



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMCCEN

MEMOIR

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES-DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

Mlle BenaissaHiyameHafsa

Mlle BenhamidaImeneWafaa

Sur le thème

***Photodégradation des Colorants avec des
Complexes à Base de Schiff de Cuivre***

Soutenu le 23juin2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme El Korso Sanaa	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme Guellil Fatima Z	Professeure	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme Azzi Hadjer	MCA	Université d'Ain Timouchent	Examinatrice

Dédicace :

*Nous rendons grâce à ALLAH de nous avoir donné la force, la volonté
et la santé pour réaliser ce travail.*

A la mémoire de celle qui me manquera toujours, ma mère,

*Je dédie ce travail à mon pilier mon très cher papa pour son amour,
sa confiance et pour les valeurs qu'il m'a transmises,*

*À Maïssa qui m'a toujours soutenu .Je rends grâce pour la chance
que j'ai eue de l'avoir comme sœur,*

*À ma 2^{ème} maman Karima pour son soutien constant et ses
encouragements,*

*A ma meilleure amie Hadil qui depuis des années m'encourage, me
comprend et a toujours été à mes côtés, que dieu lui donne du
bonheur, santé et réussite,*

À mon binôme Imane avec qui j'ai partagé cette expérience.

Heyeme.B

Commençant au nom de Dieu, qui m'a donné la force et la patience pour atteindre ce que je suis.

Je dédie se travaille :

*Au plus précieux et au plus cher à mon cœur, **mes parents** pour l'amour, la tendresse, le sacrifice et la confiance.*

J'espère que dieu les bénisse avec une bonne santé et une longue vie. je t'aime maman, je t'aime papa.

*A **mes grands-mères.***

*A mes frères : **Mehdi, Zouhir, Oussama, Walid***

*A mon petit ange ma sœur : **Manel***

*A mon chère binôme **Heyeme***

*A mes deux familles : **BENHAMIDA et BENMEHDI***

*Aux sœurs de cœur : **ASSIA, NESRINE, AMEL**, que j'ai rencontrées à l'université, et qui sont devenues des amies de toute une vie.*

*A toute la promo catalyse et membres de laboratoire **LCSCO**, et **LCIE** avec qui on formait une grande famille.*

Imene.B

Remerciements

*Les travaux de recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés en collaboration entre le Laboratoire de Chimie inorganique et Environnement **LCIE** et le laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique **LCSCO** à l'Université Abou- BekrBelkaid Tlemcen Algérie, sous la direction respectueuse des professeurs **BenguellaBelkacem** et **Choukchou-braham Noureddine**.*

On tient à leur adresser nos vifs remerciements pour nous avoir accueillis au sein de leur équipe et d'avoir bien voulu diriger notre mémoire.

*Notre gratitude et nos chaleureux remerciements sont adressés à madame **Guellil-ChiboubFellah Fatima Zohra**, professeure à l'université de Tlemcen, à qui nous adressons notre profonde gratitude d'avoir accepté la charge de nous encadrer. Nous la remercions vivement pour son aide précieux, pour ses conseils éclairés au long de ce travail et pour la qualité de son encadrement si sérieux. Son dynamisme, sa générosité et sa grande patience*

*Nos remerciements vont également à : madame **Hamza Reguig-El Korso Sanaa**, professeure à l'université de Tlemcen, qui nous a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'elle veuille bien trouver ici toute notre gratitude.*

*Madame **Azzi Hadjer**, Maître de conférences A à l'université de AinTimouchent qui a accepté d'examiner ce travail.*

*Nous voudrions également remercier tous les membres des laboratoires **LCIE** et **LCSCO**. Nous ne saurons oublier toutes personnes qui a contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail.*

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences à l'Université de Tlemcen et à toute l'équipe de formation de la Catalyse.

*À tous les membres de laboratoire LCIE qui nous ont écoutés, conseillé, aidé, avec patience, rigueur et sympathie : **Docteur Guenfoud Fouad- Dar kebira Fatma –DombiaMouhamed***

*Nous tenons aussi à adresser nos sentiments de reconnaissance et de remerciements à **Mr Mohamed** Technicien du LCIE, pour sa disponibilité, sa bienveillance, ses nombreuses qualités humaines et pour toute l'aide qu'il nous apportée au quotidien.*

*Nous ne saurions oublier de remercier **Mr Benmansour**, pour la réalisation des spectres UV. Nos remerciements s'étendent également à nos amies de la promotion.*

Tables de matière

Introduction :	1
Chapitre I : Etude bibliographique	2
I. Les polluants organiques :.....	2
I.1 Le bleu de méthylène (BM) :	2
I.2 La Rhodamine B :	3
I.3.Le cristal violet :	4
II. Complexes à base de Schiff :	4
II.1. Définition des bases de Schiff :	4
III. Méthodes de laphoto dégradation :	6
Le Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :	6
IV. Conclusion :	8
Chapitre II : Méthodes d'analyse	9
I. Mode opératoire :	9
II. Matériels utilisés	9
1.Spectroscopie infra rouge (IR)	9
2. Spectrophotométrie UV/visible	10
1. a. Spectrophotomètre UV-Visible :	11
2. DRX :	11
3. B. 1. Mode opératoire :	12
3.b.2. Appareillage :	13
4.Analyse élémentaire	13
5.Carbone Organique Total COT	14
Réacteur photochimique :	15
4. Lampe UV :	15
5. Centrifugeuse :	16
Chapitre III	17
I.Caractérisation des 2 complexes	17
I.1. DRX	17
2. IR :	18
3.UV :	19
II.Photocatalyse :	20
1.Rh B :	21
2. Cristal violet :	25

3.Bleu de méthylène :	28
Conclusion générale :	33
References :	34

Introduction générale

H₂O, la formule de la vie, c'est dans l'eau que sont apparues les premières formes de vie, il y a plus de 3,5 milliards d'années. Cette source de vie et de plaisirs, est une composante majeure de l'histoire des civilisations. Elle a conditionné l'évolution de l'homme depuis la préhistoire. Mais parler de l'eau, c'est aussi aujourd'hui poser le problème de la pollution et de la survie de l'humanité.^[1]

Afin de contribuer dans l'élimination de ces polluants, l'objectif principal de notre travail est l'étude de l'efficacité de deux nouveaux complexes de Cuivre à base de Schiff, jouant le rôle de catalyseurs, sur la dégradation des polluants contenus dans les eaux usées.

Qu'est-ce que c'est que la photocatalyse ?

La photocatalyse est un domaine de la chimie qui traite des réactions chimiques qui se produisent en présence de lumière et de photocatalyseurs. Etymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : *photos* (lumière), *kata* (vers le bas ou l'arrière) *et lysis* (dissolution ou décomposition).

Cette technique est efficace dans le traitement des eaux usées et à beaucoup aider à dégrader efficacement les polluants organiques surtout qu'elle est écologique et rentable.

Les composés de base de Schiff ont également été utilisés comme ligands avec les ions métalliques dans la dégradation des colorants, de cristaux liquides et de puissants inhibiteurs de corrosion.^[2]

Les complexes de métaux de transition ayant des ligands de base de Schiff jouent un rôle essentiel dans l'industrie de la technologie moderne et les processus de la vie.^[3] Surtout ceux à base de cuivre et qui sont généralement stables à l'air et à l'humidité, leur diversité structurale est due principalement au cuivre d⁹. Le cuivre a également fait l'objet d'une attention particulière en tant que photo catalyseur grâce à ses propriétés photo physiques et photochimiques dans la plupart des réactions de photo réduction.^[1]

En plus de leur effet dégradant des colorants, les complexes de bases de Schiff dérivés de différentes diamines et d'aldéhydes sont souvent appliqués en chimie inorganique et analytique. Ces derniers ont plusieurs avantages dans les domaines des composés organométalliques ils jouent aussi un grand rôle pharmacologique thérapeutique, analgésique, anti-inflammatoire, antipyrétique, antimicrobien et anti- activités cancéreuses, antioxydants, électrochimie, photo catalyseurs, liaison à l'ADN et matériaux énergétiques.^[4]

Chapitre I

Etude Bibliographique

I. Les polluants organiques :

Les couleurs, qui contribuent de manière significative à la beauté de la nature, sont essentielles à la désirabilité et à l'acceptation de la plupart des produits utilisés dans la société moderne. Les humains ont coloré leur environnement et leurs vêtements avec une grande gamme de colorants naturels dérivés d'animaux et de végétaux et de couleurs synthétiques.

En effet, les couleurs synthétiques font partie intégrante de nos vies car elles se retrouvent dans une large gamme de produits, des vêtements aux accessoires..., malheureusement les colorants organiques sont l'un des plus grands groupes de polluants qui s'infiltrent dans les eaux usées provenant des textiles et d'autres processus industriels. Pour cela diverses approches ont été établies pour éliminer les différents types de colorants organiques dont trois types seront étudiés dans ce manuscrit.

I.1 Le bleu de méthylène (BM) :

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant hydrosoluble utilisé depuis longtemps dans l'industrie et la médecine. [5]

C'est un médicament établi avec une longue histoire d'utilisation, le BM a été classiquement utilisé dans le traitement du paludisme, de la méthémoglobinémie et de l'intoxication au monoxyde de carbone, ainsi que comme coloration histologique. Le premier médicament synthétique, à base de bleu de méthylène (BM), a une histoire de 120 ans de réactifs thérapeutiques et de coloration. Ces dernières années, le BM a suscité un grand intérêt en tant qu'agent antipaludéen et éventuellement en tant que traitement potentiel des maladies neuro-dégénératives telles que la maladie d'Alzheimer. [6]

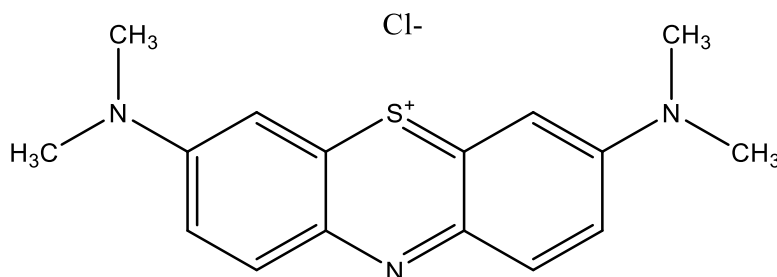


Figure I.1. Formule développée du Bleu de méthylène [7]

I.3. Le cristal violet :

Le chlorure d'hexaméthylpararosaniline est un colorant de la famille des triphénylméthanés, très utilisés dans l'industrie alimentaire, cosmétique, du cuir, du papier, dans l'industrie textile, mais également en tant qu'additif dans des comprimés et des capsules pharmaceutiques, à des fins de diagnostic médical ou biologique..^[9]

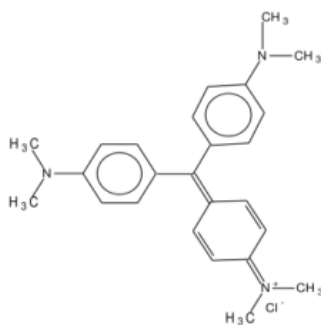


Figure I.3. Structure du Cristal violet

Tableau I.3. Caractéristiques physicochimiques du Cristal violet

Nom IUPAC	Chlorure de 4-[4, 4'-bis (diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2, 5-dien-1-ylidène]diméthylammonium
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Masse molaire	407, 979 ± 0, 025 g.mol ⁻¹ C 73, 6 %, H 7, 41 %, Cl 8, 69 %, N 10, 3 %,
T° fusion	215 °C (décomposition)
Solubilité	4 g.l ⁻¹ (eau, 25 °C)

II. Complexes à base de Schiff :

L'un des domaines important et intéressant de la chimie est la chimie de coordination des complexes de métaux de transition avec des ligands à base de Schiff.^[10]

Plusieurs travaux ont été effectués sur la photo dégradation en utilisant ces complexes comme catalyseurs pour l'élimination de différents colorants persistants dans l'eau, en présence d'une lampe UV ou Visible et du peroxyde d'Hydrogène^[11]

II.1. Définition des bases de Schiff :

La base de Schiff a été découverte par l'Allemand Hugo Schiff (1834 et 1915), chimiste et lauréat du prix Nobel Réactif de Schiff.^[12]

Ce type de composé contient de l'azote à double liaison carbone (le produit de condensation d'une amine et des composés carbonylés), les atomes d'azote se lient à un groupe aryle ou à un groupe alkyle (R), mais pas à l'hydrogène^[13]

Pendant la réaction entre une fonction cétone ou Aldéhyde et une fonction amine la double liaison C=O devient C=N et on obtient notre base de Schiff^[18]

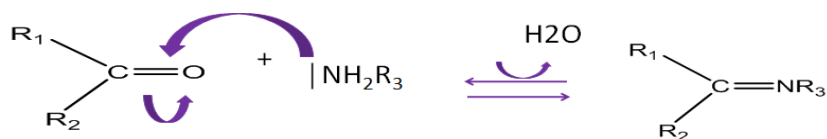


Figure I.4. Réaction générale de formation d'une base de Schiff

Ce type de composés peuvent provenir aussi d'une diamine avec deux fonctions aldéhydes, dont chacune va réagir avec un côté de la diamine afin d'obtenir des ligands symétriques ou non symétriques. Une fois le ligand obtenu on lui ajoute le métal pour avoir le complexe à base de Schiff.^[14]

Dans notre cas, la réaction est réalisée par la condensation d'un équivalent de la 1,3-diamino-2-propanol avec deux équivalents d'ortho-vanilline en présence d'un sel métallique de cuivre.

