO₂ en absence de Tween 20

Comme illustré par la figure III.6, il est important de signaler que ce spectre révèle la présence d'un pic d'absorption centré à environ **235 nm**, avec une absorbance maximale d'environ **0,47**. Ce pic confirme les caractéristiques spectroscopiques du dioxyde de cérium (CeO₂) dans l'UV [1]. D'autre part, en l'absence de tensioactif, les particules de CeO₂ ont tendance à s'agglomérer, ce qui se traduit par une forte absorbance. Ce phénomène a été rapporté dans de nombreuses études sur les oxydes métalliques nanostructurés [7, 73]. Par ailleurs, le spectre de transmittance est illustré par la figure III.6 ci-dessous, il est clair que ce résultat confirme les observations de la figure III.5. La valeur minimale de transmittance est de l'ordre de 0,34 est observée à environ 240 nm, montrant une parfaite concordance avec le maximum d'absorbance.

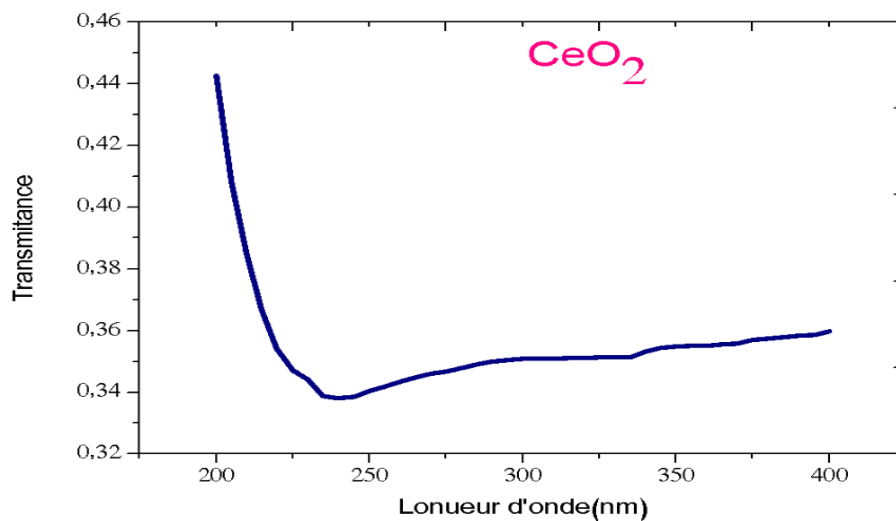
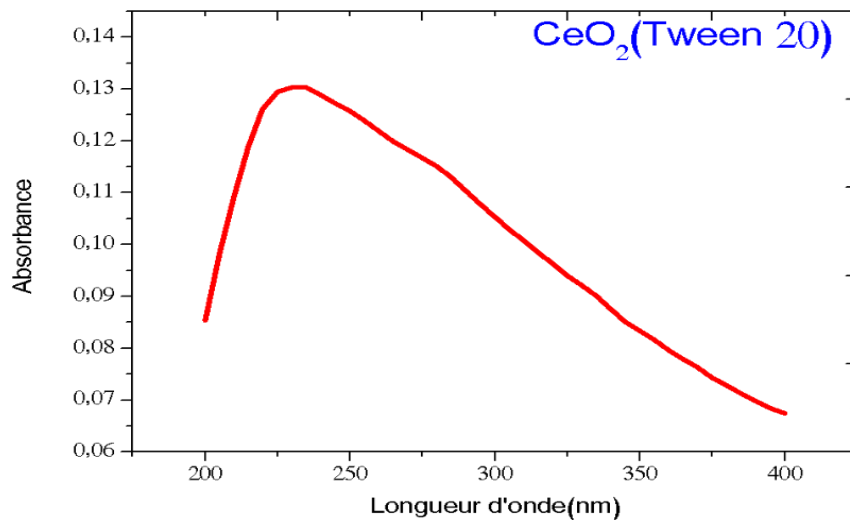


Figure III.6 : Spectre UV- visible de transmittance de CeO_2 en absence de Tween 20**III.2.3. 2 : Spectres d'absorbance et transmittance CeO_2 en présence de Tween 20**

Le spectre d'absorbance de CeO_2 obtenu en présence de de tensioactif non ionique le Tween 20 est présenté sur la figure III.7 ci-dessous. Selon ces résultats, plusieurs observations et lectures importantes méritent d'être signalées :

**Figure III.7 :** Spectre UV - visible d 'absorbance de CeO_2 en présence de Tween 20

L'intensité d'absorbance est diminuée d'un facteur de 3.6 en présence de tensioactif non ionique le Tween 20. Cette diminution est directement liée à la meilleure dispersion des nanoparticules en présence de tensioactif qui joue le rôle d'agent structurant, et ceci par la d'une barrière stérique autour des particules, empêchant leur agglomération.

Entre 230 nm et 400 nm l'intensité de l'absorbance diminue progressivement de 0,13 à 0,07. Ce comportement est en bon accord avec une transition optique directe au seuil d'absorption. Au-delà de 380 nm, les nanoparticules d'oxyde de cérium CeO_2 deviennent pratiquement transparentes, confirmant son caractère de semiconducteur [76, 77].

En ce qui concerne le spectre de transmittance illustré par la figure III.8 ci-dessous, le spectre obtenu présente une valeur minimale de 0,76 enregistrée vers 235 nm, et une autre valeur maximale de l'ordre de 0,86 à 400 nm. Ce résultat révèle une meilleure transparence

optique de la suspension de l'oxyde de cérium. Par ailleurs, on observe une progression continue de la transmittance en direction du spectre visible, pour atteindre une valeur voisine de 86 % à 400 nm. Ce comportement indique une transparence notable dans cette plage spectrale. Une telle propriétés, propre aux nanoparticules d'oxyde de cérium CeO_2 lorsqu'ils sont bien dispersés Sayyed et al [78].

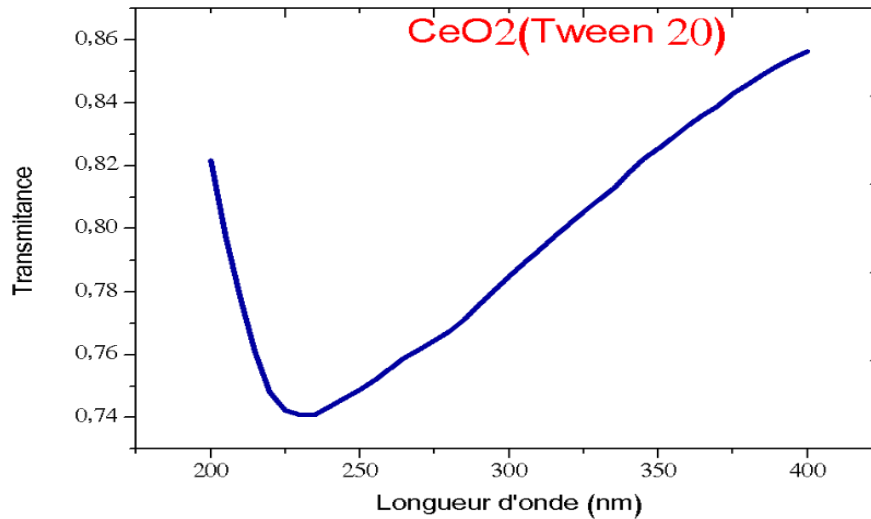


Figure III.8 : Spectre UV -visible de transmittance de CeO_2 en présence de Tween 20

III.2. 4 : Propriétés optique

III.2.4. 1 : Détermination de gap optique par la méthode de Tauc

- **Principe de la méthode**

Dans cette partie, la méthode de Tauc a été utilisée pour déterminer le gap optique [25] . Le principe de cette technique est basé sur la relation entre le coefficient d'absorption α et l'énergie du photon incident E pour un semiconducteur à transition directe[79].

$$(\alpha \cdot E)^n = \alpha_0(E - E_g) \quad (12)$$

α : Coefficient d'absorption (cm^{-1}).

