



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Mr DARI Mohammed El Amine

et

Mlle BOUKLI HACENE Rania

Sur le thème

Dégradation des colorants organiques par un complexe polynucléaire 3d

Soutenu le 17 juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme MERGHACHE Salima	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme BELFILALI Imène	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme GUELLIL-CHIBOUB FELLAH Fatima Zohra	Professeure	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme BOULEFRED Soumia	A. R.	CRAPC	Co-encadrante

Remerciement

*En tout premier lieu, nous remercions du fond du cœur **DIEU**, le Tout-Puissant, pour sa miséricorde, son soutien et la force qu'Il nous a donnée dans les moments de doute et de difficulté. Sans Sa présence, rien n'aurait été possible.*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Abou BekrBelkaid de Tlemcen.

*Nous tenons à exprimer notre plus profonde gratitude à **Mr BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du laboratoire LCIE, pour son aide, ses conseils et ses encouragements, ainsi que pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury.*

*Nous adressons nos vifs et sincères remerciements à notre encadrante, **Mme GUELLIL-CHIBOUB FELLAH F. Z.**, Professeure à l'Université de Tlemcen, pour son encadrement de qualité, ses précieux conseils et son soutien constant. Nous lui exprimons toute notre gratitude et notre profonde reconnaissance.*

*Nous exprimons également notre sincère reconnaissance à **Mme BOULEFRED Soumia**, notre co-encadrante, pour son accompagnement attentif, ses conseils avisés, ses corrections et son aide précieuse tout au long de ce travail.*

*Nous tenons à remercier **Mme BELFILALI Imène**, Maître de conférences, et **Mme MERGHACHE Salima**, Professeure à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de nous accorder de leur temps.*

*Nous exprimons toute notre gratitude à **Mr BOUZIANI Mohammed** pour sa disponibilité et son accompagnement tout au long de notre travail. Nous le remercions chaleureusement pour la réalisation des analyses infrarouge (IR) et UV-visible, ainsi que son aide précieuse.*

*Nos remerciements s'adressent également à **Mme BOUAYAD Souhila**ingénieur de laboratoire LAEPO (UABT) pour la réalisation des analyses ATG et DRX.*

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents, pour leur amour, leur patience et leurs sacrifices tout au long de ma vie. Leur soutien constant a été la clé de ma persévérance et de ma réussite. Je leur exprime toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

À ma famille, mon frère, pour sa présence, son soutien silencieux mais constant, et ses mots d'encouragement dans les moments où j'en avais le plus besoin, mes sœurs qui ont toujours cru en moi et m'ont encouragé, chacun à sa manière, à avancer avec confiance.

À mes proches amis : Assia hadjer anes walid hamid samad qui ont été présents dans les moments de doute comme dans les moments de joie. Merci pour vos encouragements, vos conseils, vos sourires et votre présence tout au long de ce parcours.

À mon binôme 'Boukli hacene rania ' avec qui j'ai partagé ce travail. Merci pour ta collaboration, ta patience, ton sérieux et ton esprit d'équipe

À tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin, je vous adresse ma gratitude sincère. Ce travail est aussi le vôtre.

Amine dari

À mes chers parents,

Pour vos sacrifices, votre patience, votre amour inconditionnel et votre soutien sans limites. Ce travail est le fruit de vos prières et de votre confiance en moi. Qu'Allah vous protège et vous accorde une longue vie en santé et en sérénité.

À mon grand frère Ahmed,

Tu as ce grand cœur qui pense toujours aux autres avant toi. Ta gentillesse, ta bonté, ta façon d'être là sans jamais rien attendre en retour font de toi une personne précieuse. Tu mérites une vie pleine de bonheur et de paix. Que Dieu te protège, ainsi que ta femme Kawtar et votre petit trésor, Ouwaïs.

À mon frère Hafid,

Tu es plus qu'un frère, tu es un repère, un cœur généreux qui devine mes besoins avant même que je les exprime. Je te serai éternellement reconnaissante. Je vous souhaite, à toi et à ta merveilleuse fiancée Fadia, une vie pleine de complicité et de bonheur. Que Dieu bénisse votre union.

À Amine, mon binôme tout au long de ce parcours,

Merci pour ta patience, ton sérieux et ta présence constante. Que Dieu t'accorde réussite, bonheur et épanouissement dans tout ce que tu entreprendras.

À mes amies de cœur : Kawtar, Asma, Manel, Hadjar, Esma, Zineb et Djazia

Vous êtes plus que des amies, vous êtes mes sœurs de vie. Merci d'avoir été là, dans les rires comme dans les larmes. Merci pour votre amour, votre présence constante et votre soutien fidèle.

À mes amies universitaires : Wissem et Manel

Votre soutien et votre amitié ont été des lumières dans ce parcours. Merci d'avoir été là.

Enfin, à tous mes amis, ma famille, et tous ceux et celles qui occupent une place dans mon cœur,

Puisse ce travail être une source de fierté pour vous, comme vous êtes une source d'inspiration pour moi.

Rania

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE :	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	2
I. Les colorants :	2
I.1 Généralités :.....	2
I.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS :	4
I.2.1 Classification chimique :	4
I.2.2 Classification tinctoriale :.....	5
I.3 Toxicité des colorants :	5
II. Différentes méthodes d'élimination des colorants :	6
II.1 Adsorption :.....	6
II.1.1 Types d'adsorption :	6
II.1.2 Différences entre physisorption et chimisorption :.....	7
II.1.3 Facteurs influençant l'adsorption. :	7
II.2 Procédés d'oxydation avancés (POA) :	8
II.2.1 Généralité :	8
II.2.2 Classification des procédés d'oxydation avancée :	8
III. Complexes de métaux de transitions 3d :	10
III.1 Généralités :.....	10
III.2 Les Métaux de transition :	11
III.3 Les Ligands :	11
III.4 Les complexes 3d :.....	12
III.4.1 Classification des complexes 3d:.....	13
III.5 Les complexes polynucléaires :.....	13
III.5.1 Complexes dinucléaires :	14
III.5.2 Complexes trinucléaires :	14
III.5.3 Les complexes tétranucléaires :	15
III.6 Géométrie des complexes :	15
CHAPITRE II: METHODES DE CARACTERISATION ET DE DEGRADATION	18
I. Introduction :	17
II. Méthodes de caractérisations:	18

II.1. Spectroscopie IR :.....	18
II.2. Spectroscopie UV Visible	19
II.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG) :	19
II.4. Diffraction des rayons X (DRX) :	20
II.4.1. DRX sur monocristaux :	20
II.4.2. DRX poudre :	21
III. Méthodes de dégradation :	22
III.1. La photocatalyse :.....	22
CHAPITRE III:RÉSULTATS ET DISCUSSION	26
I. Introduction	26
II. Caractérisation du complexe tétranucléaire :.....	26
II.1. Spectroscopie infrarouge IR :	26
II.2. Spectroscopie UV-Visible :	27
II.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG) :	28
II.4. DRX.....	28
III.1. Cristal violet (CV) :.....	31
III.2. Rhodamine B (RhB) :.....	34
IV. Discussion :	37
V.Etude de la cinétique :	37
CONCLUSION GENERALE	42
REFERENCES :.....	43

Liste des Tableaux

Tableau I.1 :Les colorants cationiques et anioniques couramment utilisés dans l'industrie textile ...	3
Tableau I.2: Classement des principaux groupes chromophores et auxochromes par ordre d'intensité croissante	4
Tableau I.3: Classification des colorants selon les types, les caractéristiques et les applications ...	5
Tableau I.4: Différences entre physisorption et chimisorption.	7
Tableau I.5: Le potentiel de réduction de divers oxydants.....	8
Tableau I.6 : la 1ere série des métaux de transition (3d).....	11
Tableau I.7 :les types des complexes selon le nombre et le type du centre métallique.....	13
Tableau I.8 : L'ensemble des géométries des complexes en fonction du nombre de ligands.	16
Tableau II. 1: Caractéristiques des produits utilisés	18