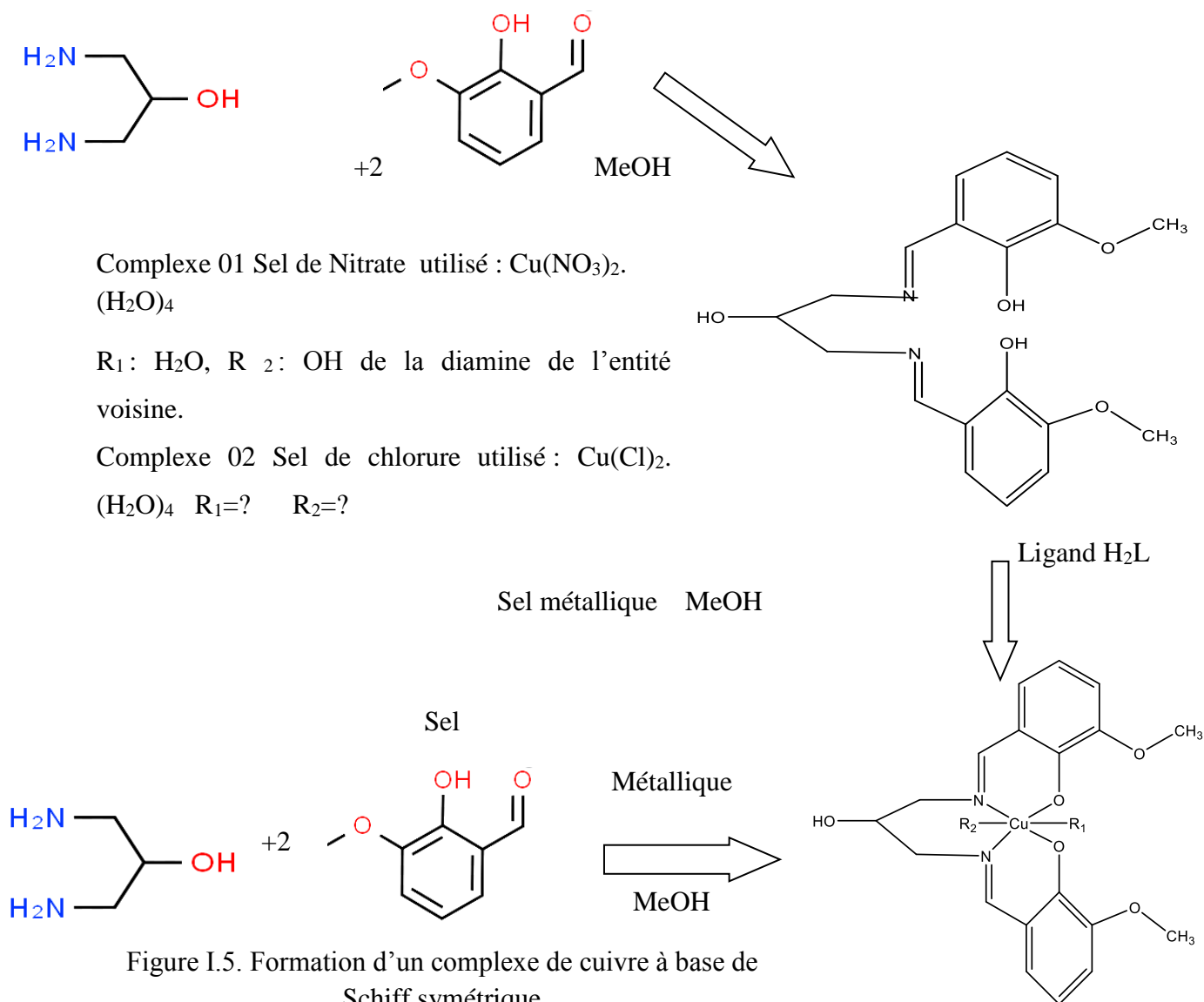


Figure I.5. Formation d'un complexe de cuivre à base de Schiff symétrique

Le complexe 01 a été synthétisé et caractérisé par la doctorante Dar Kebira Fatma.

Le complexe 02 a été synthétisé par la doctorante Dar Kebira Fatma et caractérisé par nous.

Comme nous allons travailler avec un complexe à base de cuivre nous allons nous intéresser à ce dernier. Le cuivre(II) adopte parfois une géométrie de coordination plan carré, parfois trigonal avec deux ligands axiaux et généralement une géométrie octaédrique. [14]

La synthèse du complexe 1 dans le méthanol a donné une solution verte transparente après 2h d'agitation. Des monocristaux ont été recueillis après avoir laissé le mélange une semaine en évaporation lente. L'étude structurale du composé 1 nous a permis d'obtenir la structure représentée dans la figure I.6. [15]

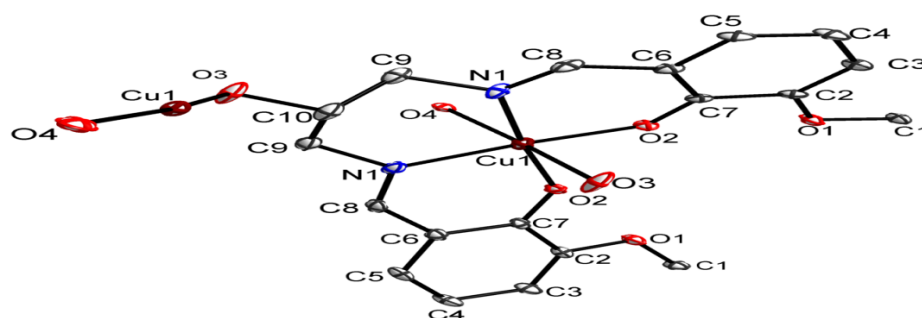


Figure I.6. Représentation DIAMOND de l'unité asymétrique du complexe de Cuivre. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 30% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté

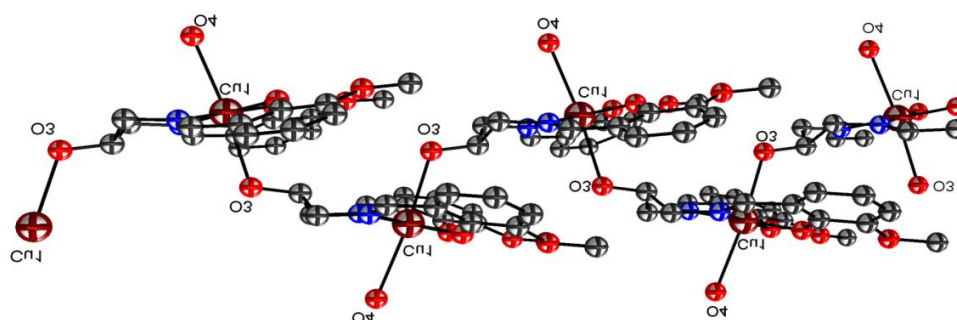


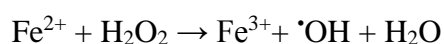
Figure I.7. Représentation DIAMOND d'une chaîne de complexe de Cuivre

III. Méthodes de la photo dégradation :

Relation entre photo catalyse et procédés d'oxydation avancée

Le Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :

En 1894, Fenton découvre que le ferreux en milieu acide favorise fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène. [16] Ceci est principalement dû à la formation de radicaux libres $\cdot\text{OH}$, qui sont les espèces oxydantes de cette réaction :



L'utilisation d'un intermédiaire radicalaire qui est principalement le radical hydroxyle ($\text{HO}\cdot$) est indispensable dans ce type de réaction. Ces entités produites sont rapides, réactives et non sélectives pour la plupart des composés organiques connus pour être difficiles à s'oxyder. Le radical $\text{OH}\cdot$ possède de fortes propriétés et participe à l'oxydation des composés organiques en séparant l'hydrogène du radical organique libre $\text{R}\cdot$ [17]

Comme nous allons travailler dans un milieu homogène, nous allons nous intéresser à la photocatalyse homogène, plus précisément le Photo Fenton Like qui est une combinaison entre 2 procédés :

Photo qui est la photo dissociation directe UV, très importante pour l'augmentation de la vitesse de décomposition des polluants et produit plus de radicaux $\text{OH}\cdot$ dans le milieu réactionnel et Fenton like qui est déduit par le Cu^{2+} et H_2O_2 , le terme like revient au fait qu'on va travailler avec des ions de cuivre II à la place des ions Ferreux. [18][19]

Par rapport à Cu^{2+} :

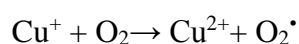
Les composés de cuivre sont importants pour les réactions de transformation, car ils réagissent beaucoup plus rapidement avec l'hydroperoxyde ($\text{HO}_2\cdot$) et les radicaux superoxydes ($\text{O}_2\cdot$) que les autres espèces présentes en solution. [20]

Dans l'étape initiale, le Cuivre est excité sous irradiation à la lumière visible, et les radicaux hydroxyles sont produits par interaction entre le métal excité, le peroxyde d'hydrogène et l'eau, au cours de la réaction photocatalytique par une lumière incidente possédant l'énergie ($h\nu > E_g$), un électron de la bande de valence (BV) (e^-) est promu à la bande de conduction (BC), créant un trou photogénéré (h^+) au BV. Par la suite, les paires (e^- / h^+) sont capables de se déplacer vers la surface pour participer au processus redox. Il est bien connu que les trous sont de nature oxydante alors que les électrons sont des réducteurs

Les molécules d'oxygène aériennes empêchent la recombinaison de la paire (e^- / h^+) par arrachement d'électrons de la bande de conduction pour produire $\text{O}_2\cdot^-$ radical anionique, qui est converti en radical peroxyde ($\cdot\text{OOH}$) et finalement décomposé en radical hydroxyle actif ($\cdot\text{OH}$). D'autre part, l'interaction des trous dans la bande de valence avec H_2O ou OH^- peut également produire un radical hydroxyle hautement réactif ($\cdot\text{OH}$). Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) agissent comme oxydants primaires dans la dégradation des colorants. [21]

L'irradiation UV de Cu(II) génère Cu(0) , qui peut provenir de la disproportion d'un Cu(I)

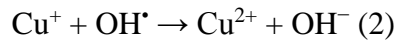
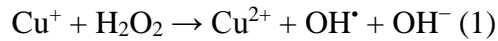
Le Cu(I) produit à partir du Cu(II) par photoréduction subit une réoxydation relativement rapide en réaction avec des molécules d'oxygènes :



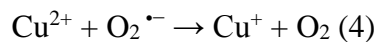
L'oxygène dissous dans l'eau, réduit ainsi la concentration en Cu(I), O_2^{\bullet} et H_2O_2 sont produits à la place.