α_0 : Constante

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \quad (13)$$

T : La transmittance

d : Epaisseur de la cuve (d = 1cm).

E : l'énergie incidente de photon

$$E = h\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad (14)$$

n : Nature de transition.

$$n = 2 \text{ transition direct}$$

$$n = 1/2 \text{ transition indirect}$$

L'oxyde de cérium CeO₂ est classé comme un semiconducteur à gap direct avec n=2[2, 25], ce qui permet de réécrire l'équation 15 comme suit :

$$(\alpha.E)^2 = \alpha_0(E - E_g) \quad (12)$$

La représentation graphique de $(\alpha.E)^2$ en fonction de l'énergie photonique E appelée diagramme de Tauc, qui s'avère linéaire (une droite) dans la zone correspondant à l'absorption inter-bande. En extrapolant cette droite jusqu'à son intersection avec l'axe des E (c'est-à-dire lorsque $\alpha.E=0$), on détermine directement la valeur du gap énergétique E_g .

- **Résultats**
- **Détermination de gap optique de CeO₂ en présence de Tween 20**

La figure III.9 ci-dessous représente le diagramme de Tauc obtenu pour CeO₂ synthétisé en présence de Tween 20.

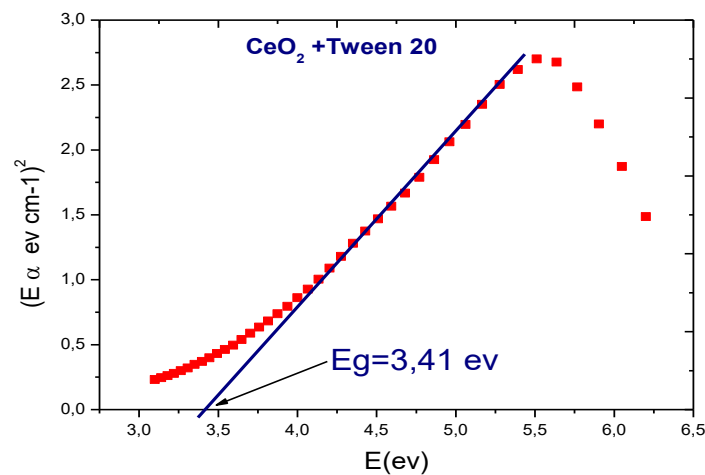


Figure III.9 : Détermination de E_g optique de CeO_2 en présence de Tween 20

Comme le montre la figure III.9, la courbe obtenue met en évidence une zone linéaire bien définie entre environ 4,0 eV et 5,3 eV, sur laquelle on effectue une régression linéaire. L'extrapolation de cette droite jusqu'à l'axe des énergies (son intersection avec l'axe des énergies ($E=0$)) permet alors d'obtenir le gap optique, **$E_g = 3,41 \text{ eV}$** . Cette bonne linéarité de la région exploitée sur le graphe de Tauc confirme la nature directe de la transition optique dans le dioxyde de cérium. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Sayed et al[78]. Ainsi, les nanoparticules d'oxyde de cérium synthétisés dans le cadre de cette étude peut montrer une bande interdite a transition directe.

En outre , la valeur du gap optique que nous avons obtenue, soit **$E_g = 3,41 \text{ eV}$** pour l'oxyde de cérium CeO_2 synthétisé en présence de Tween 20, dépasse légèrement celles signalées dans la littérature pour des nanoparticules de CeO_2 préparées par des méthodes chimiques douces, dont les valeurs s'échelonnent généralement entre **2,73 et 3,20 eV**[80–82]. Cette valeur légèrement élevée s'expliquer par l'effet de confinement quantique, selon lequel des nanoparticules de petite taille entraînent l'augmentation de gap optique.

- **Détermination de gap optique en absence de Tween 20**

La figure III.10 ci-dessous représente le diagramme de Tauc obtenu pour CeO_2 synthétisé en absence de Tween 20.

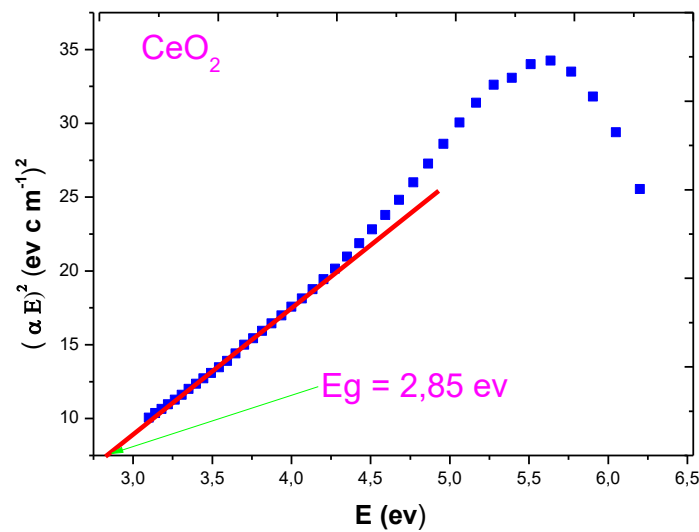


Figure III.10 : Détermination de E_g optique de CeO_2 en absence de Tween 20

Comme le montre cette figure III.10 ci-dessous, le diagramme de Tauc de CeO_2 synthétisé sans tensioactif révèle une allure différente de celle obtenue en présence de Tween 20. La valeur de gap optique obtenue par extrapolation est de **$E_g = 2,85 \text{ eV}$** . De ce fait, il est important de souligner que cette valeur est en bon accord avec certains résultats de la littérature, qui rapportent des valeurs de gap optique du CeO_2 généralement comprises entre 3,0 et 3,2 eV[80, 81].

- **Etude de l'effet de l'ajout de tensioactif sur la valeur de gap optique**

Afin d'estimer l'effet de tensioactif sur le gap optique, la variation de ce paramètre a été calculé :

$$\Delta E_g = E_g(\text{CeO}_2 + \text{Tween 20}) - E_g(\text{CeO}_2) = 3.41 - 2.85 = 0,56 \text{ eV} \quad (16)$$

Cet écart de valeur est attribué à l'action du tensioactif non-ionique Tween 20 qui joue le rôle d'agent de contrôle de croissance (capping agent), limitant ainsi la taille des nanoparticules lors de la synthèse. Ceci s'explique par le fait que des particules plus petites présentent un gap plus grand [83].

III. 3 : Application photocatalytique

III.3. 1 : Détermination du pH_{PZC} pour l'oxyde de cérium en absence de Tween 20

La détermination de la valeur de pH_{PZC} permet de mieux choisir le pH de travail optimal afin d'augmenter d'une manière significative le rendement de la dégradation photocatalytique du polluant par le catalyseur (adsorption maximale du polluant sur la surface de catalyseur). A cet effet, deux cas peuvent être considérés :

$p^H < p^H_{pzc}$: La surface de catalyseur étant **chargée positivement**, elle est plus adaptée pour adsorber les colorants **anioniques** (chargés négativement).

$p^H > p^H_{pzc}$: La surface de catalyseur étant **chargée négativement**, elle est plus adaptée pour adsorber les colorants **cationiques** (chargés positivement).