Liste des Figures

Figure I. 1: Facteurs influençant l'adsorption[13]	7
Figure I. 2 :Le principe de la photocatalyse.	9
Figure I. 3 : Représentation d'un complexe contenant des ligands monodentés	11
Figure I. 4: Représentation d'un complexe contenant des ligands bidentés[19].	12
Figure I. 5 : Représentation moléculaire d'un complexe polynucléaire [21].....	14
Figure I. 6 :Exemple de structure d'un complexe dinucléaire[22].	14
Figure I. 7 :Exemple de structure d'un complexe trinucéaire[22].....	15
Figure I. 8:Complexe tétranucléaire[24].	15
Figure II. 1: Appareil despectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR	19
Figure II. 2 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible pour un instrument à double faisceau.	19
Figure II. 3:Appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG)	20
Figure II. 4: Un appareil de Diffraction des rayons X (DRX).	21
Figure II. 5 : Réacteur photochimique.....	22
Figure II. 6 : Lampe UV Pen-Ray LAMPS GROUP	24
Figure II. 7 : Appareil Centrifugeuse SIGMA 1-6P.	24
Figure II. 8 :Appareil spectrophotomètre visible JENWAY 7300	25
Figure III 1 : Spectre Infra rouge du complexe tétranucléaire de Nickel (II)	27
Figure III.2:Spectre UV-Vis du complexe tétranucléaire de Nickel (II)	27
Figure III.3: Courbes TG/DTG du complexe étudié enregistrées à une vitesse de chauffage de 10 °C/min	28
Figure III.4:Représentation Diamond du complexe tétranucléaire de Nickel.	29
Figure III.5: Diffractogrammes du monocristal et de la poudre du Ni ₄ Ov.....	30
Figure III.6 : Le taux de dégradation du CV en fonction du temps à différents volumes de H ₂ O ₂	31
Figure III.7 : Le taux de dégradation du CV en fonction du temps à différentes quantités du catalyseur.....	32
Figure III.8 : le taux de dégradation du CV en fonction du temps à des pH différents.....	33
Figure III.9:Le taux de dégradation du RhB en fonction du temps à différents volume du H ₂ O ₂	34
Figure III.10 : Le taux de dégradation du RhB en fonction du temps à différentes masse du catalyseur.....	35
Figure III.11 : Le taux de dégradation de la RhB en fonction du temps à des différents pH.....	36
Figure III.12 : Evolution de la dégradation de RhB au fil du temps.	36
Figure III.13: Comparaison de l'efficacité de la photodégradation des deux colorant CV et RhB.	37

Figure III.14 : Courbe d'étalonnage du Cristal Violet.....	39
Figure III.15 : Cinétique de dégradation du Cristal Violet.....	39
Figure III.16 : Courbe d'étalonnage de la RhB.	40
Figure III.17 : Cinétique de dégradation de la RhB.	41

Liste des Abréviations

CV : Cristal Violet

RhB : Rhodamine B

MB : Bleu de Méthylène

MG : Vert Malachite

MO : Orange de Méthylène

TB : le bleu de thymol

RB5 : Noir Réactif 5 (Reactive Black 5)

VB : le bleu Victoria

RB : Rose Bengale

RI : le rouge indigo

DRX : Diffraction des Rayons X

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

UV-Vis : Spectroscopie Ultraviolet-Visible

ATG : Analyse Thermogravimétrique

TG/DTG : Thermogravimétrie / Dérivée de la Thermogravimétrie

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

H₂O₂ : Peroxyde d'Hydrogène

Ppm : Parties par million

Ni : Nickel

DRXP : Diffraction des Rayons X sur poudre

Kapp : Constante de vitesse apparente

A : Absorbance

A₀ : Absorbance initiale

C : Concentration

C₀ : Concentration initiale

Ln : Logarithme népérien

l : Longueur du trajet optique

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

R² : Coefficient de corrélation

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

L'urbanisation rapide, l'amélioration des conditions de vie et le développement industriel amplifient les sources de pollution, en particulier celles causées par les composés organiques, qui représentent une menace sérieuse pour le bien-être futur de la société mondiale[1].

L'eau qui est une source de vie sur terre est de plus en plus exposée à divers polluants provenant principalement des activités humaines, Parmi lesquels, les colorants constituent l'une des principales sources de contamination[2].

Les colorants organiques, en particulier les colorants azoïques, sont largement utilisés comme matières premières dans les cellules solaires et l'imagerie des échantillons biologiques, pharmaceutiques, les textiles traditionnels, l'industrie du papier et d'autres industries. Le déversement incontrôlé de ces derniers dans l'eau de mer et dans les eaux souterraines a des effets néfastes sur la santé humaine [3].

L'impact sur l'environnement est alarmant en raison de leurs caractéristiques toxiques, mutagènes et cancérigènes, ainsi que de leurs effets sur la santé à cause de leurs structures complexes qui leurs confèrent un caractère persistant et une faible biodégradabilité [4, 5].

L'élimination des colorants et autres polluants des eaux usées est devenue un défi majeur au cours des dernières années. C'est pourquoi plusieurs stratégies ont été adoptées pour faire face à ce fléau écologique, notamment l'ozonation, la bio-adsorption, la filtration sur membrane, l'adsorption, la dégradation photocatalytique et le traitement biologique/aérobie.

Le processus d'adsorption est normalement privilégié en termes de méthodologies d'élimination avant rejet en raison de sa facilité d'utilisation et de son coût économique. Cependant, les inconvénients de cette méthode tels que la faible efficacité d'adsorption, l'élimination incomplète des polluants posent problèmes pour leur destruction efficace. La photodégradation des polluants a gagné en popularité au cours des dernières années. Cette réaction consiste à un photocatalyseur semi-conducteur qui absorbe la lumière pour dégrader divers contaminants, y compris les polluants organiques, aquatiques et atmosphériques. La dégradation complète des polluants organiques par des catalyseurs actifs peut se produire en quelques heures à température ambiante, sans formation de produits toxiques secondaires, les contaminants organiques peuvent être complètement minéralisés [6].

C'est dans ce contexte que le présent travail s'intéresse à l'étude de l'activité catalytique d'un complexe polynucléaire^{3d} appliqué à la dégradation de quelques colorants organiques.

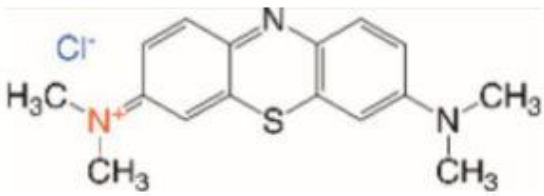
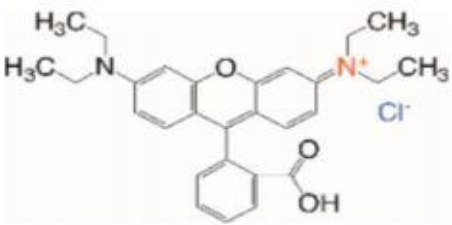
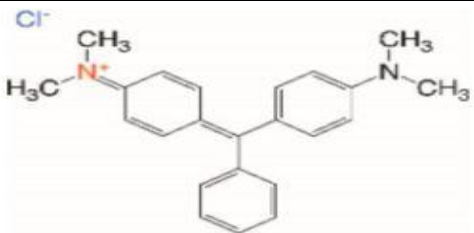
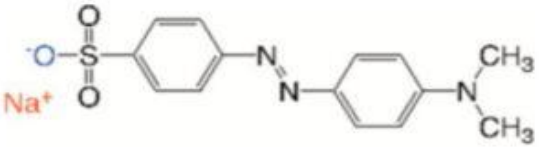
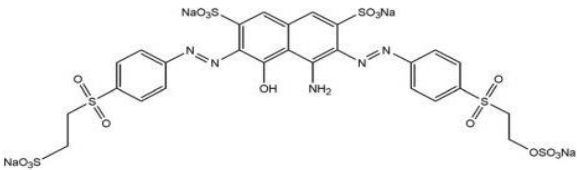
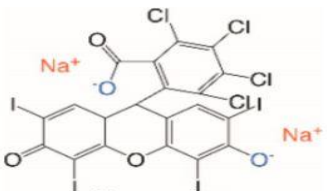
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les colorants :**I.1 Généralités :**

L'utilisation de colorants est une pratique très ancienne qui permet de modifier les caractéristiques de couleur de différents substrats, tels que le tissu, le papier ou le cuir. Avant le XIXe siècle, les substances ayant des propriétés colorantes étaient extraites de sources naturelles, principalement animales ou végétales. Toutefois, les colorants naturels ont été presque entièrement remplacés par les colorants synthétiques au début du XXe siècle. Aujourd'hui, pratiquement tous les colorants et pigments disponibles dans le commerce sont des substances synthétiques, à l'exception de certains pigments inorganiques. Chaque année, des centaines de nouveaux composés colorés inondent le marché et se développent dans une série d'applications différentes [7].