Cela joue un rôle important dans l'oxydation et la réduction du Cuivre

L'Oxydation se déroule en deux étapes lentes (1) et rapides (2)



De même, la réduction donne :



Les espèces de peroxyde et de superoxyde ne sont donc pas seulement formées dans le cycle du cuivre, mais ils ont également une influence sur l'inter conversion Cu(I)/Cu(II), qui est importante dans les eaux naturelles ^[22]

IV. Conclusion :

La Photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau.

La Technologie de la Photo-dégradation des complexes avec des bases de Schiff est actuellement utilisée pour décomposer divers polluants contenus dans l'eau. En particulier, la décomposition des polluants organiques (colorants) qui composent aujourd'hui l'un des plus gros problèmes environnementaux.

Dans notre cas, nous allons étudier l'activité photo catalytique d'un complexe de Cuivre avec des ligands à base de Schiff pour la photo dégradation du Bleu de méthylène, la Rhodamine B et le cristal violet en présence du H_2O_2 comme agent oxydant sous irradiation UV. L'impact de facteurs externes tels que la concentration en colorant et en H_2O_2 et l'efficacité de la photo dégradation du catalyseur seront vérifiés.

Chapitre II

Méthodes de Caractérisation

I. Mode opératoire :

L'objectif de notre étude est la dégradation photocatalytique de trois colorants : la Rhodamine B (Rh B), le Cristal Violet (CV) et le bleu de méthylène (BM).

Pour confirmer l'influence de la longueur d'onde des rayons ultraviolets, les solutions des colorants ont été irradiées dont la source est fournie par deux lampes UV de 254 nm et 365nm.

Enfin pour étudier l'effet de la concentration de nos deux complexes sur la dégradation des trois colorants nos expériences vont être réalisées dans des solutions préparées avec 300 mL d'eau distillée et des concentrations allant de 15 à 36 ppm.

L'expérience photocatalytique a été réalisée par la réaction entre différentes concentrations en ppm d'échantillon pour chacun des deux complexes qui ont été ajoutés à 300 mL de l'une des solutions aqueuses de BM, CV et Rh B avec une concentration de 15 ppm (4.5mg) pour chacun des trois colorants. Cette partie fait suite à l'étude de l'effet de la concentration de $[H_2O_2]$. Après irradiation aux rayons ultraviolets, la solution a été agitée dans l'obscurité pendant 25 minutes pour l'homogénéiser ensuite nous avons ajouté les quantités nécessaires du peroxyde d'hydrogène (voir Chapitre III). Quelques millilitres du mélange ont été prélevés et centrifugés à 05 min d'intervalle pour les 4 premiers essais, et 10 jusqu'à 20 min pour les autres pendant 120 min.

L'absorbance de la solution a été mesurée par un spectrophotomètre UV-vis pour des longueurs d'ondes caractéristiques des trois colorants : Rh B (570nm) CV (554nm), BM (664 nm)

Le rendement (%) a été calculé à l'aide de la formule :

$$\% \text{ Dégradation} = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100$$

II. Matériels utilisés

1. Spectroscopie infra rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est sans doute l'un des outils les plus importants de la recherche Scientifique, elle est nécessaire pour nous aider à la détermination de nos deux complexes.

Cette analyse permet d'identifier les groupements fonctionnels qui composent les molécules, Ces derniers sont excités par l'absorption de la lumière infrarouge et le phénomène vibrationnel des liaisons se produit à une fréquence bien déterminée. ^[23] Cela peut correspondre à des vibrations d'élongation ou des vibrations de déformation.

L'échantillon (composé 1 ou 2) sera broyé en présence de bromure de potassium (qui est transparent jusqu'à 400 cm^{-1}) puis comprimé sous pression réduite pour former une fine pastille. [24]

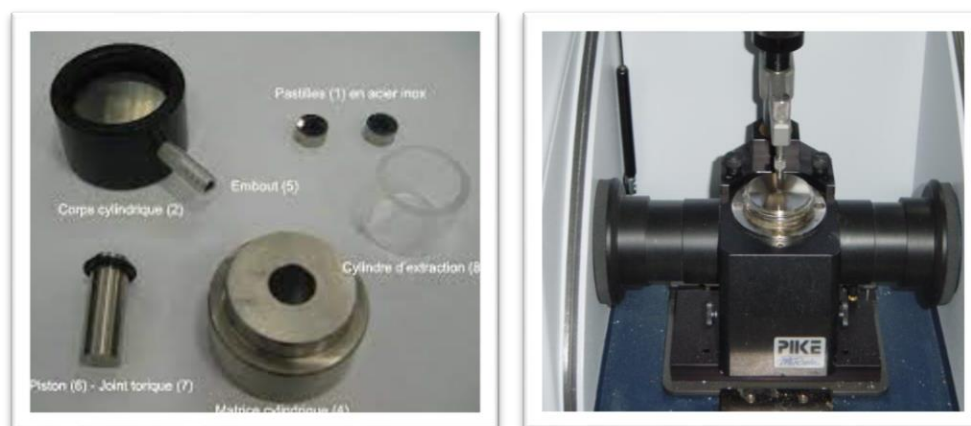


Figure II.1. à gauche : Préparation de la pastille. à droite : Compression de la pastille.



Figure II.2 : Spectrophotomètre infrarouge IRTF –Perkin-Elmer

2. Spectrophotométrie UV/visible

La spectrophotométrie UV-visible permet d'identifier un composé et de déterminer sa concentration. Elle repose essentiellement sur le phénomène d'absorption de l'énergie lumineuse par la matière [25]

Avec cette méthode d'analyse, il est possible de connaître la longueur d'onde d'absorption maximale de l'échantillon, qui est une caractéristique de la molécule.

Cette absorption est assurée par un chromophore qui absorbe les photons de cette longueur d'onde. Lorsque ce rayonnement monochromatique traverse la solution, une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. À cet effet, la loi de Lambert-Beer s'exprime par la relation suivant. [26]

$$A = \varepsilon cl$$

A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction molaire spécifique ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

C : La concentration du soluté (mol/l)

l : Epaisseur de la cellule optique (cm)

2. a. Spectrophotomètre UV-Visible :

Nous allons travailler avec le spectrophotomètre JENWAY 7300 Visible qui dispose de mode de mesure pour la transmittance, l'absorbance ainsi que la concentration avec un vaste choix d'unité. [27]

Caractéristiques techniques :

- Longueur d'onde de 320 à 1 000 nm
- Résolution 1 nm, précision ± 2 nm
- lampe Tungstène



Figure II.3. Spectrophotomètre JENWAY 7300 Visible

2. b Spectre UV-Visible des 2 complexes :

Dans le but de trouver la géométrie du 2nd catalyseur, nous avons fait l'analyse UV-visible pour les complexes 1 et 2 avec le DMSO afin d'obtenir leur spectres d'absorptions. [28]

Complexe 1 : $m=0.6\text{mg}$ $V_T=25$ mL

Complexe 2 : $m=0.4\text{mg}$ $V_T=25$ mL

3. DRX :

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient sous forme de poudre ou de monocristaux. Cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques. [29] Elle donne des informations sur le système cristallin, le groupe d'espace, les dimensions de la maille et la présence des impuretés. [30]



Figure II.4 : Appareil DRX –Rigaku Miniflex 600-

3. a. DRX sur monocristaux :

La Diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal est la technique de référence en cristallographie structurale.^[31] La connaissance de la structure moléculaire et cristalline est décisive pour tout ce qui concerne les problèmes de stéréochimie (chiralité, stéréoisomérisation ...), et d'une manière générale les relations structure-activité. Ces informations essentielles sont souvent impossibles à obtenir avec d'autres méthodes.^[32]

3. b. DRX poudre :

Le principe 'DRXP' est fondé sur la diffraction des rayons X sur la matière qu'on veut analyser. Les interférences des rayons diffusés peuvent être alternativement constructives ou destructives.^[33] La condition de diffraction est satisfaite que dans le cas où ces interférences sont constructives, les directions dans le cas de ces interférences seraient appelées pics de diffraction. Les directions peuvent être déterminées facilement par l'intermédiaire de la loi de Bragg donnée par : $2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$

λ : est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (en Å)

θ : représente le demi-angle de déviation (en rad) et d_{hkl} correspond à la distance inter-réticulaire (en Å) entre deux plans cristallographiques successifs aux indices (h, k, l). Dans cette technique, l'échantillon doit être poudré.

La diffraction se produit selon la loi de Bragg lorsque les atomes sont organisés dans un solide le long du plan cristallin.

3. b. 1. Mode opératoire :

- 1-Prendre le porte échantillon et mettre dedans l'échantillon dans le petit carré.
- 2-Avec le mortier, broyer l'échantillon afin d'avoir une poudre fine.
- 3-Compacter la poudre à l'aide d'un 2ème porte échantillon.
- 4-Nettoyer les bords.

5-Placer le porte échantillon à l'intérieur de la machine en glissant la lame en verre sur les 2 pinces.

6-Fermer la porte (l'alarme sonore est faite pour signaler que la porte est ouverte afin de ne pas être en contact avec les rayons X).

7-Lancer l'analyse :

*General measurement :

→indiquer le Folder (répertoire)

→File name (nom de l'échantillon).

→Samplename (c'est quoi comme échantillon)

*Les conditions d'analyse :

La 1^{ère} partie on ne la touche jamais (réglage de l'appareille).

On a 4 paramètres à modifier :

→Le point de départ : $2\theta_i=20(\theta=10^\circ)\theta_i$: Théta initial

→Le point d'arrivée : $2\theta_f=60^\circ\theta_f$: Théta final

→Step (le pat) : 0.01°

Il va nous afficher une durée estimative de l'analyse=33min

→Temps d'acquisition (combien de temps il va rester dans chaque point pour passer au point suivant) « Son 1^{er} point il va le prendre à 20, il reste 0.5 seconde ensuite il bouge à $0.01\dots$ jusqu'à 60° »

→ Run

Une fois que l'analyse est terminée on clique sur Auto-search pour faire la recherche, le tableau périodique s'affiche et on choisit les éléments.

Si on choisit la couleur Rouge (not includedelement), Bleu (includedelement), Gris (unknown).

→ Execute

3. b.2. Appareillage :

L'appareil est constitué de 2 parties :

-En bas on a le refroidisseur (circuit de l'eau froide).

-En haut l'appareil.

Le Logiciel utilisé est le PDXL2 c'est pour le traitement des données.^[34]

4. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire CHNSO, également appelée analyse élémentaire organique ou microanalyse élémentaire, détermine la quantité de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O) présents dans un échantillon.

Cette technique fiable et peu coûteuse permet d'évaluer la pureté et la composition chimique d'une substance. Elle est utilisée pour différents types d'échantillons tels que les substances solides, liquides, volatiles et visqueuses. Connaître la teneur en éléments organiques permet également aux chercheurs de déterminer la structure moléculaire du matériau échantillonné. L'évaluation des propriétés chimiques des composés organiques est utile non seulement pour la recherche, mais aussi pour le contrôle de qualité (CQ). L'analyse élémentaire est une technique très fiable utilisée dans une variété d'applications et dans de nombreuses industries. La méthode la plus courante d'analyse élémentaire CHNSO est basée sur la combustion de l'échantillon. Cela peut être fait à l'aide d'un instrument spécial appelé analyseur élémentaire. La combustion de l'échantillon produit un composé gazeux homogène des éléments C, H, N et S. Par exemple, CO₂, H₂O, NO₂, etc., ces produits sont mesurés par chromatographie en phase gazeuse pour mesurer la teneur en éléments de l'échantillon initial. Les teneurs en C, H, N et S peuvent être mesurées simultanément, mais l'élément O doit être analysé ultérieurement par pyrolyse. ^[35]

L'analyse des éléments organiques nécessite un poids d'échantillon relativement faible. Le poids réel de l'échantillon dépend du type de substance, du seuil de détection, du niveau de précision requis et du type d'analyseur élémentaire utilisé. Les quantités finales de chaque élément sont généralement indiquées en pourcentage du poids de l'échantillon de départ. Ce dernier doit donc impérativement être pesé avec précision. En raison des quantités infimes de substance, une microbalance de haute précision est recommandée. Nous avons fait une demande sur Ibtekar çà fait plus de deux mois pour faire l'AE du complexe 2, nous n'avons pas reçu de réponse jusqu'à présent.