La Figure. III.11 ci-dessous représente la variation de Δp^H en fonction de p^H_i de l'oxyde de cérium CeO_2 . Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, le pH_{pzc} des CeO_2 synthétisées est de l'ordre de 7.22. Ce résultat est en bon accord avec celles rapportées dans la littérature[84].

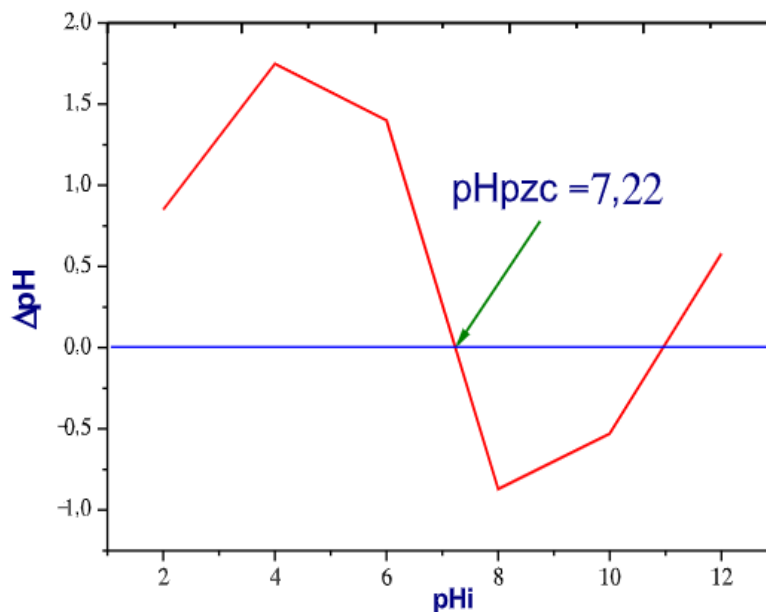


Figure. III.11 : Diagramme PCZ de CeO_2 synthétisé par méthode sol-gel, calciné à 500 C° pendant 4h

III.3. 2 : photolyse

Dans le but de vérifier et évaluer la stabilité du colorant BM sous irradiation de lumière solaire, une étude de photolyse a été effectuée. La solution aqueuse contenant le colorant comme polluant a été directement exposée à la lumière de la lampe LED pendant 3 heures, dans les mêmes conditions expérimentales prévues pour l'étude photocatalytique. L'évolution de l'absorbance a été suivie par spectroscopie UV-Visible, notamment à la longueur d'onde de 664 nm, correspondant au maximum d'absorption de BM. Comme le montre la figure III.12, les spectres obtenus dans l'intervalle de temps [0-180 min] considéré, sont parfaitement identiques (superposables). Ce résultat montre l'absence significative de dégradation du colorant au cours du temps sous irradiation de la lumière solaire seule.

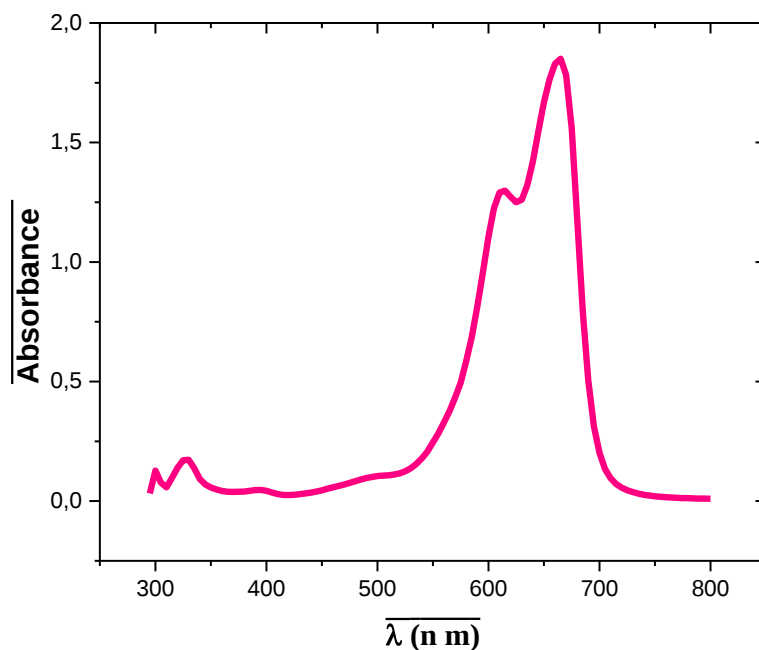


Figure III.12 : Effet de photolyse

III.3. 3 : Détermination des concentrations et des taux de dégradation expérimentales (réelles) pour l'oxyde de cérium en absence de Tween 20

III.3.3. 1 : Courbe d'étalonnage

Dans le but de convertir les valeurs d'absorbance mesurées par spectrophotométrie UV-Visible en concentrations, une courbe d'étalonnage a été tracée figure.III.13 à partir de solutions de bleu de méthylène de concentrations connues, mesurées à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$). La valeur de coefficient de corrélation $R^2=0.975\approx 1$ (très proche de l'unité), confirme l'excellente linéarité de la réponse spectrophotométrique dans l'intervalle des concentrations étudiée, et valide ainsi l'application de la loi de Beer-Lambert.

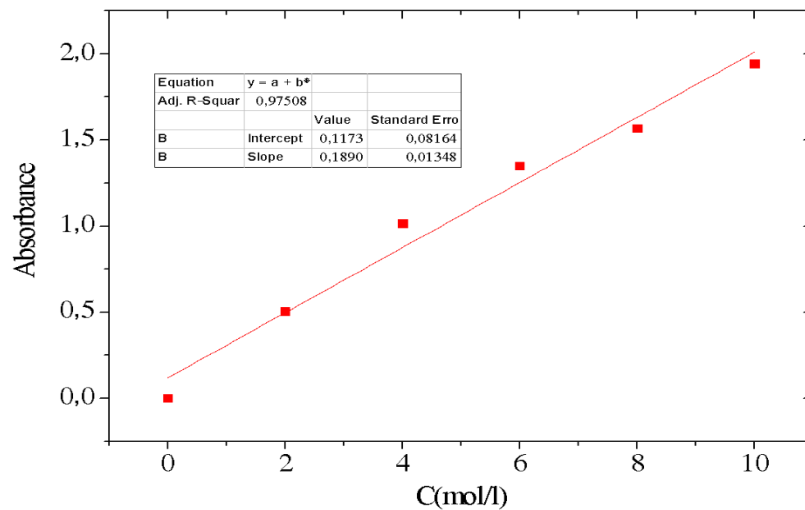


Figure. III.13 : Courbe d'étalonnage

III.3.3. 2 : Détermination de la concentration expérimentale résiduelle $C_{\exp}$

La courbe d'étalonnage illustrée par la figure III.13 a permis d'obtenir l'équation 17 de la droite d'étalonnage :

$$A = 0.1850 C_{\exp} + 0.1173 \quad (17)$$

La concentration résiduelle en bleu de méthylène à chaque instant t dans le milieu réactionnel est obtenue par inversion de l'équation 18 :

$$C_{\exp} = \frac{(A-0.1173)}{0.1850} \quad (18)$$

III.3.3. 3 : Détermination du taux de dégradation

Le taux de dégradation photocatalytique a été calculé à chaque instant après conversion des absorbances mesurées en concentrations par la relation suivante :

$$\tau = \%C = \frac{C_0 - C_{exp}}{C_0} \times 100 \quad (19)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3 suivant:

Tableau III.3 : Valeurs d'absorbance, concentrations et taux de dégradation en fonction de temps.