La présence généralisée de colorants organiques dans les eaux usées industrielles provenant des industries du papier, du textile et de l'habillement entraîne une contamination importante de l'environnement. Plusieurs études ont indiqué que 10 à 12 % des colorants tels que la rhodamine B (RhB), le bleu Victoria (VB), le rose bengale (RB), le rouge indigo (RI), le bleu de méthylène (MB), le noir-T (EBT) et le bleu de thymol (TB) sont utilisés chaque année dans les industries textiles, dont une grande partie (~ 20 %) est perdue au cours des opérations de synthèse et de traitement et se retrouve dans les eaux usées. Ces effluents pollués par les colorants comprennent des pigments colorés non biodégradables, hautement toxiques et nocifs pour les organismes vivants [6]. Les colorants cationiques et anioniques jouent un rôle clé dans les industries textiles en raison de leurs propriétés chimiques spécifiques, Le tableau ci-dessous présente les colorants couramment utilisés.

Tableau I. 1 : Les colorants cationiques et anioniques couramment utilisés dans l'industrie textile [6, 8].

	Colorants	Abréviation	Structure chimique
Colorants cationiques	Bleu de méthylène	MB	
	Rhodamine B	RhB	
	Vert malachite	MG	
Colorants anioniques	Orange de méthylène	MO	
	Noir réactif 5	RB5	
	Rose bengale	RB	

I.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS :

Les colorants peuvent être classés selon divers critères. En général, leur classification se base sur leur origine, leur structure chimique ou leur utilisation.

I.2.1 Classification chimique :

Cette classification repose sur la nature du groupement chromophore des colorants (voir tableau2)

Tableau I. 2: Classement des principaux groupes chromophores et auxochromes par ordre d'intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₃)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Nitro (-NO ₂)	Hydroxyle (-OH)

- Colorants azoïques :

Ces colorants se caractérisent par la présence d'un groupement chromophore (N=N) reliant deux noyaux benzéniques. Exemples : Orange de méthylène (MO) et Noir réactif 5 (RB5).

- Colorants anthraquinoniques :

Deuxièmes en termes d'utilisation après les colorants azoïques, ils dérivent de l'anthracène. Leur chromophore est un noyau quinonique souvent associé à des groupes hydroxyles (OH) ou amino (NH) [9].

- Colorants triphénylméthanés :

Ces colorants proviennent du triphénylméthane, un hydrocarbure constitué de trois cycles phényle liés à un atome de carbone central. Cette structure est fréquente dans de nombreux composés colorés organiques. Exemple : Vert malachite.

- Colorants indigoïdes :

Ils tirent leur nom de l'indigo, dont ils sont des dérivés. Les variantes contenant du sélénium, du soufre ou de l'oxygène modifient leurs propriétés optiques, offrant des teintes allant de l'orange au turquoise. Exemple : Indigo.

- Colorants xanthènes :

Ces composés sont dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils servent de marqueurs dans des contextes variés, comme les accidents maritimes ou le traçage de cours d'eau souterrains. Ils sont également employés comme colorants dans l'alimentation, les cosmétiques, les textiles et l'impression. Exemple : Rhodamine B [9].

I.2.2 Classification tinctoriale :

La classification tinctoriale est utilisée par les teinturiers pour classer les colorants en fonction de leur solubilité, de leur affinité avec les fibres, et du type de fixation, qu'elle soit ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente. Ce classement repose sur les auxochromes, qui définissent les différentes catégories de colorants regroupés dans le tableau I.3.

Tableau I. 3: Classification des colorants selon les types, les caractéristiques et les applications [9].

Type de Colorant	Caractéristiques	Applications
Colorants acides ou anioniques	Solubles dans l'eau, fixés par liaisons ioniques	La laine, la soie, certaines fibres acryliques
Colorants basiques ou cationiques	Solubles dans l'eau, teintes vives, fixation directe	La laine, la soie, parfois le coton, fibres acryliques
Colorants de cuve	Insolubles, réduits en leuco dérivés puis réoxydés	Coton, lin, autres fibres cellulosiques
Colorants directs	Fixation directe sur fibres cellulosiques	Fibres cellulosiques (coton, lin)
Colorants réactifs	Liaisons covalentes avec les fibres	Coton, laine, polyamides
Colorants dispersés	Peu solubles dans l'eau, appliqués sous forme de poudre	Fibres synthétiques (polyester, etc.)

I.3 Toxicité des colorants :

La persistance des colorants dans l'environnement, en raison de leur résistance à la dégradation, constitue un problème préoccupant. Ces substances peuvent avoir des effets toxiques graves, comme des effets létaux, génotoxiques, multigéniques et cancérigènes, sur divers organismes aquatiques, animaux, plantes et même sur l'être humain. Une exposition prolongée aux colorants peut entraîner des allergies cutanées et pulmonaires, ainsi que des cancers de la peau et de la vessie. Certains colorants peuvent également provoquer des réactions allergiques, de l'asthme et

des dermites. Ces effets néfastes mettent en évidence l'importance de réduire l'utilisation des colorants les plus dangereux et de promouvoir des alternatives plus écologiques et bénéfiques pour la santé humaine [7].

II. Différentes méthodes d'élimination des colorants :

Pour apporter une solution au problème de pollution causée par les colorants, diverses méthodes ont été développées notamment les procédés d'oxydation avancés et l'adsorption, cette dernière permet la dégradation de ces composés et se distingue comme l'une des techniques les plus utilisées en raison de son efficacité et sa simplicité d'application.

II.1 Adsorption :

L'adsorption désigne une interaction entre une molécule ou un ion, appelé adsorbat, et la surface d'un solide, l'adsorbant. Ce phénomène se déroule à l'interface entre un solide et un gaz ou un liquide, provoquant soit une modification de phase du soluté, soit un changement à la surface du solide. Ce processus repose sur des mécanismes de diffusion et des interactions entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Il est particulièrement efficace avec des matériaux possédant une large surface spécifique et une haute densité de groupements fonctionnels en surface [10].

II.1.1 Types d'adsorption :

L'adsorption peut être classée en deux catégories principales : l'adsorption physique, appelée également physisorption, et l'adsorption chimique, ou chimisorption.

II.1.1.a L'adsorption physique ou physisorption :

Dans ce type de processus, les molécules d'adsorbat s'attachent à la surface de l'adsorbant principalement grâce aux forces de Van der Waals et aux interactions électrostatiques telles que la polarisation, le dipôle, ou encore les forces quadripolaires, particulièrement pour les matériaux à structure ionique. Ce mécanisme ne modifie pas la structure moléculaire des substances impliquées, ce qui rend le processus totalement réversible. Ainsi, les molécules adsorbées peuvent être désorbées facilement en réduisant la pression ou en augmentant la température.

II.1.1.b L'adsorption chimique ou chimisorption :

L'adsorption chimique, quant à elle, repose sur une réaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant, entraînant la formation de liaisons chimiques. Ce type de processus se caractérise par une énergie de liaison bien plus élevée que celle de l'adsorption physique, ce qui le rend peu réversible, voire irréversible dans certains cas [11].

II.1.2 Différences entre physisorption et chimisorption :

Tableau I. 4: Différences entre physisorption et chimisorption[12].

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Type de liaisons	Liaisons de Van der Waals	Liaisons chimiques
Température du Processus	Relativement Faible	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	Faible (< 10 kcal/mol)	Élevée (> 10 kcal/mol, comparable aux réactions chimiques)
Désorption	Facile	Difficile
Etablissement de l'équilibre	Rapide	Lent
Réversibilité	Relativement facile	Souvent irréversible

II.1.3 Facteurs influençant l'adsorption. :

L'adsorption peut être influencée par différents paramètres présentés sur la Figure 2.