5. Carbone Organique Total COT.

Le Carbone Organique Total (COT) est un paramètre important pour définir la qualité d'une eau, ou son degré de pollution. A la différence des techniques de spectroscopie, l'analyse du COT est non spécifique ; la valeur du COT indique la teneur en composé organique, sans aucune indication sur la nature des composés organiques, sans différenciation. Ce critère est de ce fait très utilisé pour la surveillance de réseau d'eau purifié ou ultra pure dans le milieu pharmaceutique ou des semi-conducteurs, ou pour l'analyse d'eaux potables, d'eaux de rivière, ou même d'eaux de rejet. ^[36]



Figure II.5 Analyseur de Carbone Organique Total Analytikjena-multi N/C 3100

Réacteur photochimique :

Toutes les expériences sur la dégradation des trois colorants ont été réalisées sur un réacteur en verre borosilicaté à double paroi.

Le réacteur est recouvert d'une feuille d'aluminium, qui protège le manipulateur de la lumière UV de la lampe tout au long de l'analyse et irradie la solution avec un rayonnement maximal ainsi le port de lunettes UV est essentiel.

Le système est maintenu sous agitation magnétique modérée tout au long du processus catalytique pour assurer son uniformité. [37]

Le pH des solutions est acide et varie entre 5 et 6.5



Figure II.6. Réacteur photochimique

6. Lampe UV :

L'émission UV est garantie par la lampe crayon UVP à vapeur de mercure basse pression PenRay LAMPS GROUP dans l'argon, avec une longueur d'onde d'émission principale de 254 nm, qui fonctionne à 25W de puissance et est protégée par un tube de quartz SUPRACIL. [38]



Figure II.7. Lampe UV Pen-Ray LAMPS GROUP

7. Centrifugeuse :

Bien que les catalyseurs sont solubles dans le milieu polluant étudié, nous avons préféré de Centrifuger les échantillons prélevés (à 5630 rpm pendant 5 minutes) pour homogénéiser les particules photo catalytiques de la solution en Utilisant la centrifugeuse SIGMA 16P. ^[39]



Figure II.8. Centrifugeuse SIGMA 1-6 P

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Caractérisation des 2 complexes :

I. 1. DRX

Les deux complexes de base de Schiff de cuivre utilisés comme catalyseurs pour la photodégradation des colorants dans ce travail, proviennent du même ligand mais avec des sels de cuivre différents, à savoir le nitrate de cuivre pour le complexe 1 et le chlorure de cuivre pour le complexe 2. Cela nous permet de prévoir que la différence principale entre leurs structures réside au niveau de l'environnement de leur centre métallique. Contrairement au complexe 2, le complexe 1 a pu être cristallisé (voir figure ci-dessous) et son étude structurale a été réalisée.



Ce dernier cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pnma$, sa structure est représentée sur la figure I.6. Le cuivre a une géométrie octaédrique distordue avec des longueurs de liaisons allant de 1,95 jusqu'à 2,72 Å. Il est entouré en position équatoriale de deux oxygène et de deux azote provenant du ligand alors qu'en position apicale, il est lié à un ligand aqua et à l'oxygène hydroxyle de la diamine de l'unité asymétrique voisine ce qui permet la formation d'une chaîne à une dimension (voir figure I.7).

Afin de confirmer que les deux complexes 1 et 2 ne sont pas iso-structuraux, des mesures de diffraction de rayons X sur poudre ont été réalisées pour les deux composés. Leurs spectres représentant l'intensité en fonction de 2θ sont donnés dans la figure III.1. Ces derniers ne sont pas superposés, ce qui prouve le non équivalence des deux composés.

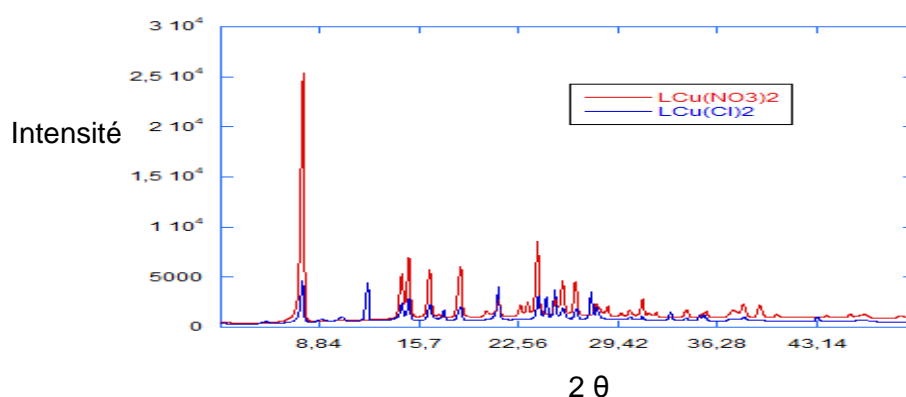


Figure III.1 : Représentation des diffractogrammes des complexes 1(rouge) et 2(bleu).

2. IR :

Nous allons rappeler que le complexe 01 est synthétisé à partir du sel de nitrate de cuivre et le complexe 2 à partir du sel de chlorure de cuivre.

Complexe01 :

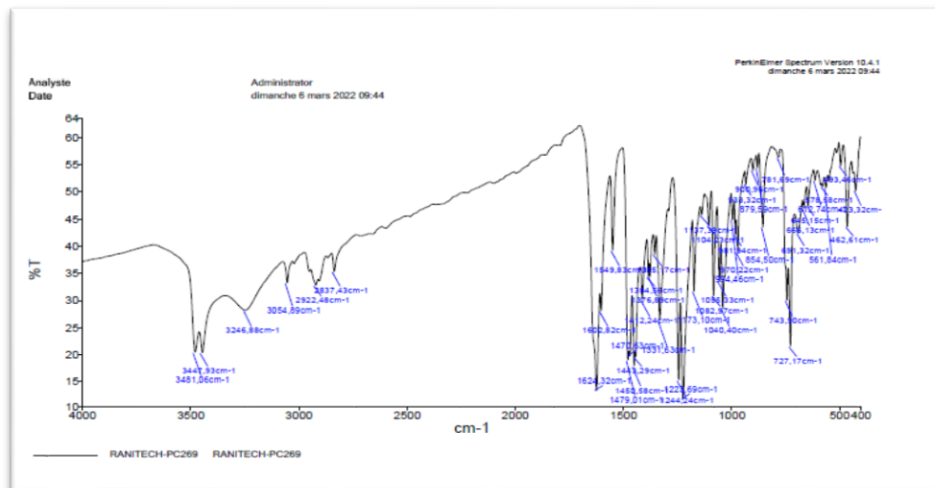


Figure III. 2 : le spectre IR du complexe 01

Tableau III. 1 : les bandes caractéristiques du complexe 01.

Bande de caractérisation	Complexe 01
3481.06cm^{-1}	Liaison OH
3054.89cm^{-1}	C-H Vibration
1624.32cm^{-1}	C=N
1479.01cm^{-1}	C-N
1223.69cm^{-1}	C-O

La bande C=N de l'azométhine apparaît vers 1624.32 cm^{-1} . Deux bandes apparaissent à 3447 et 3481 cm^{-1} , correspondent à la molécule de H_2O lié au cuivre et à la fonction hydroxyle (OH) de l'unité asymétrique voisine, liée aussi au cuivre.

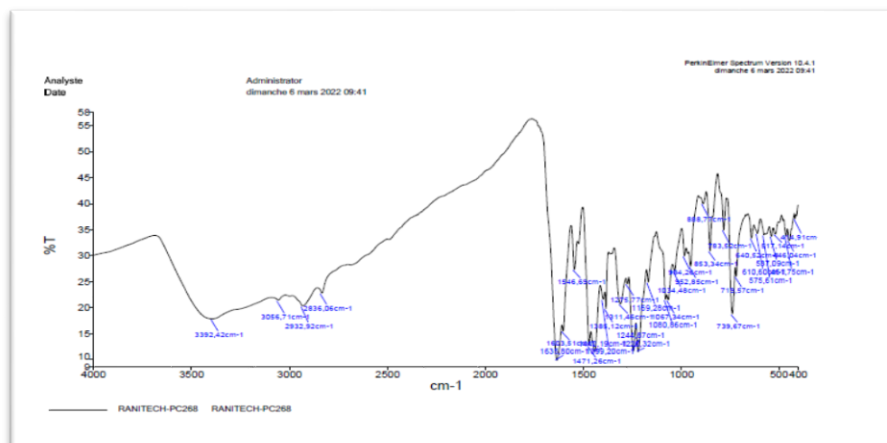


Figure III.3 : le spectre IR du complexe 02

Tableau III.2 : les bandes caractéristiques du complexe 01.

Bande de caractérisation	Complexe 02
3392.42cm ⁻¹	Bande très large
3056.71cm ⁻¹	Vibration de valence C-H
1635.80cm ⁻¹	C=N
1471.26cm ⁻¹	C-N
1228.82cm ⁻¹	Elongation C-O

La bande 1635.80 cm⁻¹ caractérise la vibration d'élongation de la liaison C=N.

La bande 1228.82 correspond au méthoxy (liaison O-méthyl).

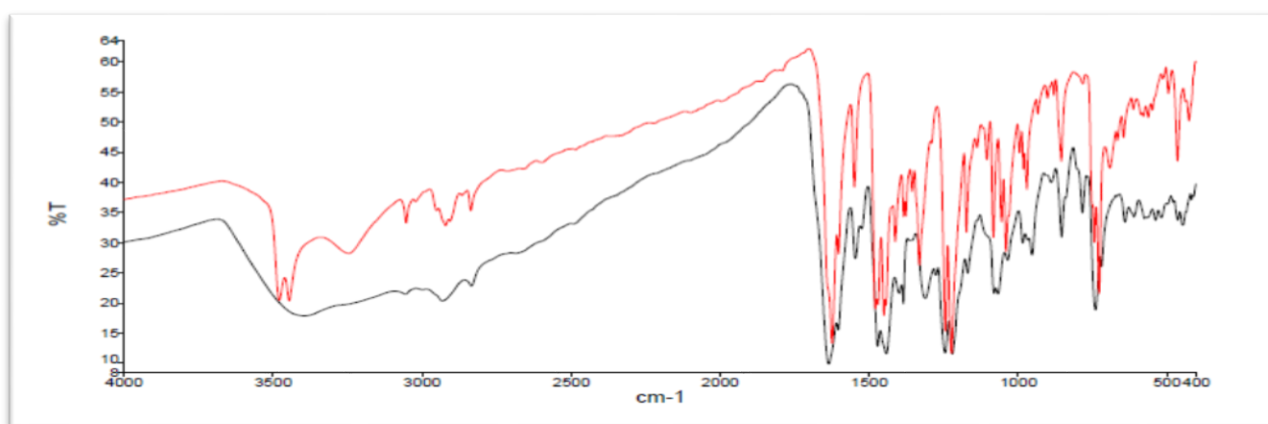


Figure III.4 : superposition des spectres IR. Noir : complexe01, rouge : complexe02

La superposition des spectres IR des deux complexes montre que la bande d'azométhine C=N apparaît pour le complexe 2 vers 1635cm⁻¹. Cette valeur a diminué vers 1624.32 cm⁻¹ pour le complexe 1. La bande de vibration d'élongation de C-O a été observée à 1228.82 cm⁻¹ dans le complexe 2, cette bande apparaît à une valeur plus basse 1223.69 cm⁻¹ dans le complexe1. A partir des résultats d'IR, nous pouvons constater que nous n'avons pas les mêmes spectres et donc ce qui nous confirme encore une fois que les deux complexes ne sont pas les mêmes

3. UV :

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe 1, présente deux bandes dans l'UV. La première apparaît à 289 nm et la 2^{ème} bande apparaît à 291.69 nm. Les mêmes valeurs ont été trouvées pour le complexe 2.