Temps (min)	Absorbance	C _{exp} (mg/l)	% Taux de dégradation
0	1,876	9,50	0
5	1,874	9,49	0,1
10	1,8089	9,14	3,78
20	1,7656	8,91	6,21
30	1,6596	8,34	12,21
45	1,5289	7,63	19,68
60	1,4083	6,98	26,52
90	1,1674	5,68	40,21
120	0,967	4,59	51,68
180	0,800	3,69	61,14

D'autre part, les résultats obtenus ont été représentés graphiquement par les deux figures suivantes, et ceci afin de d'expliquer la variation temporelle du processus de la photodégradation de colorant du Blue de méthylène en présence de l'oxyde de cérium CeO₂. La diminution progressive de la concentration résiduelle est représentée par la figure. III.14, tandis que l'évolution du taux de dégradation (%) en fonction du temps est illustrée par la figure III.15.

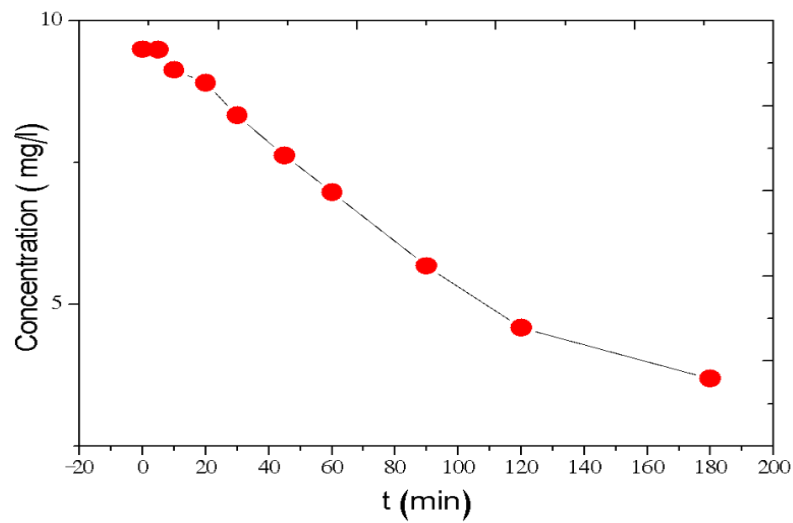


Figure. III.14 : Variation de la concentration expérimentale en fonction de temps

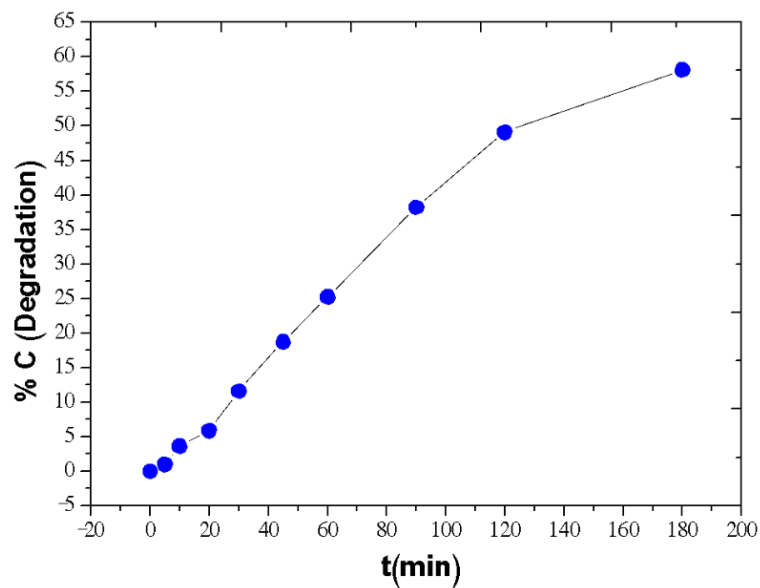


Figure III.15 : Variation du taux de dégradation expérimentale en fonction de temps

Comme nous pouvons le déduire de la figure. III.14 précédente, la concentration du polluant diminue progressivement en fonction de temps au cours de l'irradiation. Par ailleurs, et comme nous pouvons le voir sur la figure III.15, les résultats obtenus montrent une augmentation graduelle du taux de dégradation au cours du temps, passant de 0 % à $t = 0$ min jusqu'à atteindre **61,14 %** à $t = 180$ min. Cette évolution croissante traduit l'efficacité

des radicaux hydroxyles OH générés sous irradiation à la surface du photocatalyseur CeO₂, qui réduisent par minéralisation les molécules de colorant présentes dans la solution. Ces résultats reflètent clairement l'efficacité de l'oxyde de cérium (CeO₂) en tant que photocatalyseur actif pour la dégradation des polluants organiques en solution aqueuse

III.3. 4 : Etude Cinétique de la photodégradation de BM

Le suivi temporel de la photodégradation du bleu de méthylène en présence de l'oxyde de cérium (CeO₂) utilisé comme photocatalyseur constitue la base de l'étude cinétique réalisée dans ce travail.

III.3.4. 1 : Photodégradation du premier ordre

Le processus de la photodégradation catalytique obéit généralement à une loi cinétique de pseudo-premier ordre, dont l'expression mathématique intégrée est donnée par l'équation suivante:

$$\ln C_t = -k \cdot t + \ln C_0 \quad (20)$$

Pour démontrer que le processus de la photodégradation suit une cinétique d'ordre 1, il suffit de tracer le graphe $\ln(C) = f(t)$, ou de manière équivalente, le graphe de $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$.

Si la courbe obtenue est une droite décroissante dont l'équation est : $y = ax + b$, cela montre d'une manière suffisante que le processus de photodégradation obéit effectivement à une cinétique de premier ordre. La constante de vitesse **k** ce n'est que la pente et l'intersection de la droite obtenue avec l'axe des ordonnées donne l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.4 ci-dessous.

Tableau III.4 : Résultats de l'étude cinétique

Temps (min)	Absorbance	Concentration (mg/mol)	Ln C _t
0	1,874	9,50	2,251
5	1,8767	9,49	2.250
10	1,8089	9,14	2,210

20	1,7656	8,91	2.180
30	1,6596	8,34	2.120
45	1,5289	7,63	2,030
60	1,4083	6,98	1,940
90	1,1674	5,68	1,730
120	0,967	4,59	1,523
180	0,800	3,69	1,300

La figure III.16 ci-dessous représente l'évolution de $\ln(C)$ en fonction du temps t , correspondant à la linéarisation du modèle cinétique du premier ordre, dont l'équation de la droite obtenue est de la forme :

$$y = -0,0056 x + 2,27037$$

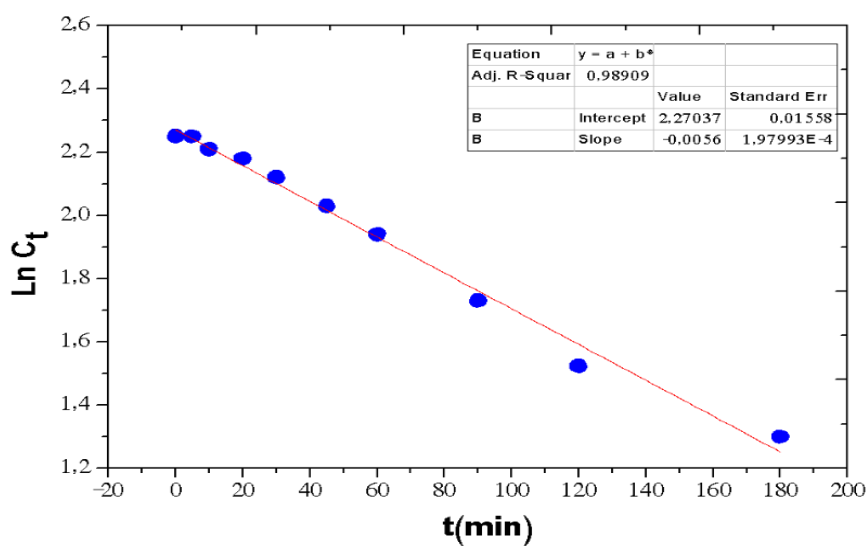


Figure III.16 : Variation de $\ln C$ en fonction de temps

Comme la montre clairement la figure III.16, la régression linéaire appliquée aux données expérimentales de $\ln C$ en fonction du temps indiquant une excellente linéarité ($R^2 = 0,989$), ce qui confirme que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre décrit convenablement la photo dégradation du bleu de méthylène par CeO_2 . Les grandeurs cinétiques déduite de cette étude sont rassemblées dans le tableau III.5 ci-dessous.