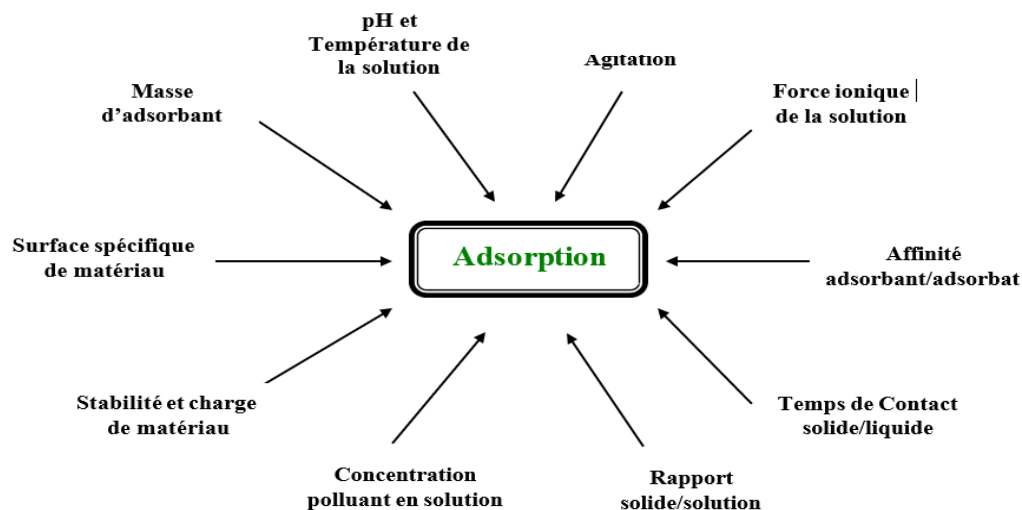


Figure I. 1: Facteurs influençant l'adsorption[13]

II.2 Procédés d’oxydation avancés (POA) :

II.2.1 Généralité :

Les Procédés d’Oxydation Avancée sont considérés comme des alternatives particulièrement attrayantes pour éliminer les polluants organiques complexes à traiter, qui se trouvent dans les eaux usées municipales et industrielles. On peut classer les POA de différentes façons, en fonction de la phase homogène ou hétérogène, du mode de génération des radicaux hydroxyles (chimique, photochimique, électrochimique, etc.) et du fait que la méthode soit traditionnelle ou récente. Ces radicaux ont la capacité de décomposer rapidement et sans distinction des composés organiques complexes qui sont résistants aux traitements biologiques ou chimiques classiques [14]. Le potentiel de réduction de divers oxydants est présenté dans le tableau I.5 [15].

Tableau I. 5: Le potentiel de réduction de divers oxydants

Oxydants	Potentiel d’oxydation (ev)
<i>Fluorine (F₂)</i>	3.03
<i>Hydroxyl radical (OH)</i>	2.80
<i>Atomic oxygen (O)</i>	2.42
<i>Ozone (O₃)</i>	2.07
<i>Hydrogenperoxide (H₂O₂)</i>	1.77
<i>Potassium permanganate (KMnO₄)</i>	1.67
<i>Chlorinedioxide (ClO₂)</i>	1.5
<i>Hypochlorousacid (HClO)</i>	1.49
<i>Chlorine (Cl₂)</i>	1.36
<i>Oxygen (O₂)</i>	1.23

II.2.2 Classification des procédés d’oxydation avancée :

II.2.2.a Procédés d’oxydation chimique en phase homogène :

II.2.2.a.i Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) :

La réaction de Fenton (Fe²⁺) et les réactions apparentées englobent les réactions des peroxydes (généralement du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)) avec des ions fer pour former des espèces d'oxygène actives qui oxydent les composés organiques ou inorganiques. La réaction de Fenton a été découverte par H.J.H. Fenton en 1894 quia rapporté que H₂O₂ pouvait être activé par des sels ferreux (Fe²⁺) pour oxyder l'acide tartrique. Dans un passé récent, la réaction de Fenton a été utilisée efficacement dans le processus de traitement des eaux usées pour l'élimination de nombreux composés organiques dangereux [16].

II.2.2.a.ii Procédé de peroxonation H₂O₂/O₃ :

Le processus de peroxonation se base sur le couplage de l’ozone et du peroxyde d’hydrogène pour générer des radicaux libres. Ce procédé est plus performant que l’ozonation seule, car le peroxyde d’hydrogène vise à accélérer la dégradation de l’ozone dans l’eau et par conséquent générer davantage de radicaux hydroxyles.

II.2.2.a.iii La photocatalyse homogène :

La photocatalyse homogène est une forme de catalyse photochimique dans laquelle un photocatalyseur dissous dans le milieu réactionnel est activé par la lumière (généralement UV ou visible). Le catalyseur capte l’énergie de la lumière, passe à un état excité, puis transmet des électrons ou des trous aux molécules visées, provoquant par conséquent des réactions chimiques[16].

II.2.2.a.iv Photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène emploie des matériaux semi-conducteurs pour convertir l’énergie des photons en énergie chimique capable de dégrader les polluants. Les photocatalyseurs les plus utilisés sont : TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, PbS, Fe₂O₃, SnO₂, BiVO₄ [6-11]. Parmi ces semi-conducteurs le matériau, le plus étudié et utilisé est le TiO₂ dû à sa photoconductivité élevée, stabilité chimique, basse toxicité, coûts bas et disponibilité commerciale large. La figure I.2 représente le principe de la photocatalyse.

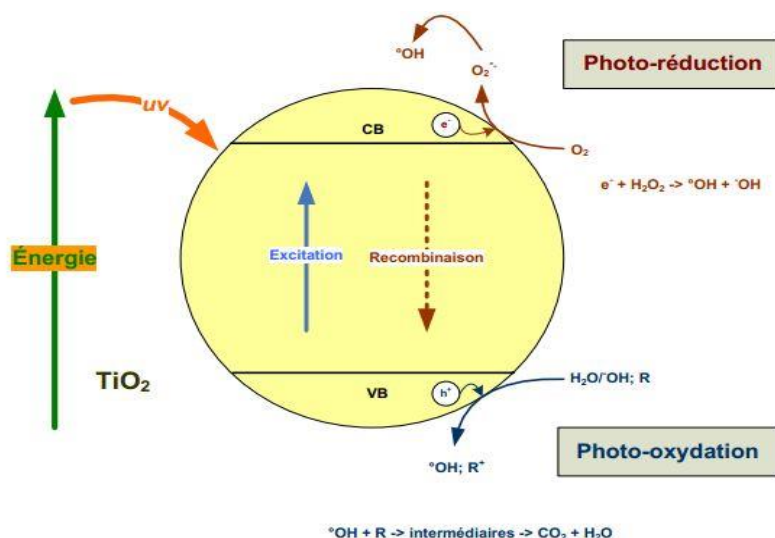


Figure I. 2 :Le principe de la photocatalyse.

II.2.2.a.v Le procédé d'électrochimie :

L'électrochimie repose essentiellement sur le transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement attrayante du point de vue écologique et lui permet d'être utilisée pour une multitude de polluants. Le procédé électrochimique a démontré son efficacité dans le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou dans la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. De plus, elle a aussi la capacité de traiter des solutions aqueuses contenant des composés organiques, que ce soit en prétraitement pour convertir les composés résistants en produits biodégradables, ou en traitement final destiné à minéraliser totalement ces substances organiques. L'oxydation électrochimique offre la possibilité de réagir aux polluants de deux manières directe ou indirecte [16].

II.2.2.a.vi Le procédé ultrasonore :

Ce procédé a démontré que l'irradiation ultrasonique a le potentiel de traiter les eaux usées dangereuses. Les effets chimiques des ultrasons sont dus à la cavitation acoustique : la formation, la croissance et l'effondrement implosif des bulles dans le liquide. L'effondrement des bulles de cavitation produit des températures locales très élevées (>5000 °C), pressions (> 1000 atm), conduisant à des taux de chauffage et de refroidissement énormes (> 109 K/s). Dans des conditions aussi extrêmes, les molécules d'eau se dégradent, libérant des radicaux •OH et •H. Ces radicaux peuvent également oxyder le soluté, provoquant sa dégradation. Un avantage important du procédé par ultrasons est le fait qu'il peut réaliser la minéralisation des polluants organiques [17].

Le catalyseur est un élément déterminant dans le procédé de la photocatalyse et son choix dépend de plusieurs paramètres. Dans cette étude nous avons choisi un complexe métallique 3d pour tester sa capacité photocatalytique.