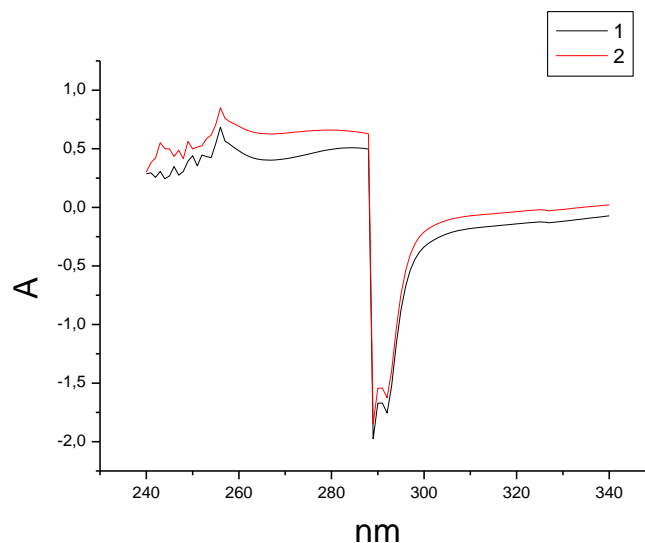


Figure III.5 : Superposition des spectres UV. Bleu : complexe01.Noir : complexe02

Nous pouvons constater que les spectres des deux complexes sont superposables, ce qui signifie que les deux complexes ont la même géométrie du centre métallique (CuII) évidemment octaédrique.

II. Photocatalyse :

Afin d'étudier l'efficacité de nos 2 complexes de cuivre comme catalyseurs dans la photodégradation des colorants : Rh B, CV et BM, nous avons fait un ensemble d'expériences en changeant à chaque fois les concentrations de H_2O_2 et des catalyseurs dans le but de trouver les meilleures valeurs.

La dégradation des trois colorants est effectuée dans un réacteur photochimique (chapitre II) pour un volume total de 300 mL.

L'ajout de H_2O_2 (30%) se fera à des volumes différents allant de 1.5mL jusqu'à 11 mL, la décoloration et la dégradation des 3 colorants se fera entre 0 à 120 min.

Nous avons ainsi étudié dans cette partie l'influence de la concentration du catalyseur pour les complexe1 et complexe 2 sur la cinétique de dégradation des trois colorants. Nous avons fait la préparation de différentes solutions aqueuses pour une concentration de 15 ppm pour les 3 colorants et avec différentes concentrations de catalyseur pour un volume total de 300 ml.

La solution est mise sous agitation afin d'assurer l'homogénéité du système réactionnel

Nous avons pris les meilleurs résultats obtenus pour la concentration de H_2O_2 et du catalyseur de chacun des 2 complexes et nous avons fait une étude pour exprimer le rôle de chaque paramètre : H_2O_2 , lampe UV et le catalyseur.

1. Rh B :

Complexe01 : Le tableau ci-dessous renferme les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de l'effet du volume de H₂O₂ sur la dégradation de la rhodamine B à 15 ppm en utilisant une concentration du catalyseur à 15 ppm et un volume de 300 mL.

Tableau III.3. Absorbances de la solution de la Rh B en présence du complexe 1 en fonction de la variation du V_{H₂O₂}

T(mn) V _{H₂O₂}	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
1.8	2.231	1.581	1.281	1.002	0.696	0.322	0.168	0.084	0.076	0.048	0.029	0.013
2.5	2.212	1.701	0.887	0.774	0.426	0.200	0.087	0.051	0.033	0.028	0.012	0.009
5.25	2.528	2.156	1.783	1.537	1.449	1.012	0.761	0.465	0.300	0.182	0.095	0.076
10.5	2.460	2.258	1.935	1.524	1.506	1.063	0.678	0.573	0.358	0.168	0.114	0.103

Nous pouvons constater que les meilleures valeurs sont obtenues avec un volume de 2.5 mL de H₂O₂, avec un rendement de presque 100% au bout de 2 heures.

Le tableau ci-dessous contient les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de l'influence de la masse du catalyseur (complexe 1) en utilisant 2.5 mL de H₂O₂.

Tableau III.4. Absorbances de la solution de la Rh B en présence du complexe 1 en fonction de la variation du [Catalyseur]

T(mn) [cata]	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
4.5mg	2.212	1.701	0.887	0.774	0.426	0.200	0.087	0.051	0.033	0.028	0.012	0.009
6mg	3	1.493	0.742	0.470	0.308	0.068	0.015	0.010	0.008			
9mg	3	1.731	1.008	0.630	0.371	0.182	0.127	0.081	0.029	0.017	0.012	0.009
11mg	3	1.834	1.297	1.035	0.733	0.369	0.219	0.131	0.123	0.110	0.092	0.085
Sans cata	3	2.148	1.634	1.369	1.030	0.604	0.413	0.318	0.242	0.224	0.207	0.165
Sans H ₂ O ₂	3	2.415	2.390	2.361	2.348	2.248	2.189	2.178	2.158	1.920	1.864	1.485
Sans lampe	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Nous pouvons remarquer d'après cette étude cinétique, il y a une diminution de la valeur des absorbances mesurées à différents instants et que la meilleure dégradation de la Rhodamine B a été obtenue avec 20 ppm (06 mg) du catalyseur.

Les expériences de dégradation de la Rh B ont été aussi réalisées sans H₂O₂, sans catalyseur et sans lampe UV et comme nous pouvons bien remarquer sur le tableau précédent (Tableau III.4) le colorant a pris plus de temps pour se dégrader par rapport aux autres expériences

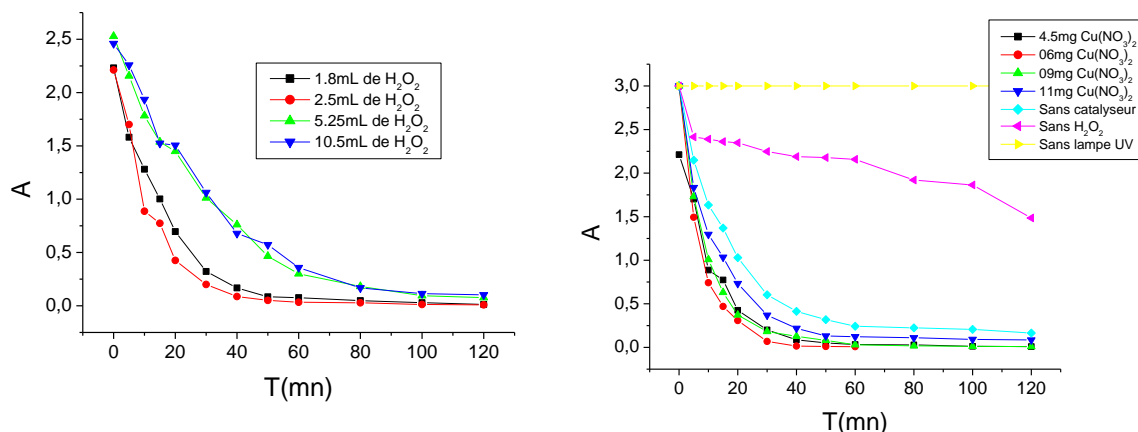


Fig. III.6 : Etude de la dégradation de la Rh B avec le complexe 1 comme catalyseur. À gauche : Effet du $V_{H_2O_2}$. À droite : Effet de la concentration du catalyseur

Nous pouvons dire que le volume optimal de H_2O_2 nécessaire à la dégradation de notre colorant Rh B est 2.5 ml de H_2O_2 et la concentration du catalyseur est de 20ppm (06 mg). Les résultats présentés dans la figure III.6 indique un rendement de 99 % après 60 minutes de manipulation.

La lampe UV est un paramètre très important dans le traitement des polluants organiques. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans la dégradation de la Rhodamine B. Nous avons travaillé sans la lampe UV en fixant les autres paramètres [$complexe1$] = 20ppm, $V_{H_2O_2}$ = 2.5mL. Nous avons remarqué dans ce cas une diminution du rendement de dégradation de la Rh B. Nous pouvons expliquer ces résultats par l'absence de la source d'irradiation qui active le catalyseur.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation de la Rh B n'est efficace qu'en présence du peroxyde d'hydrogène. Nous pouvons expliquer ces derniers par l'absence de la formation des radicaux hydroxyles provoqué par le réactif H_2O_2 .

Complexe02 : Le tableau ci-dessous renferme les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de l'effet du volume de H_2O_2 sur la dégradation de la rhodamine B à 15 ppm en utilisant une concentration du catalyseur à 15 ppm et un volume 300 mL

Tableau III.5. Absorbances de la solution de la Rh B en présence du complexe 2 en fonction de la variation du $V_{H_2O_2}$

T(mn) \ $V_{H_2O_2}$	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
1.8 ml	2.474	1.312	0.624	0.305	0.130	0.048	0.024	0.019	0.015	0.013	0.006	0.003
2.5 ml	2.295	1.639	0.918	0.380	0.241	0.074	0.053	0.046	0.023	0.014	0.008	
5.25 ml	2.320	0.727	0.436	0.162	0.076	0.046	0.033	0.028	0.021	0.018	0.016	0.013
10.5 ml	2.350	2.074	1.604	1.126	0.881	0.462	0.282	0.097	0.019	0.013	0.002	

Nous constatons d'après une étude cinétique de 2 heures qu'il y a une diminution de la valeur des absorbances mesurées à différents instants et que la plus petite valeur 0.003 a été obtenue avec 1.8 ml de H_2O_2 . Avec un rendement de 94.74% au bout de 20 minutes de réaction.

Le tableau ci-dessous contient les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de la masse du catalyseur (complexe 2) en utilisant 1.8 mL de H_2O_2 .

Tableau III.6. Absorbances de la solution de la Rh Ben présence du complexe 2 en fonction de la variation du [Catalyseur]

T(mn) \ [cata]	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
4.5mg	2.474	1.312	0.624	0.305	0.130	0.048	0.024	0.019	0.015	0.013	0.006	0.003
6mg	3	1.130	0.413	0.160	0.079	0.018	0.015	0.013	0.006			
9mg	3	1.211	0.412	0.140	0.060	0.040	0.025	0.018	0.011	0.010	0.009	
11mg	2.458	1.045	0.401	0.139	0.072	0.033	0.028	0.026	0.020	0.017	0.016	
Sans cata	2.404	2.148	1.634	1.369	1.030	0.604	0.413	0.318	0.242	0.224	0.207	0.165
Sans H_2O_2	3	2.477	2.304	2.132	1.994	1.774	1.667	1.403	1.332	1.004	0.762	0.623
Sans lampe	2.482	2.148	1.634	1.369	1.030	0.604	0.413	0.318	0.242	0.224	0.207	0.165
Lampe 365nm	3	2.469	2.561	2.444	2.432	2.341	2.219	2.056	2.054	1.723	1.590	1.064

Nous pouvons remarquer qu'il y a une diminution de la valeur des absorbances mesurées à différents instants et que la meilleure dégradation de la Rhodamine B a été obtenue avec 20 ppm (06 mg) du catalyseur.

Les expériences de dégradation de la Rh B ont été aussi réalisées sans H_2O_2 , sans catalyseur et sans lampe UV et comme nous pouvons bien remarquer sur le tableau précédent (Tableau

III.6) le colorant a pris plus de temps pour se dégrader comparativement aux autres expériences.

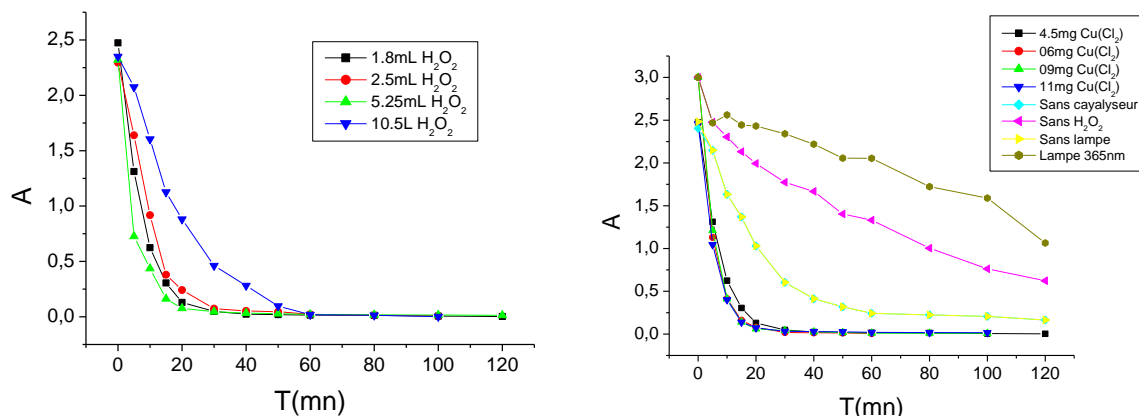


Fig.III.7 : Etude de la dégradation de la Rh B avec le complexe 2 comme catalyseur. À gauche : Effet du $V_{H_2O_2}$. À droite : Effet de la concentration du catalyseur

Nous pouvons dire que le volume optimal de H_2O_2 nécessaire à la dégradation de notre colorant Rh B est de 1.8mL de H_2O_2 et la concentration du catalyseur est de 20ppm (06 mg). Les résultats présentés dans la figure III.7 indiquent un rendement de 94.74% après 20 minutes de manipulation.