Tableau III.5. Grandeurs cinétiques

III.6. 3 : Approximation théorique

III.3.4. 2.1: Détermination des concentrations et des taux de dégradation prédits (Théoriques)

Grandeur	Symbole	Valeur	Source
Concentration initiale	C_0	9,68 (mg/l)	$\ln C_0 = 2,27037$ $C_0 = e^{2,2703} = 9,68$
Pente	a	-0,0056	La droite obtenue par régression linéaire
Constante de vitesse	k	0.0056 (min^{-1})	$k = -\text{pente}$
Temps de demi-réaction	$t_{1/2}$	123,8 (min)	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Coefficient de corrélation	R^2	0,989	La droite obtenue par régression linéaire

Afin de mieux exploiter les résultats obtenus expérimentalement lors de la photodégradation du bleu de méthylène en présence de CeO_2 comme photocatalyseur, il est nécessaire de ne pas se limiter aux valeurs de concentrations déterminées au laboratoire. En effet, l'étude expérimentales ne fournisse qu'un nombre restreint de points dans l'intervalle de temps choisi et demeurent affectées par les incertitudes de mesure inévitables. C'est

pourquoi, il devient possible de calculer à chaque instant une concentration prédite(théorique).

On désigne par concentration théorique ou prédite la valeur calculée mathématiquement à partir du modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Son expression est donnée par la forme exponentielle de l'équation cinétique intégrée du premier ordre mentionné ci-dessous :

$$C_{the} = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (21)$$

C_{the} : La concentration a l'instant t (mg/L).

C_0 : La concentration initiale (mg/L).

k : La constante de vitesse (min^{-1})

t : Le temps (min)

Cette concentration théorique permet d'évaluer le comportement du système au-delà du temps expérimental, et estimer les temps caractéristiques de dégradation. D'autre part, les valeurs du taux de dégradation prédit (théorique) ont également été calculées à chaque instant t à partir de la relation suivante (relation 21, citée précédemment) :

$$\% \text{ Dégradation} = \frac{C_0 - C_{the}}{C_0} \times 100 \quad (22)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.6 suivant:

Tableau III.6 : Valeurs des concentrations et des taux de dégradation prédits

Temps (min)	Concentration prédite (mg/mol)	Dégradation prédite (% C)
0	9,5	0
5	9,23	2.84
10	8,98	5,47
20	8,49	10.63
30	8,03	15.47

45	7,38	22,31
60	6,78	28,63
90	5,73	39,68
120	4,85	48,94
180	3,46	63,57
240	2,48	73,90
300	1,77	81,36
360	1,26	86,73
420	0,90	90,52
480	0,646	93,20
540	0,461	95,14
600	0,330	96,52

Comme on peut le voir sur cette figure III.17, la concentration prédite du bleu de méthylène décroît depuis $C_0 = 9,50$ mg/l à $t = 0$ jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle de 0,33 mg/l à $t = 600$ minutes, ce qui confirme l'efficacité photocatalytique de CeO_2 à pH = 9.

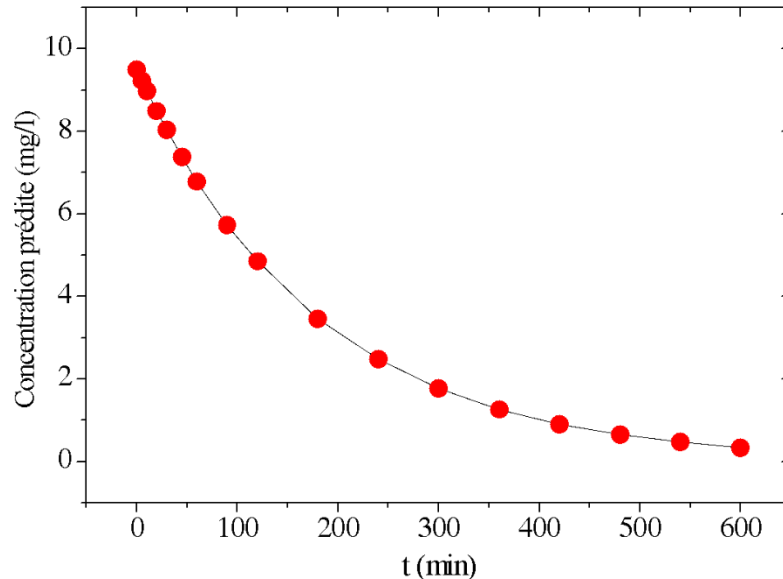


Figure III.17 : Variation de la concentration prédite en fonction de temps

Par ailleurs, les résultats du taux de dégradation photo catalytique prédite affichés dans les tableaux III.6 sont représentés sur la figure III.18 ci-dessous. Comme on peut le voir sur cette figure, la courbe de dégradation prédite présente une allure exponentielle croissante

typique d'une cinétique de pseudo-premier ordre. Elle confirme que CeO_2 à $\text{pH} = 9$ est un photocatalyseur efficace, capable d'atteindre théoriquement **plus de 96 %** de dégradation du bleu de méthylène après 600 minutes d'irradiation continue.

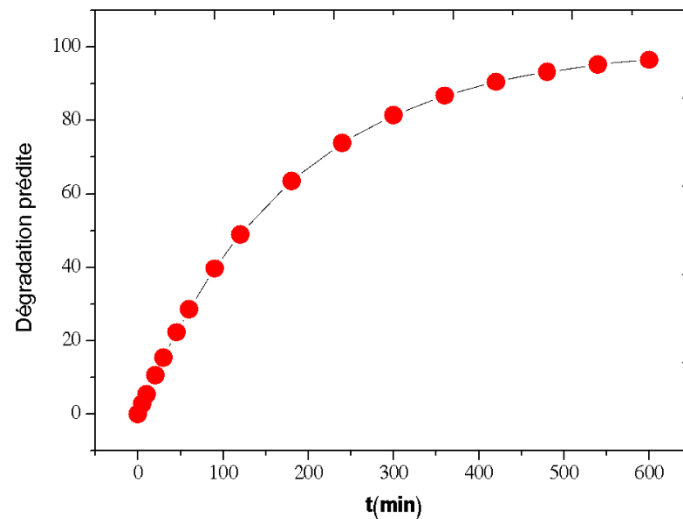


Figure III.18 : Variation de taux de dégradation prédite en fonction de temp

III.3.4. 2. 2 : Détermination de la vitesse initiale de la dégradation

Différentes grandeurs cinétiques peuvent être déterminées et exploitées pour prédire l'évolution du processus de dégradation dont notamment la vitesse initiale de dégradation, qui correspond à la quantité du bleu de méthylène dégradée par minute au début de la réaction.