III. Complexes de métaux de transitions 3d :**III.1 Généralités :**

Un complexe, ou une molécule de coordination, est une entité chimique composée d'un ou de plusieurs ions métalliques centraux liés à des ligands. Ces ligands peuvent être des atomes simples (H, O, Cl), des fragments moléculaires (CR₃, NR₂) ou des molécules (NH₃, H₂O, PR₃). La première sphère de coordination regroupe les ligands fixés directement sur l'atome métallique, tandis que la seconde sphère inclut des molécules ou ions interagissant avec la première. Les complexes peuvent être mononucléaires, avec un seul ion métallique, ou polynucléaires,

contenant plusieurs ions métalliques reliés par des ligands pontants ou des liaisons métal-métal, dans ce dernier cas les complexes sont nommés des clusters.

III.2 Les Métaux de transition :

Selon l'UICPA (*Union internationale de chimie pure et appliquée*), un métal de transition est un élément dont l'atome a une sous-couche *d* incomplète, ou bien qui peut donner naissance à un ou plusieurs cations à sous-couche *d* incomplète.

Exemple : Première série d'éléments de transition (3d) du scandium ($Z = 21$) au cuivre ($Z = 29$)

Tableau I. 6 : la 1ere série des métaux de transition (3d).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$

III.3 Les Ligands :

Les ligands sont définis par toute entité chimique capable de se coordonner avec un métal de transition qui peut être un atome, une molécule ou un ion [18]. Ils se coordonnent aux métaux à travers leurs hétéroatomes, Le nombre de liaisons formées entre le ligand et le métal est appelé la denticité. Ils sont classés en plusieurs types : monodentés, bidentés et polydentés.

- **Les ligands monodentés:** ils se coordonnent par une unique liaison entre le métal et le ligand. Exemple : NH_3 (le composé ammine), H_2O (le composé aqua) ou les espèces chargées comme Cl^- (le composé chloro) et CN^- (le composé cyano).

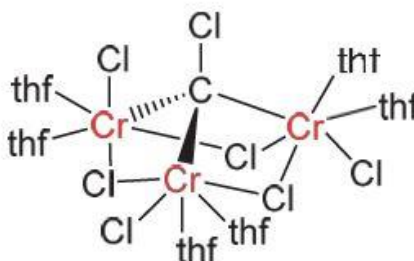


Figure I. 3 : Représentation d'un complexe contenant des ligands monodentés.

- **Les ligands bidentés :** créent deux liaisons M-L soit avec le même atome central ou avec deux atomes centraux différents.

Exemple : éthylènediamine $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{N(en)}$,

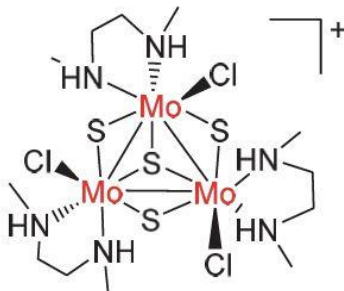


Figure I. 4: Représentation d'un complexe contenant des ligands bidentés[19].

Le métal peut se coordonner de différentes manières avec le ligand :

Un ligand terminal : il se coordonne avec un métal unique.

Un ligand pontant : il se coordonne avec deux métaux ou plus encore.

Un ligand chélatant : les ligands polydentés, ont la capacité de coordonner avec deux atomes ou plus avec le même métal, favorisant la création d'une structure cyclique. Nous désignons par chélation la formation de ces cycles par coordination, tandis que le ligand est désigné comme un ligand chélatant.

III.4 Les complexes 3d :

Le terme complexe 3d désigne un composé formé d'un ion métallique central qui appartient à la 1ère série des métaux de transition entouré d'un ensemble de ligands.

La formule générale d'un complexe est donnée par :



M: atome central.

Ln: ligand neutre.

n : son nombre.

Lc: ligand cationique.

c : son nombre.

La :ligand anionique.

a : son nombre.

q :la charge totale.

III.4.1 Classification des complexes 3d:

Les complexes 3d peuvent être classés en différentes catégories selon la nature et le nombre des centres métalliques :

Tableau I. 7 :les types des complexes selon le nombre et le type du centre métallique[19, 20].

Types		Définitions	Exemples
Mononucléaire		Comportant un unique ion métallique	
Polynucléaire	Homonucléaire	Constitués d'un seul type de métal	
	Hétéronucléaire	Impliquent plusieurs types de métaux	

Les complexes polynucléaires regroupent plusieurs ions métalliques via des ponts ou des liaisons entre les métaux ; voir ci-dessous.

III.5 Les complexes polynucléaires :

Les complexes polynucléaires de métaux de transition sont largement utilisés comme catalyseurs homogènes pour diverses réactions chimiques grâce à leurs propriétés uniques[19]. La Figure I. 1 illustre un exemple d'un complexe polynucléaire.

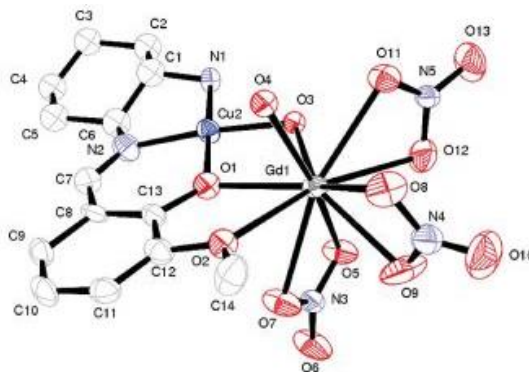


Figure I. 5 : Représentation moléculaire d'un complexe polynucléaire [21].

Nous pouvons classifier ces complexes polynucléaires selon le nombre de centres métalliques en dinucléaires, trinucléaires et tétranucléaires. Cependant, dans notre cas, nous nous intéressons spécifiquement aux complexes tétranucléaires pour leurs propriétés particulières et leurs applications ciblées.

III.5.1 Complexes dinucléaires :

Les complexes dinucléaires sont des structures polynucléaires composées de deux centres métalliques reliés par des ligands pontants. Ces complexes présentent souvent des interactions métalliques directes ou indirectes, influençant leurs propriétés catalytiques et électroniques. La figure I.6 représente un complexedinucléaire.

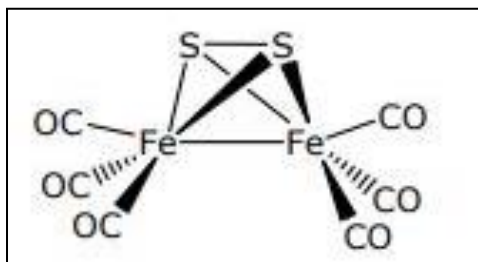


Figure I. 6 : Exemple de structure d'un complexe dinucléaire[22].

III.5.2 Complexes trinucléaires :

Les complexes trinucléaires contiennent trois centres métalliques interconnectés par des ligands pontants. Leur structure triangulaire ou linéaire permet des interactions multi-sites, les rendant efficaces pour des réactions catalytiques spécifiques. (Voir l'exemple de la figure I.7).

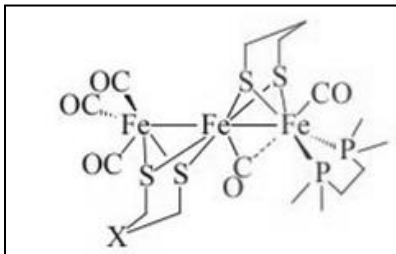


Figure I. 7: Exemple de structure d'un complexe trinuéaire[22]

III.5.3 Les complexes tétranucléaires :

Les complexes tétranucléaires comportent quatre ions métalliques, reliés entre eux par des ligands pontant[23] ou des liaisons métal-métal. Un exemple est donné à la figure I.8.

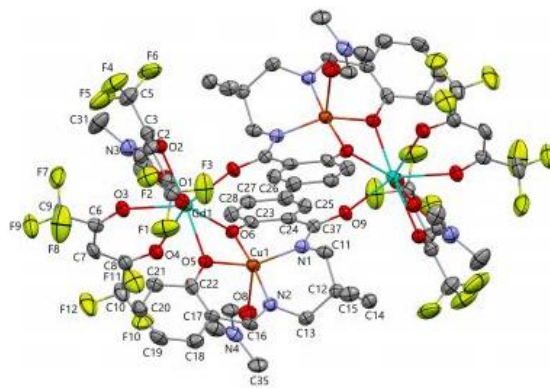


Figure I. 8: Complexetétranucléaire[24].