Nous avons travaillé sans la lampe UV en fixant les autres paramètres [complexe1] =20ppm, $V_{H_2O_2}$ =1.8mL. Nous avons remarqué dans ce cas une diminution du rendement de dégradation de la Rh B. Nous pouvons expliquer ces résultats par l'absence de la source d'irradiation qui active le catalyseur.

Tableau III.7. Mesure de l'absorbance en fonction du temps des 2 complexes sous irradiation solaire

Temps (mn)	30	60	90	120	150	180	210
Complexe01	3	2.055	1.999	0.725	0.280	0.064	0.044
Complexe02	2.97	2.419	2.120	2.100	1.352	0.699	0.149

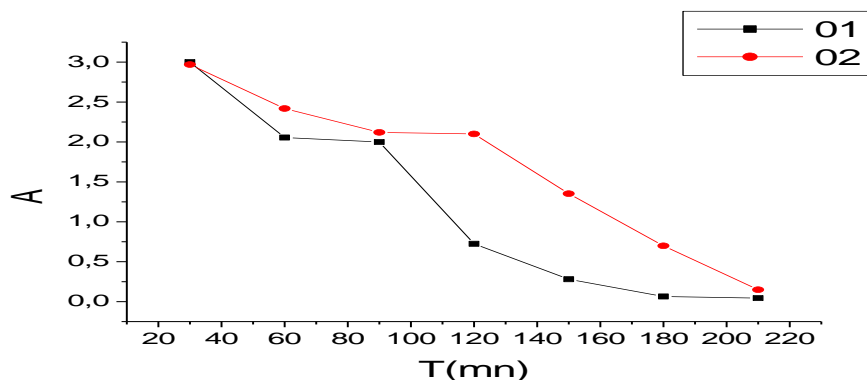


Fig. III.8 : Etude de la dégradation de la Rh B avec les 2 complexes sous irradiation solaire

La génération artificielle de photon UV, pour la dégradation de polluants organique, est l'élément le plus couteux en énergie, lors du fonctionnement d'unités de traitement Photocatalytique. Pour cela nous avons utilisé le soleil comme une source gratuite d'énergie lumineuse dans notre étude en plaçant dans un bécher 20ppm de chacun des catalyseurs et un volume de H₂O₂ de 2.5 mL pour le 1^{er} complexe et 1.8mL pour le 2^{ème} pour un volume total de 300mL. Les prélèvements étaient pris tous les 30 minutes.

Les résultats obtenus montrent une augmentation de dégradation de la Rh B sous irradiation solaire ainsi qu'une augmentation de rendement allant jusqu'à 98%. Ces résultats sont très encourageants pour les perspectives de ces deux complexes.

2. Cristal violet :

Complexe01 :

Le tableau ci-dessous renferme les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de l'effet du volume de H₂O₂ sur la dégradation du cristal violet à 15 ppm en utilisant une concentration du catalyseur de 15 ppm et un volume total de 300 mL.

Tableau III.8. Absorbances de la solution du Cristal violet en présence du complexe 1 en fonction de la variation du V_{H₂O₂}

T(mn) \ V _{H₂O₂}	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80
1.3 ml	2.182	0.722	0.341	0.131	0.108	0.077	0.065	0.059	0.045	
1.8 ml	2.197	0.979	0.523	0.274	0.112	0.042	0.025	0.012		
5.5 ml	1.416	0.864	0.564	0.402	0.345	0.117	0.081	0.041	0.026	0.009
11 ml	1.792	1.427	1.084	0.834	0.581	0.249	0.151	0.100	0.091	0.075

Les meilleures valeurs correspondent à un volume de 1.8 mL de H₂O₂ avec un rendement de 99 % après 50 minutes de réaction.

Le tableau ci-dessous contient les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de l'effet de la masse du catalyseur (complexe 1) en utilisant 1.8 mL d'H₂O₂.

Tableau III.9. Absorbances de la solution du cristal violet en présence du complexe 1 en fonction de la variation du [Catalyseur]

T(mn) \ [cata]	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
4.5mg	2.197	0.979	0.523	0.274	0.112	0.042	0.025	0.012				
6mg	1.586	0.514	0.206	0.043	0.033	0.025	0.021	0.008				
9mg	2.168	0.555	0.340	0.131	0.049	0.030	0.012	0.009				
11mg	1.768	0.858	0.470	0.385	0.287	0.108	0.095	0.084	0.071			
Sans H ₂ O ₂	2.193	1.713	1.544	1.500	1.417	1.140	1.128	0.942	0.931	0.852	0.792	0.762
Sans lampe	2.239	2.155	2.144	1.998	1.971	1.965	1.904	1.850	1.804	1.798	1.725	1.684
Lampe 365nm	1.930	1.999	1.981	1.973	1.936	1.908	1.865	1.824	1.794	1.748	1.625	1.615

La meilleure dégradation du cristal violet a été obtenue avec 20 ppm (06 mg) du catalyseur.

Les expériences de dégradation du cristal violet ont été aussi réalisées sans H₂O₂, sans catalyseur et sans lampe UV et comme nous pouvons bien remarquer sur le tableau précédent (Tableau III.9) le colorant a pris plus de temps pour se dégrader en le comparant aux autres expériences.

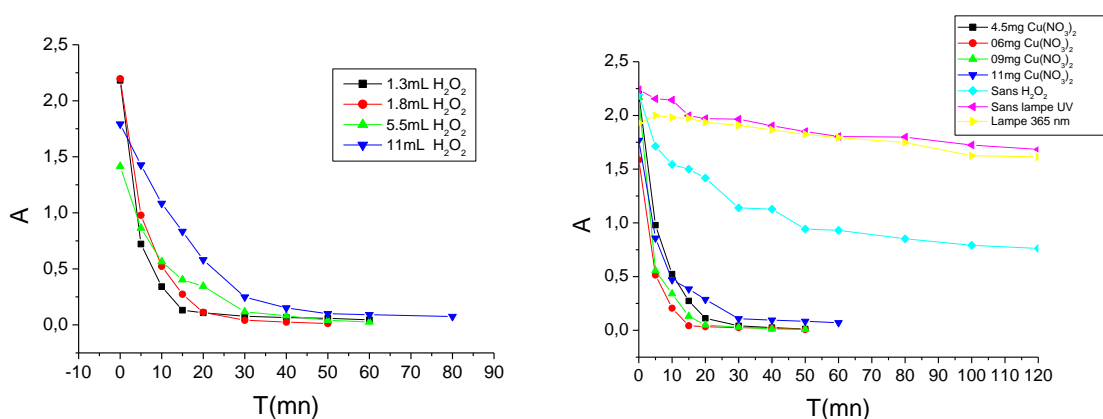


Fig III.9 : Etude de la dégradation du CV avec le complexe 1 comme catalyseur. À gauche : Effet du V_{H₂O₂}. À droite : Effet de la concentration du catalyseur.

Nous pouvons dire que le volume optimal de H₂O₂ nécessaire à la dégradation de notre colorant Cristal Violet 1.8 mL d'H₂O₂ et la concentration du catalyseur est de 20 ppm (06 mg). Les résultats présentés dans la figure III.8 indiquent un rendement de 99% après 50 minutes de manipulation.

Nous avons travaillé sans la lampe UV en fixant les autres paramètres [complexe1] =20ppm, $V_{H_2O_2}=1.8\text{mL}$ Nous avons remarqué dans ce cas une diminution du rendement de dégradation du cristal violet. Nous pouvons expliquer ces résultats par l'absence de la source d'irradiation qui active le catalyseur.

Complexe02 :

Le tableau ci-dessous renferme les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de l'effet du volume de H_2O_2 sur la dégradation du cristal violet à 15 ppm en utilisant une concentration du catalyseur de 15 ppm et un volume total de 300 mL.

Tableau III.10. Absorbances de la solution du Cristal violet en présence du complexe 2 en fonction de la variation du $V_{H_2O_2}$

T(mn) V _{H2O2}	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
1.3 ml	2.80	1.069	0.485	0.256	0.137	0.052	0.038	0.027	0.024	0.017	0.006	
1.8 ml	3	0.535	0.194	0.068	0.029	0.021	0.018	0.010	0.007			
5.5 ml	3	1.665	1.074	0.665	0.435	0.145	0.143	0.044	0.027	0.013	0.003	
11 ml	1.462	0.721	0.496	0.295	0.201	0.066	0.056	0.018	0.005	0.721	0.496	0.295

La plus faible valeur 0.012 a été obtenue avec 1.8 mL de H_2O_2 et un rendement de 93, 53 % après 10 minutes de réaction.

Le tableau ci-dessous contient les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de la masse du catalyseur (complexe 2) en utilisant 1.8 mL de H_2O_2 .

Tableau III.11. Absorbances de la solution du cristal violet en présence du complexe 2 en fonction de la variation du [Catalyseur]

T(mn) [cata]	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
4.5mg	3	0.535	0.194	0.068	0.029	0.021	0.018	0.010	0.007	0.535	0.194	0.068
6mg	1.609	0.257	0.137	0.059	0.042	0.030	0.021	0.011	0.004	0.257	0.137	0.059
9mg	2.012	1.960	1.235	0.794	0.485	0.147	0.111	0.042	0.036			
11mg	2.138	0.896	0.313	0.135	0.097	0.052	0.045	0.042	0.040			
Sans cata	2.069	0.843	0.460	0.248	0.154	0.092	0.076	0.062	0.059			
Sans H_2O_2	1.755	1.774	1.652	1.577	1.493	1.488	1.399	1.151	1.090	0.913	0.839	0.735
Sans lampe	2.174	2.101	2.071	2.061	2.045	2.020	2.008	1.995	1.973	1.958	1.945	1.938
Lampe 365nm	1.446	0.396	0.175	0.241	0.228	0.139	0.119	0.085	0.083			

Nous pouvons remarquer qu'après cette étude cinétique, il y a une diminution de la valeur des absorbances mesurées à différents instants et que la meilleure dégradation du cristal violet a été obtenue avec 20 ppm (06 mg) du catalyseur.

Les expériences de dégradation du cristal violet ont été aussi réalisées sans H_2O_2 , sans catalyseur et sans lampe UV et comme nous pouvons bien remarquer sur le tableau précédent (Tableau III.11) le colorant a pris plus de temps pour se dégrader comparant aux autres expériences.