Selon la loi de Vant'off, la vitesse est donnée comme suit :

$$V_0 = k \cdot C_0 \quad (23)$$

$$V_0 = 0,0056 \cdot 9,5 = 5,32 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

III. 4 : Mécanisme de la photo-dégradation de colorant

Le mécanisme réactionnel des nanoparticules de CeO_2 dans la dégradation du colorant du bleu de méthylène est représenté sur la figure III.19:

Irradiation lumineuse : excitation des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), formation d'une paire électron/trou.

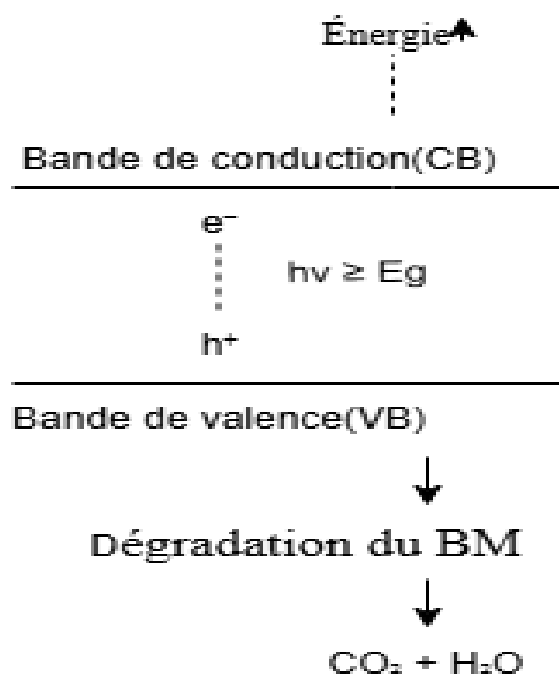


Figure III.19 : Mécanisme de dégradation de BM par le CeO₂

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de la réalisation ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation de nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO_2), ainsi que l'étude et l'évaluation de leur performance et efficacité photocatalytique, en comparant des échantillons obtenus avec et sans ajout de Tween 20 comme tensioactif non ionique.

Dans un premier temps, les nanoparticules de CeO_2 ont été synthétisées avec succès par la méthode de sol-gel voie Pichini en présence et en absence du Tween 20, tensioactif non-ionique comme agent structurant. L'influence de ce surfactant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des produits obtenus a été également évalué.

La formation de la phase pure de CeO_2 a été confirmée par les différentes techniques de caractérisation usuellement utilisées lors de la synthèse des nanostructures. Les deux spectres obtenus par spectroscopie FTIR montrent clairement la présence de la bande caractéristique associée à la vibration de la liaison Ce–O, située entre **420** et **449 cm^{-1}** , ce qui confirme la formation de la phase CeO_2 dans les deux échantillons.

Par ailleurs, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé une structure cristalline de type fluorite cubique, en parfait accord avec la fiche JCPDS n° 34-0394. Ces résultats montrent que l'ajout de tensioactif affecte d'une manière significative la cristallisation et l'homogénéité structurale sans modifier le paramètre de maille des nanostructures obtenues.

En outre, la spectroscopie UV-visible a mis en évidence le caractère semiconducteur de CeO_2 , dans les deux cas, avec une absorption intense dans le domaine ultraviolet et une transparence quasi-totale au-delà de 380 nm dans le visible.

D'autre part, les valeurs de gap optique obtenues en présence et en absence de Tween 20 sont respectivement 3,41 et 2,85 eV. Cet écart de valeur est attribué à l'action du tensioactif non-ionique Tween 20 qui joue le rôle d'agent de contrôle de croissance (capping agent), limitant ainsi la taille des nanoparticules lors de la synthèse. Ceci s'explique par le fait que des particules plus petites présentent un gap plus grand.

Conclusion générale

Dans le prolongement de ce travail, la détermination du pH au point de charge nulle pH_{pcz} a permis d'obtenir une valeur d'environ 7,22. Cette dernière a été utilisée ensuite comme référence pour l'étude de l'influence du pH sur le procédé d'élimination du bleu de méthylène comme polluant organique par l'oxyde de cérium comme catalyseur, mettant en évidence une meilleure efficacité en milieu basique.

Finalement, les nanoparticules dioxyde de cérium de CeO₂ obtenues ont été testées en tant que photocatalyseurs pour la dégradation du **bleu de méthylène** comme polluant organique. Les résultats obtenus ont montré un taux de dégradation photocatalytique autour de **62 %**, démontrant ainsi le pouvoir de ces nanostructures pour le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques.

Références

Références

1. Gleiter, H.: NANOSTRUCTURED MATERIALS : BASIC CONCEPTS AND. 48, (2000)
2. Talebi, S.F., Mohammadparast-Tabas, P., Hosseini, S.A., Shahriari, A., Zare-Bidaki, M., Askari, S.F., Yousefi, M., Sedighi, M.: Green synthesis of cerium oxide nanoparticles using *Quercus infectoria*: Characterization and evaluation of antibacterial and antioxidant activities. *Results Chem.* 10, 101741 (2024). <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2024.101741>
3. Nosrati, H., Heydari, M., Khodaei, M.: Cerium oxide nanoparticles: Synthesis methods and applications in wound healing. *Mater. Today Bio.* 23, 100823 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100823>
4. Nyoka, M., Choonara, Y.E., Kumar, P., Kondiah, P.P.D., Pillay, V.: Synthesis of cerium oxide nanoparticles using various methods: Implications for biomedical applications. *Nanomaterials.* 10, (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10020242>
5. Dziembaj, R., Molenda, M., Chmielarz, L.: Ceria-Zirconia Nanocrystals and Their Aggregates Showing. (2023)
6. Khan, M.A., Chaman, M., Azam, A.: Antibacterial and sunlight - driven photocatalytic activity of graphene oxide conjugated -. *Sci. Rep.* 1–17 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-54905-0>
7. Samaru, M., Mohanto, S., Prabhu, A., K, S.C., Nag, S., Sultana, R., Ahmed, M.G.: Sustainable biogenic synthesis of cerium oxide nanoparticles (CeO_2 NPs) using *Cinnamomum verum* bark : An in vitro physicochemical and biological assessment. (2025)
8. Mahalakshmi, S., Latha, R.S.: Synthesis and characterization of cerium oxide (CeO_2) nanocrystals. 4875–4879 (2020)
9. An, R., Ahmad, Z., Ab, S., Imtiaz, W., Ma, S.: *Annals of Materials Science & Engineering* Photocatalytic Performance of CeO_2 Nanoparticles Synthesized via Sol-Gel Method under Different Acidic pH Conditions for Methylene Blue Degradation in Wastewater. 9, (2025)
10. Pechini, M.P.: (enno&p and alway. (1967)

Références

11. Hosseini, M., Amjadi, I., Mohajeri, M., Mozafari, M.: Sol-gel synthesis, physico-chemical and biological characterization of cerium oxide/polyallylamine nanoparticles. *Polymers* (Basel). 12, 1–14 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12071444>
12. Morsy, S.M.I.: Role of surfactants in nanotechnology and their applications. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci.* 3, 237–260 (2014)
13. ROLE OF SURFACTANT ON SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CERIUM OXIDE (CeO_2) NANO PARTICLES BY MODIFIED CO-PRECIIPITATION METHOD. 31–35 (2017)
14. Kusuma, K.B., Manju, M., Ravikumar, C.R., Raghavendra, N., Amulya, M.A.S., Nagaswarupa, H.P., Murthy, H.C.A., Kumar, M.R.A., Shashi Shekhar, T.R.: Photocatalytic degradation of Methylene Blue and electrochemical sensing of paracetamol using Cerium oxide nanoparticles synthesized via sonochemical route. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 11, 100304 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100304>
15. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P.: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. 77, 8524 (2001)
16. Modi, S., Yadav, V.K., Amari, A., Alyami, A.Y., Gacem, A., Harharah, H.N., Fulekar, M.H.: Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye from Wastewater by Using Doped Zinc Oxide Nanoparticles. *Water* (Switzerland). 15, (2023). <https://doi.org/10.3390/w15122275>
17. Herrmann, J.: Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. 53, 69131 (1999)
18. Kalland, L.E., Norberg, S.T., Kyrklund, J., Hull, S., Eriksson, S.G., Norby, T., Mohn, C.E., Knee, C.S.: C-type related order in the defective fluorites $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ studied by neutron scattering and: Ab initio MD simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 24070–24080 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6cp04708d>
19. Vita, A.: Catalytic Applications of CeO_2 -Based Materials. 5–8 (2020)
20. Lin, M., Yan, Y., Jiang, D., Li, X., Li, R., Wu, Y.: Insights into influence of CeO_2