III.6 Géométrie des complexes :

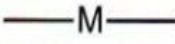
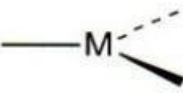
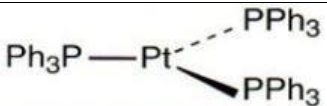
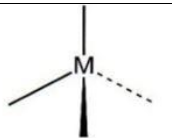
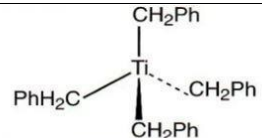
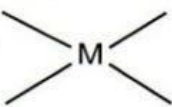
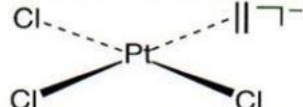
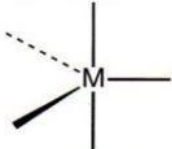
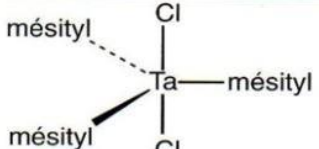
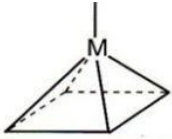

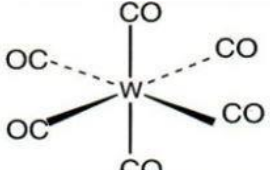
La géométrie des complexes décrit la disposition spatiale des ligands autour de l'atome métallique central, noté généralement MLX , où M représente le métal central, L les ligands neutres, et X les ligands chargés. Elle est déterminée par plusieurs facteurs, notamment le nombre de coordination, la nature des ligands et la configuration électronique de l'atome central.

Géométrie de coordination et isomérie :

Les géométries associées aux différents nombres de coordination sont présentées dans le Tableau I. 8. On note toutefois que certaines coordinences, notamment 4, 5 et 6, peuvent donner lieu à plusieurs géométries selon la nature du ligand et du métal. Par exemple, la coordinence 4 peut adopter une géométrie tétraédrique ou carrée plane, ce qui peut entraîner une isomérie cis-trans.

La coordination 6, quant à elle, est souvent octaédrique et permet divers types d'isoméries (géométrique, optique, fac-mer, etc.). Les coordinences supérieures à 6 sont plus rares, mais elles existent dans certains complexes avec de grands ligands ou des métaux lourds.

Tableau I. 9 : L'ensemble des géométries des complexes en fonction du nombre de ligands.

Coordination	Géométrie	Représentation	Exemple
2	Linéaire		$[\text{NC-Ag-CN}]^-$
3	Trigonale		
4	Tétraèdre		
	Plan carré		
5	Bipyramide trigonale		
	Pyramide à base carrée		$[\text{Co}(\text{CNPh})_5]^{2+}$
6	Octaédrique		

CHAPITRE II : METHODES DE CARACTERISATION ET DE DEGRADATION

I. Introduction :

Ce chapitre présente les méthodologies d'analyse et les protocoles expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de notre étude sur la dégradation photocatalytique de deux colorants organiques (Rhodamine B et Cristal Violet par un complexe polynucléaire 3d de nickel). Les solutions des colorants ont été irradiées à l'aide d'une lampe UV de 254 nm afin d'étudier l'effet de la lumière UV et de la concentration de catalyseur sur la dégradation. L'expérience a été réalisée en présence de peroxyde d'hydrogène, et l'absorbance a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'onde caractéristiques des deux colorants (Rh B : 554 nm, CV : 583 nm). Le complexe tétra-nucléaire de nickel synthétisé et caractérisé antérieurement a pu être cristallisé, des mesures de diffraction de rayons X (DRX) ont été effectuées sur le monocristal obtenu. Le même complexe synthétisé pour la réalisation de ce travail a été caractérisé par différentes techniques d'analyse à savoir : la spectroscopie infrarouge (IR), l'UV-Visible et l'analyse thermogravimétrique ATG. Afin de s'assurer de l'identification de notre composé, nous avons réalisé la DRX poudre pour la comparer à la DRX des monocristaux.

Produits utilisés :

- **Préparation du complexe de Nickel** : Ce composé a été synthétisé par Mme CHIBOUB FELLAH Fatimazohra selon le mode opératoire mentionné dans la référence [25].
- **Préparation du peroxyde d'hydrogène H₂O₂** : Pour préparer une solution de H₂O₂ (0,05 mol/L), nous avons pris un volume de 1 mL de la solution commerciale de H₂O₂ (30 %) à l'aide d'une pipette et nous l'avons dilué dans une fiole de 200 mL tout en complétant par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- **Préparation des colorants (15 ppm)** : À l'aide d'une balance analytique, nous avons pesé une masse de 4,5 mg de notre colorant. Ce dernier a été introduit dans une fiole jaugée de 300 mL, puis complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Le **Tableau II.1** présente les principales caractéristiques des produits chimiques utilisés lors de cette étude.

Tableau II. 1: Caractéristiques des produits utilisés

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté	Masse molaire
Peroxyded'hydrogène	H ₂ O ₂	BIOCHEM Chemopharma	30 %	34
Crystal violet	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	Sigma-Aldrich	90 %	408
Rhodamine b	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ ClO ₃	BIOCHEM Chemopharma	95 %	479.02

II. Méthodes de caractérisations:

II.1. Spectroscopie IR :

L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par les matières est due aux vibrations moléculaires, car ces niveaux d'énergie moléculaire vibrationnelle sont séparés de manière à correspondre à l'énergie infrarouge du spectre électromagnétique. Le spectre infrarouge du rayonnement électromagnétique se divise en trois sections : le proche infrarouge (le plus puissant en énergie) qui couvre de 14 000 à 4000 cm⁻¹ (soit de 0,7 à 2,5 m en termes de longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm⁻¹ (correspondant à 2,5 à 25 m) et pour finir, l'infrarouge lointain qui englobe la zone spectrale de 400 à 10 cm⁻¹ (25-1000 m). La spectroscopie infrarouge consiste à étudier l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, suivie de la détection et de l'analyse de ce rayonnement, soit par transmission, soit par réflexion, après son interaction avec la matière. Cette technique de spectroscopie, hautement sélective, est fréquemment employée pour reconnaître des composés. Elle offre aussi la possibilité d'obtenir des renseignements cruciaux concernant les interactions inter- et/ou intramoléculaires, la conformation moléculaire ainsi que l'organisation de la matière[26].

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisé est présenté dans la figure II.1



Figure II. 1 : Appareil despectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR

II.2. Spectroscopie UV Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse rapide qui mesure l'absorbance ou la transmittance de la lumière [27]. La figure II.2 illustre ce principe qui repose sur la loi de Beer-Lambert, selon laquelle l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique absorbante ainsi qu'à la longueur du trajet optique de la lumière à travers la solution.

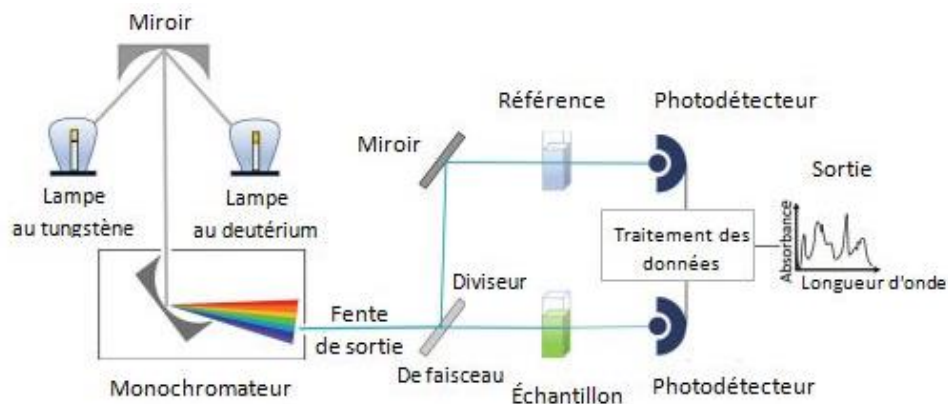


Figure II. 2 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible pour un instrument à double faisceau [27].

II.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) est une technique d'analyse quantitative qui mesure la masse d'un échantillon de quelques milligrammes en fonction de la température ou du temps, l'échantillon étant soumis à un programme de

température contrôlée dans une atmosphère bien définie(Figure II.3). Les plages de température des ATG commerciales vont généralement de la température ambiante à 800 °C ou plus. Un gaz de purge circulant dans la balance crée une atmosphère inerte (azote, argon ou hélium) ; oxydante (air ou oxygène) ; ou réductrice (gaz de formage) (8 à 10 % d'hydrogène dans l'azote) [28, 29].