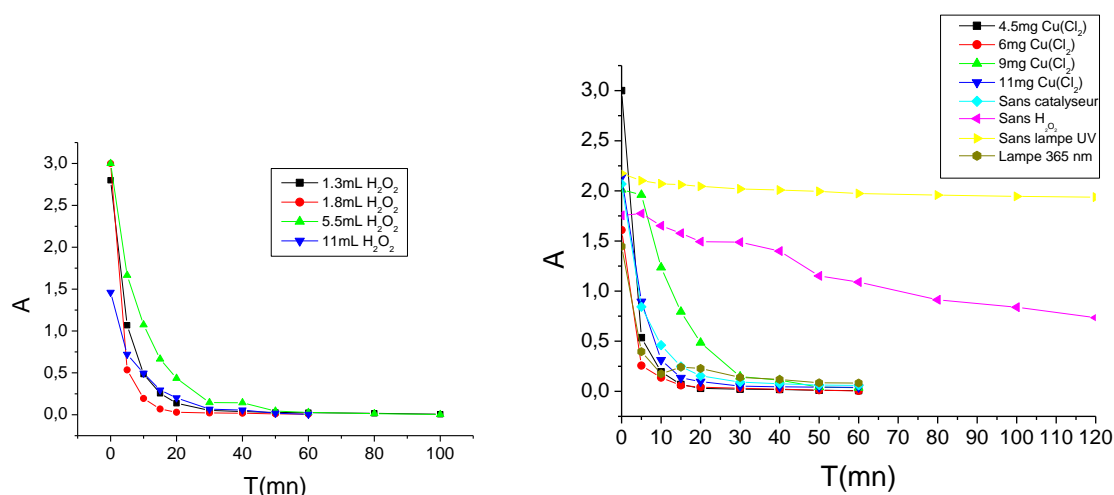


Fig.III.10 : Etude de la dégradation du CV avec le complexe 2 comme catalyseur. À gauche : Effet du $V_{H_2O_2}$. À droite : Effet de la concentration du catalyseur

Nous pouvons dire que le volume optimal de H_2O_2 nécessaire à la dégradation de notre colorant Cristal Violet 1.8 mL de H_2O_2 avec une concentration du catalyseur de 20 ppm (06 mg). Les résultats présentés dans la figure III.10 indiquent un rendement de 93,53 % après 10 minutes.

3. Bleu de méthylène :

Complexe01 :

Le tableau ci-dessous renferme les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de l'effet du volume de H_2O_2 sur la dégradation du Bleu de méthylène à 15 ppm en utilisant une concentration du catalyseur de 15 ppm et un volume total de 300 mL.

Tableau III.12. Absorbances de la solution du Bleu de méthylène en présence du complexe 1 en fonction de la variation du $V_{H_2O_2}$

$T(mn)$ $V_{H_2O_2}$	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
1.5mL	2.143	1.728	1.351	1.105	1.013	0.855	0.705	0.651	0.394	0.152	0.091	0.072
2.25mL	2.274	1.346	0.435	0.258	0.186	0.114	0.05	0.035	0.044	0.027	0.026	0.036
05mL	2.159	1.174	0.804	0.611	0.397	0.162	0.086	0.040	0.029	0.017	0.013	0.009
07mL	2.348	1.855	0.958	0.888	0.620	0.333	0.203	0.123	0.075	0.04	0.02	0.014
10mL	2.225	2.035	1.784	1.517	1.177	0.918	0.801	0.557	0.464	0.276	0.146	0.116

Les meilleurs résultats sont obtenus avec 2.25 mL de H_2O_2 .

Le tableau ci-dessous contient les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de la masse du catalyseur (complexe 1) en utilisant 2.25 ml de H_2O_2 .

Tableau III.13. Absorbances de la solution du Bleu de méthylène en présence du complexe 1 en fonction de la variation du [Catalyseur]

$T(mn)$ [cata]	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
4.5mg	2.143	1.728	1.351	1.105	1.013	0.855	0.705	0.651	0.394	0.152	0.091	0.072
6mg	2.398	1.871	1.319	0.965	0.905	0.682	0.652	0.462	0.307	0.192	0.129	0.102
9mg	2.290	1.736	1.059	1.038	0.986	0.891	0.686	0.579	0.386	0.271	0.218	0.101
11mg	2.056	1.759	1.493	1.266	1.109	0.872	0.732	0.622	0.545	0.500	0.482	0.465
Sans H_2O_2	2.158	2.535	2.420	2.256	2.103	1.851	1.815	1.358	1.299	1.203	0.728	0.712
Sans lampe	2.296	2.585	2.574	2.479	2.297	2.449	2.352	2.277	2.256	2.185	2.152	2.132
Lampe 365nm	2.296	2.048	1.885	1.873	1.782	1.853	1.820	1.792	1.768	1.698	1.652	1.623

La meilleure dégradation du cristal violet a été obtenue avec 30 ppm (09 mg) du catalyseur.

Les expériences de dégradation du cristal violet ont été aussi réalisées sans H_2O_2 , sans catalyseur et sans lampe UV et comme nous pouvons bien remarquer sur le tableau précédent (Tableau III.13) le colorant a pris plus de temps pour se dégrader comparant aux autres expériences.

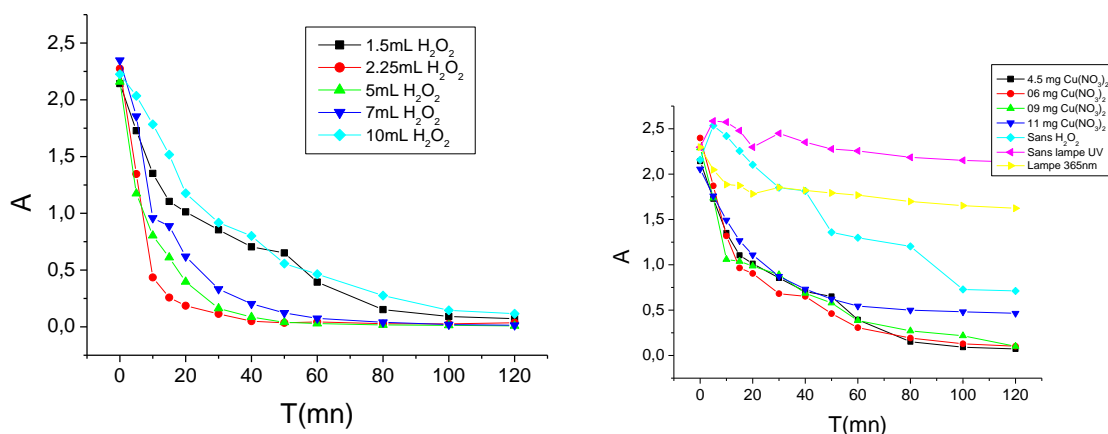


Fig.III.11. : Etude de la dégradation du BM avec le complexe 1 comme catalyseur. À gauche : Effet du $V_{H_2O_2}$. À droite : Effet de la concentration du catalyseur

Nous pouvons dire que le volume optimal de H_2O_2 nécessaire à la dégradation de notre colorant Bleu de méthylène est de 2.25mL de H_2O_2 et la concentration du catalyseur est de 30ppm (09 mg). Les résultats présentés dans la figure III.11 indiquent un rendement de 90 % après 80 minutes

Nous avons travaillé sans la lampe UV en fixant les autres paramètres [complexe1] =30ppm, $V_{H_2O_2}$ =2.25mL Nous avons remarqué dans ce cas une diminution du rendement de dégradation du BM.

Complexe02 :

Le tableau ci-dessous renferme les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de l'effet du volume de H_2O_2 sur la dégradation du Bleu de méthylène à 15 ppm en utilisant une concentration du catalyseur de 15 ppm et un volume total de 300 mL.

Tableau III.14. Absorbances de la solution du Bleu de méthylène en présence du complexe 2 en fonction de la variation du $V_{H_2O_2}$

T(mn) $V_{H_2O_2}$	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	120
1.5 ml	2.403	1.695	1.310	1.020	0.832	0.548	0.401	0.257	0.207	0.120	0.089	0.056
2.25 ml	2.257	1.489	0.983	0.604	0.349	0.113	0.060	0.049	0.037	0.026	0.015	0.012
5 ml	2.286	0.818	0.340	0.220	0.123	0.054	0.049	0.063	0.028	0.020	0.016	0.009
07 ml	2.264	1.972	1.617	1.303	1.146	0.743	0.549	0.354	0.247	0.135		
10 ml	2.246	1.927	1.660	1.405	1.184	0.879	0.619	0.408	0.319	0.109	0.015	0.012

Nous constatons qu'après une étude cinétique de 2 heures, il y a une diminution de la valeur des absorbances mesurées à différents instants et que la plus petite valeur 0.056 a été obtenue avec 5 mL de H₂O₂ et un rendement de 99%.

Le tableau ci-dessous contient les différentes valeurs obtenues lors de l'étude de la masse du catalyseur (complexe 2) en utilisant 5 mL de H₂O₂.

Tableau III.15. Absorbances de la solution du Bleu de méthylène en présence du complexe 2 en fonction de la variation du [Catalyseur]

T(mn) [cata]	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	
4.5mg	2.403	1.695	1.310	1.020	0.832	0.548	0.401	0.257	0.207	0.120	0.089	0.056
6mg	2.358	1.883	1.454	1.283	1.074	0.705	0.495	0.342	0.247	0.142	0.130	0.112
9mg	2.249	1.003	0.530	0.415	0.357	0.161	0.076	0.069	0.059	0.042	0.035	0.020
11mg	2.334	1.133	0.815	0.576	0.419	0.244	0.134	0.094	0.059	0.061	0.021	0.010
Sans H ₂ O ₂	2.370	2.497	2.300	2.136	2.003	1.771	1.715	1.488	1.269	1.103	0.828	0.786
Sans lampe	2.356	2.178	2.150	2.141	2.122	2.101	2.045	1.818	1.701	1.681	1.154	1.110
Lampe 365nm	2.291	2.287	2.271	2.236	2.222	2.216	2.213	2.203	2.163	2.159	2.146	2.139

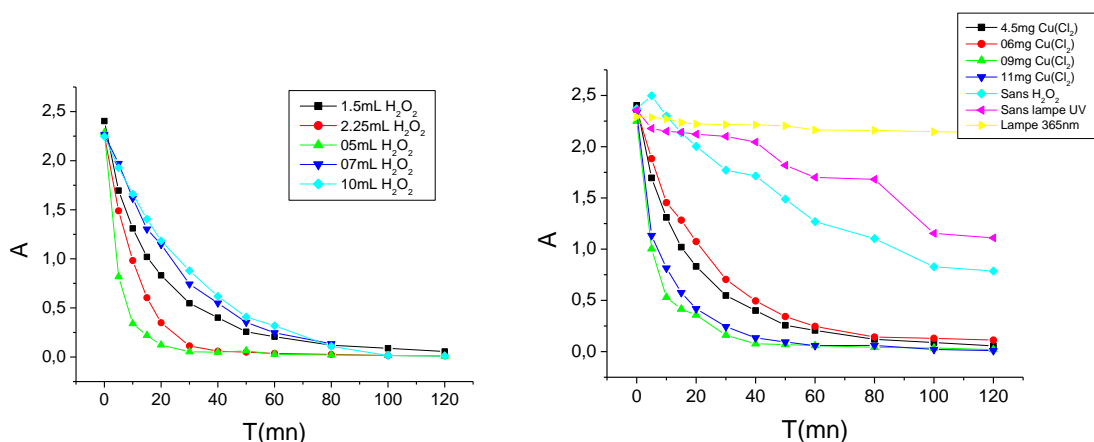


Fig.III.12. : Etude de la dégradation du BM avec le complexe 2 comme catalyseur. À gauche : Effet du V_{H₂O₂}. À droite : Effet de la concentration du catalyseur

Nous pouvons dire que le volume optimal de H₂O₂ nécessaire à la dégradation de notre colorant BM est 5 mL de H₂O₂ et la concentration du catalyseur est de 30ppm (9 mg). Les résultats présentés dans la figure III.12 indiquent un rendement de 95 % après 80 minutes de manipulation. Nous avons travaillé sans la lampe UV en fixant les autres paramètres [Complexe2] =30ppm, V_{H₂O₂}=5mL

Tableau.III.16 Comparaison des résultats obtenus avec différentes références

	V _{H2O2}	Concentration en catalyseur	Concentration en polluant	Source lumineuse	Rendement
Complexe1	1.8 ml-2.5 mL	15 ppm	15-30 ppm	Lampe UV 265 nm	90%- 99% après 50mn
Complexe2	1.8 ml-5 mL	15 ppm	15-30 ppm	Lampe UV 265 nm	93.53%-95% après 60mn
Cu II [40]	0-12 Mm Volume total=50mL	27.200 ppm	4mg/L(BM)	Lampe Fluorescente	92% après 30mn
Zn II [41]	1mL Volume total=50mL	50mg	10mg/L(Rh B)	Lampe Xe(500w)	32.2%
Ni II[41]	1mL Volume total=50mL	50mg	10mg/L(Rh B)	Lampe Xe(500w)	97.5%
Ni II[42]	1ml (30%)	100mg	100mL de 0,01 mmol (CV)	Une lampe Hg	100% après 150mn
Cu II[42]	1 ml (30%)	100mg	100 mL de 0,01 mmol(CV)	Une lampe Hg	100% après 210 mn

Les ZnII, CuII, NiII représentent les centres métalliques des complexes de base de Schiff des différentes références [40- 42]

Grosso modo, nos rendements sont meilleurs que ceux des autres références [40-42] quel que soit le polluant organique considéré (Rh B, CV et BM), surtout en prenant en considération les temps très courts avec lesquels nous avons obtenu des rendements qui dépassent à chaque fois 90%.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'eau est l'origine de la vie, Par suite, son traitement s'avère impératif pour la protection de l'environnement.