Références

- crystal structure effects on hydrothermal hydrogenation for palmitic acid over Ni/CeO₂ catalysts. *Chem. Eng. J.* 475, 146357 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146357>
21. Wang, Y., Sc, M., Omanovic, S., Rochefort, D.: NANOSTRUCTURED FUNCTIONAL METAL OXIDE-BASED Par.
 22. Liu, J., Dou, Z., Zhang, T. an: Preparation of oxygen vacancy-controllable CeO₂ by electrotransformation of a CeCl₃ solution and its oxidation mechanism. *Ceram. Int.* 46, 5976–5982 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.052>
 23. Khan, M.E., Khan, M.M., Cho, M.H.: Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures. *Sci. Rep.* 7, 1–17 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06139-6>
 24. Sayyed, S.A.A.R., Beedri, N.I., Pathan, H.M.: Spinach extract and Eosin-Y co-sensitized ceria photoanode for dye sensitized solar cell application: effect of dye adsorption time. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28, 5075–5081 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6145-2>
 25. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A.: Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. status solidi.* 15, 627–637 (1966)
 26. Aktas, S., Hasanli, I.S., Demiroglu, A., Caglar, M.: Band gap tunability and optical properties of sol-gel derived Fe-doped CeO₂ films. *Phys. B Condens. Matter.* 675, 415621 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415621>
 27. Zhang, R., Liu, X., Liang, H., Yang, X., Li, J., Ye, W., Wang, X., Liu, B.: Probing the role of surface activated oxygen species of CeO₂ nanocatalyst during the redox cycle in CO oxidation. *RSC Adv.* 12, 26238–26244 (2022). <https://doi.org/10.1039/d2ra03533b>
 28. Nadjia, L., Abdelkader, E., Naceur, B., Ahmed, B.: CeO₂ nanoscale particles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UVA light irradiation. *J. Rare Earths.* 36, 575–587 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.01.004>
 29. Zhang, C., Gao, S., Yu, D., Zhou, S., Wang, L., Yu, X., Zhao, Z.: Research progress on preparation of cerium-based oxide catalysts with specific morphology and their

Références

- application for purification of diesel engine exhaust. *J. Rare Earths*. 42, 1187–1216 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.12.001>
30. Foroutan, Z., Sabouri, Z., Afshari, A.R., Mostafapour, A., Far, B.F., Jalili-Nik, M., Darroudi, M.: Green synthesis of cerium oxide nanoparticles via *Linum usitatissimum* seeds extract and assessment of its biological effects. *Micro Nano Lett.* . 19, 1–9 (2024). <https://doi.org/10.1049/mna2.70003>
31. Ali, M.H.H., Abdelkarim, M.S., Al-Afify, A.D.G.: Characterization and photodegradation of methylene blue dye using bio-synthesized cerium oxide nanoparticles with *Spirulina platensis* extract. *Discov. Appl. Sci.* 6, (2024). <https://doi.org/10.1007/s42452-024-05736-1>
32. Yadav, I.D., Ansari, A., Yadav, D., Garje, S.S.: Facile synthesis of CeO₂ nanoparticles and their applications in photodegradation of methylene blue and as supercapacitor electrode material. *Bull. Mater. Sci.* 46, 1–8 (2023). <https://doi.org/10.1007/s12034-023-02921-7>
33. Kalaycıoğlu, Z., Özüğür Uysal, B., Pekcan, Ö., Erim, F.B.: Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution with Cerium Oxide Nanoparticles and Graphene Oxide-Doped Polyacrylamide. *ACS Omega*. 8, 13004–13015 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00198>
34. Brinker, C.J., Scherer, G.W.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (2013)
35. Chimie, L. De, Condensde, D.M., Ua, C., Curie, M., Jussieu, P., Cedex, P.: SOL-GEL C H E M I S T R Y O F T R A N S I T I O N M E T A L O X I D E S J . Livage , M . H e n r y and C . S a n c h e z. 250341 (1989)
36. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C.: Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* 18, 259–341 (1988). [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
37. Pierre, A.C.: *Introduction to sol-gel processing*. Springer Nature (2020)
38. Sanchez, C., Soler-Illia, G.J. de A.A., Ribot, F., Lalot, T., Mayer, C.R., Cabuil, V.: Designed hybrid organic– inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. *Chem. Mater.* 13, 3061–3083 (2001)

Références

39. Masui, T., Fujiwara, K., Machida, K., Adachi, G., Sakata, T., Mori, H.: Characterization of cerium (IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles. *Chem. Mater.* 9, 2197–2204 (1997)
40. Pechini, M.P.: Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, (1967)
41. Calvache-Muñoz, J., Prado, F.A., Rodríguez-Páez, J.E.: Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 529, 146–159 (2017)
42. Kakihana, M.: Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *J. sol-gel Sci. Technol.* 6, 7–55 (1996)
43. Peverari, C., Pires, A.M., Gonçalves, R.R., Serra, O.A.: Synthesis, structural and morphological characterization of CeO₂-ZnO nanosized powder systems from Pechini’s method. *Eclet. Quim.* 30, 59–64 (2005). <https://doi.org/10.1590/S0100-46702005000100008>
44. Lessing, P.A.: Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 68, 1002–1007 (1989)
45. Periyat, P., Laffir, F., Tofail, S.A.M., Magner, E.: A facile aqueous sol–gel method for high surface area nanocrystalline CeO₂. *RSC Adv.* 1, 1794–1798 (2011)
46. Gnanam, S., Rajendran, V.: Facile sol-gel preparation of Cd-doped cerium oxide (CeO₂) nanoparticles and their photocatalytic activities. *J. Alloys Compd.* 735, 1854–1862 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.330>
47. Fudala, A.S., Salih, W.M., Alkazaz, F.F.: Synthesis different sizes of cerium oxide CeO₂ nanoparticles by using different concentrations of precursor via sol–gel method. *Mater. Today Proc.* 49, 2786–2792 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.09.452>
48. Taghavi Fardood, S., Yekke Zare, F., Moradnia, F., Ramazani, A.: Preparation, characterization and photocatalysis performances of superparamagnetic MgFe₂O₄@CeO₂ nanocomposites: Synthesized via an easy and green sol–gel method. *J. Rare Earths.* 43, 736–742 (2025). <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2024.03.006>