Figure II. 3 : Appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG)

II.4. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant d'étudier principalement le caractère cristallin d'un matériau, qu'il soit sous forme de poudre ou de monocristal. Elle s'applique principalement aux matériaux inorganiques et permet d'obtenir des données sur le système cristallin, le groupe d'espace, les paramètres de la maille cristalline ainsi que sur la présence éventuelle d'impuretés.

II.4.1. DRX sur monocristaux :

La diffraction des rayons X appliquée aux monocristaux est considérée comme la méthode de référence en cristallographie structurale. Elle permet d'accéder à une connaissance précise de la structure moléculaire et cristalline, essentielle notamment pour l'étude de la stéréochimie (chiralité, stéréoisomérisation, etc.) et, plus largement, pour établir les relations entre la structure d'un composé et son activité. Ces données essentielles sont souvent inaccessibles par d'autres techniques.

II.4.2. DRX poudre :

Le principe de la diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) repose sur l'interaction des rayons X avec la matière à analyser. Lorsque les rayons X rencontrent les plans atomiques d'un matériau cristallin, ils sont diffusés, et ces diffusions peuvent interférer de manière constructive ou destructive. La diffraction n'est observée que si les interférences sont constructives, donnant lieu à ce que l'on appelle des pics de diffraction. Ces directions spécifiques peuvent être déterminées grâce à la loi de Bragg, exprimée par $2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$

où:

- λ : est la longueur d'onde du faisceau incident monochromatique (en Å),
- θ : est le demi-angle de diffraction (en radians),
- d_{hkl} correspond à la distance interréticulaire entre les plans cristallographiques définis par les indices (h, k, l).

Dans cette méthode, l'échantillon doit être sous forme de poudre que l'on analyse dans un diffractomètre (Figure II.4). La diffraction selon la loi de Bragg se produit uniquement lorsque les atomes du solide sont disposés de manière ordonnée selon des plans cristallins.



Figure II. 4: Un appareil de Diffraction des rayons X (DRX).

III. Méthodes de dégradation :

III.1. La photocatalyse :

L'expérience a été réalisée afin d'étudier la cinétique de la réaction tout en permettant la collecte simultanée de données spectrales UV-Vis. Les paramètres expérimentaux, tels que la distance et l'intensité de la source lumineuse, ont été optimisés et utilisés d'une manière combinée. Des essais cinétiques ont été réalisés dans un réacteur en pyrex à double paroi.

$$\text{Le taux de dégradation (\%)} = [A_0 - A / A_0] * 100$$

Le complexe de nickel a été étudié en tant que catalyseur pour la photo dégradation de deux colorants de structure différente : le cristal violet (CV) et la Rhodamine b (RhB). Les réactions ont été réalisées dans une solution colorée en présence des trois éléments : la lampe UV, le catalyseur et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

a. Réacteur photochimique : La dégradation des colorants a été réalisée dans un réacteur en verre borosilicaté de 500 ml, équipé d'une double paroi pour assurer une température constante (Figure II.5). Le réacteur était recouvert d'un film d'aluminium afin de protéger l'opérateur de l'exposition à la lumière. L'ensemble du système était placé sur une plaque agitatrice magnétique, permettant de mélanger la solution à l'aide d'un barreau aimanté.

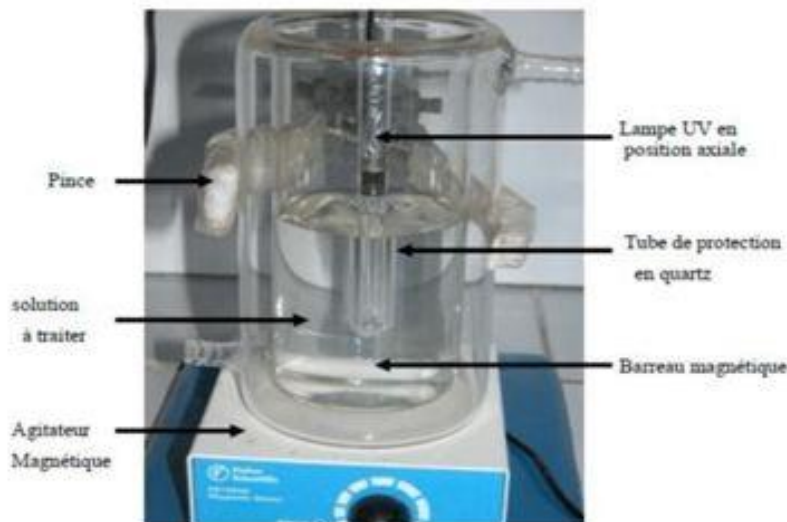


Figure II. 5 : Réacteur photochimique

b. Mode Opérateur :

Dans cette étude, une solution aqueuse de 300 ml de colorant à une concentration de 15 ppm a été introduite dans un réacteur photochimique. À cette solution, différentes masses de catalyseur, allant de 3 mg à 9 mg, ont été ajoutées. Du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ a également été incorporé en quantités variables, comprises entre 0,5 et 2 ml selon les conditions expérimentales. Le réacteur a été placé sur un agitateur magnétique muni d'un barreau pour assurer une agitation constante, puis exposé à une lampe UV afin d'initier la réaction photochimique.

Le chronomètre a été déclenché simultanément à l'allumage de la lampe. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles réguliers : toutes les 5 minutes pendant les 30 premières minutes, toutes les 10 minutes jusqu'à 60 minutes, puis toutes les 20 minutes jusqu'à 120 minutes. Les échantillons prélevés ont été centrifugés pendant 10 minutes afin d'homogénéiser la solution et d'éliminer les éventuelles particules solides. L'absorbance de chaque échantillon a ensuite été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, aux longueurs d'onde caractéristiques des colorants utilisés : 583 nm pour le cristal violet et 554 nm pour la rhodamine B.

Ces mesures ont permis de suivre l'évolution de la concentration des colorants au cours du temps et d'évaluer l'efficacité du procédé de dégradation photochimique.

c. Lampe UV :

L'émission UV est assurée par une lampe crayon UVP à vapeur de mercure basse pression (Pen Ray LAMPS GROUP) contenant de l'argon.

Elle émet principalement à une longueur d'onde de 254 nm, qui fonctionne avec une puissance de 25W, et qui est encapsulée dans un tube en quartz SUPRACIL assurant sa protection.



Figure II. 6 : Lampe UV Pen-Ray LAMPS GROUP

d. Centrifugeuse :

Les échantillons prélevés sont centrifugés à 5000 tours par minute pendant 10 minutes afin de séparer les particules catalytiques de la solution, à l'aide de la centrifugeuse SIGMA 1-6P (Figure II.7) avant de faire les analyses UV/Vis.



Figure II. 7 : Appareil Centrifugeuse SIGMA 1-6P.

III.2. Spectrophotomètre UV-VIS :

L'analyse des échantillons est réalisée à l'aide du spectrophotomètre visible JENWAY 7300(Figure II.8), qui permet de mesurer l'absorbance, la transmittance (%T) ainsi que la concentration, avec plusieurs unités disponibles.



Figure II. 8 : Appareil spectrophotomètre visible JENWAY 7300

Les principales caractéristiques techniques de l'appareil sont les suivantes :

- Plage de longueurs d'onde : 320 à 1000 nm
- Source lumineuse : lampe halogène au tungstène
- Précision photométrique : ± 1 %T, $\pm 0,01$ absorbance.
- Résolution en longueur d'onde : 1 nm.

CHAPITRE III: RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction

La compréhension des propriétés et du comportement d'un complexe moléculaire repose fondamentalement sur une identification structurale précise. Dans ce contexte, ce chapitre se focalise sur la caractérisation de notre complexe tétranucléaire [(MeOH)Ni(OMe)(ovan)]₄ obtenu sous forme de monocristal, en commençant par les analyses chimiques habituelles (UV-visible, IR, ATG). L'élucidation de sa structure par le biais de la diffraction des rayons X (DRX monocristaux) a été réalisée sur le produit de départ, cette analyse détaillée permettra d'établir les connectivités atomiques et la géométrie de l'édifice moléculaire. Afin de comparer notre composé synthétisé récemment avec celui du départ, la DRX poudre lui a été appliquée.