Afin de contribuer à l'élimination des polluants contenus dans les eaux usées et comme les bases de Schiff jouent un rôle très important dans la dépollution de l'eau, l'objectif principal de notre travail est l'étude de l'efficacité de deux nouveaux complexes de Cuivre à base de Schiff, déjà synthétisés qui ont le même ligand, mais obtenus avec deux sels différents : Nitrate et Chlorure de cuivre, dans la dégradation de la Rh B, CV et le BM par photocatalyse homogène et qui ont été caractérisés par l'analyse IR, la DRX, la DRX poudre et l'analyse UV-Visible avec lesquelles les structures des deux catalyseurs ont été confirmés.

Par la suite, nous avons fait un ensemble d'expériences en changeant à chaque fois les concentrations de H_2O_2 et des catalyseurs dans le but de trouver les meilleures valeurs.

Nous avons aussi étudié les différents paramètres influençant la dégradation des polluants tels que l'irradiation UV, la concentration du catalyseur et de H_2O_2 .

Concernant la Rh B, des rendements de dégradation de 94.74% et 99% ont été obtenus respectivement pour le complexe 1 et 2 après 20 et 50 minutes de réaction. En revanche et avec la même durée de traitement l'utilisation d'une lampe visible de 365 nm n'a provoquée qu'une dégradation de 59.21 % pour 20 minutes de réaction.

Nous avons aussi réalisé deux expériences pour une durée d'exposition au soleil allant jusqu'à 300 min. L'étude comparative de la dégradation de la Rh B avec les deux complexes a montré une légère différence et une dégradation meilleure avec le complexe 1. Cette étude a donné de très bons résultats et une élimination presque totale du colorant atteinte au bout de 5h : soient 98% et 94% respectivement pour les complexes 1 et 2.

Pour l'étude photocatalytique avec le CV, les résultats ont montré que l'activité photocatalytique est presque similaire pour les deux complexes, enregistrant une dégradation de 99% après 50 min de manipulation pour les composés 1 et 2.

S'agissant du BM, les résultats de l'étude photocatalytique étaient assez bons. Des rendements de 90 % et 95% ont été obtenus respectivement pour le complexe 1 et le complexe 2 au bout de 80 min.

References:

- [1] Madhura, M. and V. Gayathri (2019). "Polymer anchored copper complex as an effective catalyst for photodegradation of organic dyes." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**376**: 269-278.
- [2] PH, F. F., S. Sasi, et al. (2021). "Photocatalytic Remediation of Methylene Blue and Antibacterial Activity Study Using Schiff Base-Cu Complexes." Research Squar.
- [3] Aly, H. M., M. E. Moustafa, et al. (2015). "Synthesis and characterization of novel Cu (II) complexes with 3-substituted-4-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole Schiff bases: a new route to CuO nanoparticles." Journal of Molecular Structure**1086**: 223-231.
- [4] Chellaian, J. D. and S. R. SS (2021). "Co (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) complexes of 4-aminoantipyrine-derived Schiff base. Synthesis, structural elucidation, thermal, biological studies, and photocatalytic activity." Journal of Heterocyclic Chemistry**58(4)**: 928-941.
- [5] Lu, G., M. Nagbanshi, et al. (2018). "Efficacy and safety of methylene blue in the treatment of malaria: a systematic review." BMC medicine**16(1)**: 1-16.
- [6] Schirmer, R. H., H. Adler, et al. (2011). "Lest we forget you—methylene blue...." Neurobiology of aging**32(12)**: 2325. e2327-2325. e2316.
- [7] Sbai, G., K. Oukili, et al. (2016). "Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène [Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue]." International Journal of Innovation and Applied Studies**16(2)**: 272.
- [8] Jinendra, U., D. Bilehal, et al. (2021). "Adsorptive removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by using graphene-based nickel nanocomposite." Heliyon**7(4)**: e06851.
- [9] Diouf, I., P. Drogui, et al. (2018). "Dégradation du cristal violet par électro-oxydation sur électrodes de Ti/TiO₂ et Ti/TrO₂-RuO₂: étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé." Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water Science**31(4)**: 327-339.
- [10] Uddin, M. N., S. S. Ahmed, et al. (2020). "Biomedical applications of Schiff base metal complexes." Journal of Coordination Chemistry**73(23)**: 3109-3149.
- [11] Parrino, F. and G. Palmisano (2020). Highlights on recent developments of heterogeneous and homogeneous photocatalysis, MDPI. **26**: 23.
- [12] Mak, C. H., X. Han, et al. (2021). "Heterogenization of homogeneous photocatalysts utilizing synthetic and natural support materials." Journal of Materials Chemistry A**9(8)**: 4454-4504.
- [13] Dalhatou, S. (2014). Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries, Université de Grenoble.
- [14] Muruganandham, M., R. Suri, et al. (2014). "Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment." International Journal of Photoenergy**2014**.
- [15] Ferrentino, R., F. Merzari, et al. (2020). "Optimisation of Fe²⁺/H₂O₂ ratio in Fenton process to increase dewaterability and solubilisation of sludge." Environmental Technology**41(22)**: 2946-2954.

Conclusion générale

- [16] Qiu, W., M. Zheng, et al. (2019). "Photolysis of enrofloxacin, pefloxacin and sulfaquinoxaline in aqueous solution by UV/H₂O₂, UV/Fe (II), and UV/H₂O₂/Fe (II) and the toxicity of the final reaction solutions on zebrafish embryos." Science of The Total Environment**651**: 1457-1468.
- [17] Kirchon, A., P. Zhang, et al. (2020). "Effect of isomorphic metal substitution on the fenton and photo-fenton degradation of methylene blue using Fe-based metal–organic frameworks." ACS Applied Materials & Interfaces**12**(8): 9292-9299.
- [18] Younis, S. A. and K.-H. Kim (2020). "Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: opportunities and challenges." Catalysts**10**(10): 1109.
- [19] Silva, M. and J. Baltrusaitis (2021). "Destruction of emerging organophosphate contaminants in wastewater using the heterogeneous iron-based photo-Fenton-like process." Journal of Hazardous Materials Letters**2**: 100012.
- [20] Mardani, H. R., A. Esmaili, et al. (2018). "Comparative study of bis-chelate M (II) complexes (M= Ni, Cu, Zn) as new heterogeneous photocatalysts for degradation of methylene blue under visible light." Research on Chemical Intermediates**44**(10): 6183-6195.
- [21] Karmakar, M. and S. Chattopadhyay (2020). "Visible light driven photodegradation of methylene blue with two reduced Schiff base complexes of zinc (II): Exploration of their phosphatase mimicking ability." Polyhedron**184**: 114527.
- [22] Cieśła, P., P. Kocot, et al. (2004). "Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**224**(1-2): 17-33.
- [23] Chaouch Ramdane A and B. C (2019). "Préparation et caractérisations de nouveaux matériaux par voie sol-gel pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau." mémoire de master.
- [24] Diouf, I., P. Drogui, et al. (2018). "Dégradation du cristal violet par électro-oxydation sur électrodes de Ti/TiO₂ et Ti/TrO₂-RuO₂: étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé." Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water Science**31**(4): 327-339.
- [25] Schirmer, R. H., H. Adler, et al. (2011). "Lest we forget you—methylene blue...." Neurobiology of aging**32**(12): 2325. e2327-2325. e2316.
- [26] Dalia, S. A., F. Afsan, et al. (2018). "A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application." International journal of chemical studies**6**(3): 2859-2866.
- [27] TOUABET Hamza, B. A. (2018). "SYNTHESE DE NOUVEAUX COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION (Cu²⁺, Co²⁺ ET Ni²⁺) LIGAND BASE DE SCHIFF." mémoire de master
- [28] Reddy, G. R. and S. Balasubramanian (2015). "Synthesis, characterization and photocatalytic studies of mesoporous silica grafted Ni (II) and Cu (II) complexes." RSC Advances**5**(66): 53979-53987.
- [29] Raman Natarajan, G. K., Chandrasekar Thiravidamani, Liviu Mitu (2017). "Synthesis of innovative biochemical active mixed ligand metal(II) complexes with thiazole containing Schiff base: In vitro antimicrobial profile." Applied Organometallic Chemistry.
- [30] Djiby Lo, P. A. G., Ibrahima Elhadj Thiam, Aliou Hamady Barry, Abdou Salam Sall, Mohamed Gaye, Pascal Retailleau (2016). "Synthesis and characterization of two novel M(II) (M= Co or Cu) complexes with a long flexible and neutral tetradentate dipyriddy ligand." Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie.

Conclusion générale

- [31] Ghosh, M. K., S. Pathak, et al. (2019). "Synthesis of two mononuclear schiff base metal (M= Fe, Cu) complexes: MOF structure, dye degradation, H₂O₂ sensing, and DNA binding property." ACS omega**4**(14): 16068-16079.
- [32] Hong, X.-J., X. Liu, et al. (2014). "Two low-dimensional Schiff base copper (I/II) complexes: synthesis, characterization and catalytic activity for degradation of organic dyes." CrystEngComm**16**(34): 7926-7932.
- [33] Li, L.-J., L.-K. Yang, et al. (2014). "Synthesis and characterization of multifunctional Schiff base and Cu (II) complex: Degradation of organic dyes and an optical property investigation." Inorganic Chemistry Communications**50**: 62-64.
- [34] Naz, A., S. Arun, et al. (2018). "Cu (II)-carboxymethyl chitosan-silane schiff base complex grafted on nano silica: Structural evolution, antibacterial performance and dye degradation ability." International journal of biological macromolecules**110**: 215-226.
- [35] Saidi, F. Z. and M. Mokhtari (2019). "Central composite design to optimize the degradation of methylene blue by Fenton process." ChemistrySelect**4**(38): 11288-11293.
- [36]
Fatma, D. K. (2013). "Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre." mémoire de master
- [37] C.F. Wise, D. L., K.J. Mayer, P.M. Crossland, C. L. Hartley, and W.R. McNamara (2015). "A Nickel Complex of a Conjugated Bis-dithiocarbamate Schiff Base for the Photocatalytic Production of Hydrogen." The royal society of chemistry.
- [38] Reddy, G. R., S. Balasubramanian, et al. (2014). "Zeolite encapsulated Ni (ii) and Cu (ii) complexes with tetradentate N 2 O 2 Schiff base ligand: catalytic activity towards oxidation of benzhydrol and degradation of rhodamine-B." Journal of Materials Chemistry A**2**(37): 15598-15610.
- [39] Xiao-Shuo Hong, D. H., Wen-Jing Jiang, Wei-Jian Long, Dr. Ji-Dong Leng, Dr. Lianpeng Tong, * [a] Prof. Zhao-Qing Liu (2020). "Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Evolution by Ni(II) and Cu(II) Schiff Base Complexes." ChemElectroChem.
- [40] Chong Yang, C. Z. a. L. L. (2018). "Excellent degradation performance of 3D hierarchical nanoporous structures of copper towards organic pollutants." Journal of Materials Chemistry A.
- [41]
Yu Wua, J. H., Shiquan Wanga, Like Zoua, Xiren Wub (2017). "Syntheses, crystal structure, and photocatalytic property of two new complexes of an unsymmetrical Schiff base ligand." Inorganica Chimica Acta.
- [42] G. Ramanjaneya Reddy a, K. Chennakesavulu b, P. Lakshmi pathiraj c, B. Ravindran e, S. Woong Chang e, S. Moon Lee e, Phuong Nguyen Tri f, D. Duc Nguyen d (2021). "Removal of organic pollutants in water by the MCM-41 anchored with nickel(II) and copper(II) complexes." Environmental Technology & Innovation.