Références

49. Yaseen, Y.S., Naeem, G.A.: The Effect of pH on the Properties of Hydrothermally Synthesized CeO₂ Nanoparticles. Yasir S. Yaseen Ghassan A. Naeem SJPS. 2025, 193–202 (2025)
50. Kumar, R., Yadav, V., Singh, P., Sonkar, P.K., Kumar, U., Singh, S.: Effect of calcination temperature on the structural, microstructure, and electrical properties of CeO₂ nanoparticles as a solid electrolyte for IT-SOFC application. *Adv. Powder Technol.* 35, 104710 (2024). <https://doi.org/10.1016/J.APT.2024.104710>
51. Ramos-Huerta, L.A., Aguilar-Martínez, O., Piña-Pérez, Y., Santes, V., Lartundo Rojas, L., Tzompantzi, F., Santolalla-Vargas, C.E.: Effect of calcination temperature on CeO₂-based catalysts with enhanced photocatalytic degradation of phenol under UV light. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 187, 109123 (2025). <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2024.109123>
52. Talebi, S.F., Mohammadparast-Tabas, P., Hosseini, S.A., Shahriari, A., Zare-Bidaki, M., Askari, S.F., Yousefi, M., Sedighi, M.: Green synthesis of cerium oxide nanoparticles using *Quercus infectoria*: Characterization and evaluation of antibacterial and antioxidant activities. *Results Chem.* 10, 101741 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101741>
53. Fudala, A.S., Salih, W.M., Alkazaz, F.F.: Synthesis different sizes of cerium oxide CeO₂ nanoparticles by using different concentrations of precursor via sol–gel method. *Mater. Today Proc.* 49, 2786–2792 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.09.452>
54. Soren, S., Besso, M., Parhi, P.: A rapid microwave initiated polyol synthesis of cerium oxide nanoparticle using different cerium precursors. *Ceram. Int.* 41, 8114–8118 (2015). <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.03.013>
55. Bumajdad, A., Eastoe, J., Mathew, A.: Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* 147–148, 56–66 (2009). <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2008.10.004>
56. Ni, Y., Ge, X., Zhang, Z.: Fabrication of CdS/polyacrylonitrile nanocomposites by γ -irradiation in an ethanol solution. *Mater. Sci. Eng. B.* 130, 61–65 (2006). <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2006.02.048>
57. Dave, N., Joshi, T.: A Concise Review on Surfactants and Its Significance. *Int. J.*

Références

- Appl. Chem. 13, 663–672 (2017). <https://doi.org/10.37622/ijac/13.3.2017.663-672>
58. De, S., Malik, S., Ghosh, A., Saha, R., Saha, B.: A review on natural surfactants. RSC Adv. 5, 65757–65767 (2015)
59. Rosen, M.J., Kunjappu, J.T.: Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons (2012)
60. Paschalidou, P., Theocharis, C.R.: Surface properties of ceria synthesised using Triton-X based reverse microemulsions. RSC Adv. 9, 7025–7031 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8ra08947g>
61. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S.: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature. 359, 710–712 (1992)
62. Rahman, O., Ali, A., Hussain, A., Khan, S.A., Tariq, M., Urooj, S., Mihet-Popa, L., Khan, Q.: Investigation of CeO₂ nanoparticles on the performance enhancement of Insulating Oils. Heliyon. 9, e19264 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19264>
63. Bumajdad, A., Zaki, M.I., Eastoe, J., Pasupulety, L.: Microemulsion-based synthesis of CeO₂ powders with high surface area and high-temperature stabilities. Langmuir. 20, 11223–11233 (2004)
64. Laberty-Robert, C., Long, J.W., Lucas, E.M., Pettigrew, K.A., Stroud, R.M., Doescher, M.S., Rolison, D.R.: Sol–gel-derived ceria nanoarchitectures: synthesis, characterization, and electrical properties. Chem. Mater. 18, 50–58 (2006)
65. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A.: TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. Appl. Catal. B Environ. 49, 1–14 (2004)
66. Cenens, J., Schoonheydt, R.A.: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension. Clays Clay Miner. 36, 214–224 (1988)
67. Bolotin, P.A., Baranovsky, S.F., Evstigneev, M.P.: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 64, 693–697 (2006)

Références

68. Mills, A., Le Hunte, S.: An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108, 1–35 (1997)
69. Tardivo, J.P., Del Giglio, A., De Oliveira, C.S., Gabrielli, D.S., Junqueira, H.C., Tada, D.B., Severino, D., de Fátima Turchiello, R., Baptista, M.S.: Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications. *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* 2, 175–191 (2005)
70. Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R.: Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresour. Technol.* 58, 217–227 (1996)
71. Hunger, K.: *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons (2007)
72. Fudala, A.S., Salih, W.M., Alkazaz, F.F.: Synthesis different sizes of cerium oxide CeO₂ nanoparticles by using different concentrations of precursor via sol–gel method. *Mater. Today Proc.* 49, 2786–2792 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.452>
73. Mamatha, M.G., Ansari, M.A., Begum, M.Y., Prasad B, D., Al Fatease, A., Hani, U., Alomary, M.N., Sultana, S., Puneekar, S.M., Nivedika, M.B., Lakshmeesha, T.R., Ravikiran, T.: Green Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles, Characterization, and Their Neuroprotective Effect on Hydrogen Peroxide-Induced Oxidative Injury in Human Neuroblastoma (SH-SY5Y) Cell Line. *ACS Omega.* 9, 2639–2649 (2024). <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07505>
74. Truffault, L., Truffault, L.: Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d ' oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires To cite this version : HAL Id : tel-00604174 UNIVERSITÉ D ' ORLÉANS Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d ' oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. (2011)
75. Zhou, L., Li, X., Yao, Z., Chen, Z., Hong, M., Zhu, R., Liang, Y.: Transition-Metal Doped Ceria Microspheres with Nanoporous Structures for CO Oxidation. *Nat. Publ. Gr.* 1–7 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep23900>
76. Bao, B., Sun, Y., Li, X., Li, L., Yu, Y.: Tuning the UV absorbing ability of CeO₂ nanoparticles with F[−] doping. *FlatChem.* 39, 100494 (2023)

Références

77. Song, Y., Liu, Y., Ou, X.: Heat-rate-controlled hydrothermal crystallization of high-performance $\text{LiMnO}_0.7\text{FeO}_{0.3}\text{PO}_4$ cathode material for lithium-ion batteries. *Ceram. Int.* 46, 5069–5076 (2020)
78. Sayyed, S.A.A.R., Beedri, N.I., Bhujbal, P.K., Shaikh, S.F., Pathan, H.M.: Eosin-Y Sensitized Bi-layered ZnO Nanoflower- CeO_2 Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells Application. *ES Mater. Manuf.* 10, 45–51 (2020). <https://doi.org/10.30919/esmm5f939>
79. Makuła, P., Pacia, M., Macyk, W.: How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra, (2018)
80. Chibac-Scutaru, A.L., Podasca, V., Dascalu, I.A., Melinte, V.: Exploring the Influence of Synthesis Parameters on the Optical Properties for Various CeO_2 NPs. *Nanomaterials*. 12, 1–15 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12091402>
81. Ali, M.M., Mahdi, H.S., Parveen, A., Azam, A.: Optical properties of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles synthesized by hydroxide mediated method. In: AIP Conference Proceedings. p. 30044. AIP Publishing LLC (2018)
82. Kannan, K., Radhika, D., Sadasivuni, K.K., Reddy, K.R., Raghu, A. V.: Nanostructured metal oxides and its hybrids for photocatalytic and biomedical applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 281, 102178 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102178>
83. El-Hagary, M., Shaaban, E.R., Moustafa, S.H., Gad, G.M.A.: The particle size-dependent optical band gap and magnetic properties of Fe-doped CeO_2 nanoparticles. *Solid State Sci.* 91, 15–22 (2019)
84. Namjesnik, D., Mutka, S., Iveković, D., Gajović, A., Willinger, M., Preočanin, T.: Application of the surface potential data to elucidate interfacial equilibrium at ceria/aqueous electrolyte interface. *Adsorption*. 22, 825–837 (2016)