Par la suite, l'application potentielle de ce complexe sera explorée dans le domaine de la photocatalyse, l'étude de son activité catalytique sous irradiation lumineuse sera présentée, soulignant le lien entre sa structure et sa performance.

II. Caractérisation du complexe tétranucléaire :**II.1. Spectroscopie infrarouge IR :**

Le spectre IR du composé (Figure III.1) présente :

Bande de forte intensité à : 1626, 1607, 1203, 1048, 746 et 726 cm⁻¹

Bande d'intensité moyenne à : 1539, 1468, 1440, 1239, 961, 858 et 563 cm⁻¹

Bande de faible intensité à : 2923, 2819, 858, 644 et 535 cm⁻¹.

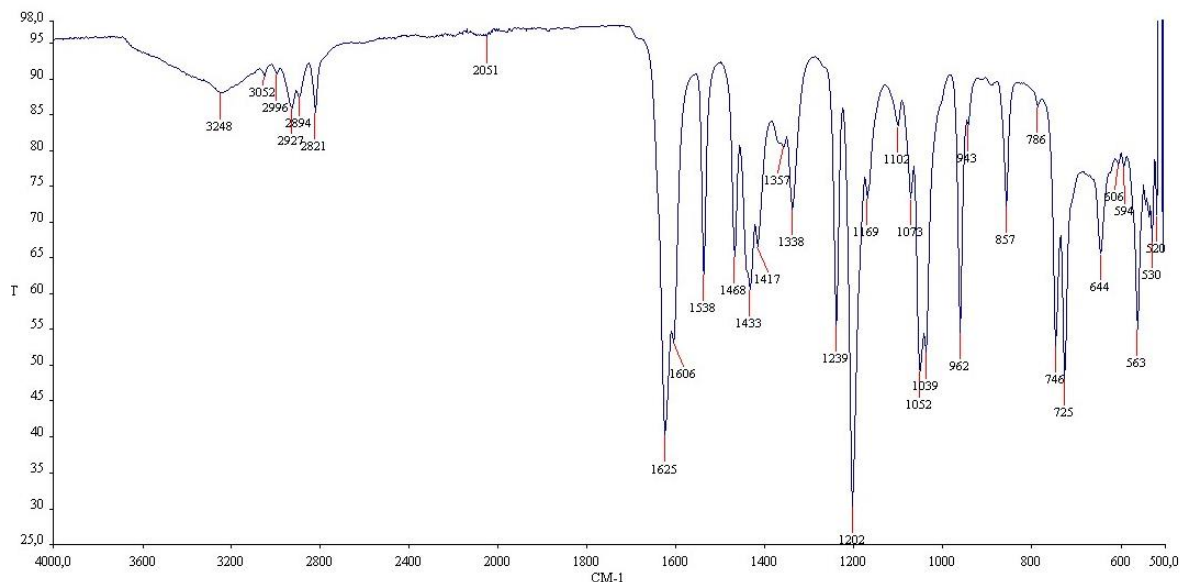


Figure III 1 : Spectre Infra rouge du complexe tétranucléaire de Nickel (II)

II.2. Spectroscopie UV-Visible :

Le spectre UV-Vis de notre complexe présenté dans la figure III.2, montre une absorption à 257 et 277 nm dans l’UV et une bande centrée à 400 nm caractéristique de l’environnement octaédrique de l’ion métallique.

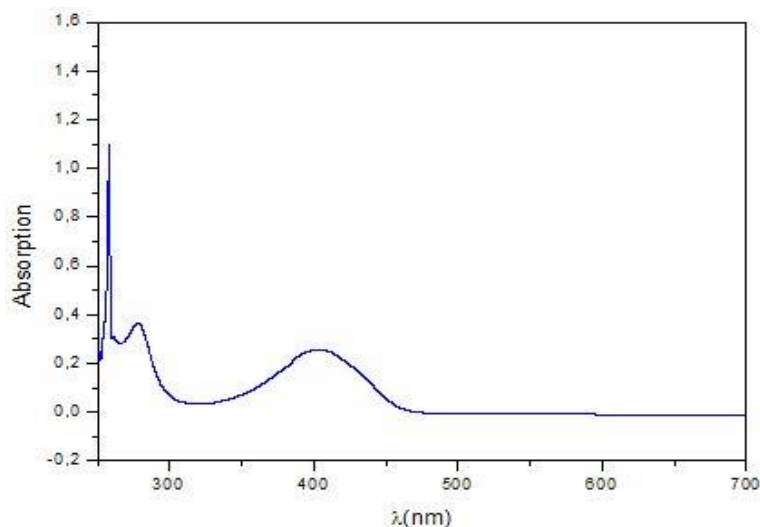


Figure III. 2 : Spectre UV-Vis du complexe tétranucléaire de Nickel (II)

II.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

Afin de caractériser notre complexe en termes de stabilité thermique, son comportement a été examiné par l'ATG. L'expérience a été réalisée sur un échantillon constitué de nombreux monocristaux avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min (Figure III.3). Dans la courbe TG, les quatre molécules du méthanol liées directement aux nickels ont été complètement perdues à 175 °C (11,5 %). Ensuite la perte de masse s'est poursuivie d'une manière continue. Le résidu à 800°C correspond bien à l'oxyde de nickel NiO (environ 27,5%).

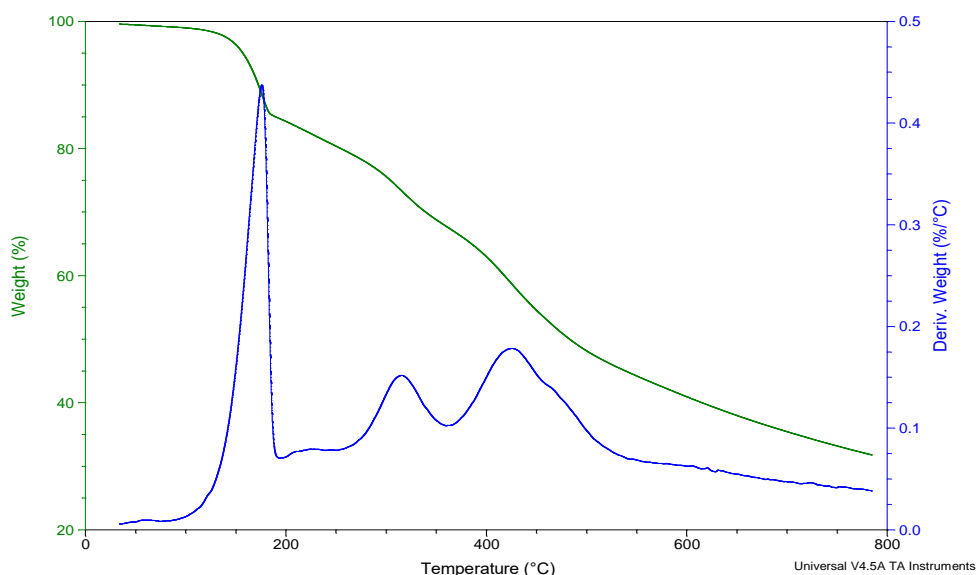


Figure III. 3 : Courbes TG/DTG du complexe étudié enregistrées à une vitesse de chauffage de 10 °C/min

II.4. DRX

a- DRX monocristal :

La détermination structurale des cristaux verts obtenus montre que le complexe isolé a pour formule $[(\text{MeOH})\text{Ni}(\mu\text{-}3\text{-OMe})(\text{ovan})]_4$, les dimensions du cristal choisi pour réaliser les mesures sont : (0,25 x 0,15 x 0,05 mm³). La formule chimique du complexe est : C₄₀ H₅₆ Ni₄ O₂₀, sa masse molaire est : 1091.71g/mole

La structure cristallise dans le groupe d'espace tétragonal I41/a, avec les paramètres de maille : a = 22,126(1) Å et c = 9,590 (1) Å. La figure III. 4 montre que les sommets de la structure cubane sont occupés alternativement par quatre atomes de Ni et quatre groupes méthoxo, de sorte que chaque ion Ni est entouré par trois groupes $\mu\text{-}3\text{-méthoxo}$. La sphère de coordination octaédrique

du nickel est complétée par deux atomes d'oxygène provenant d'un ligand o-vanilline (atomes d'oxygène phénoxo et aldéhyde) et par l'atome d'oxygène d'une molécule de méthanol.

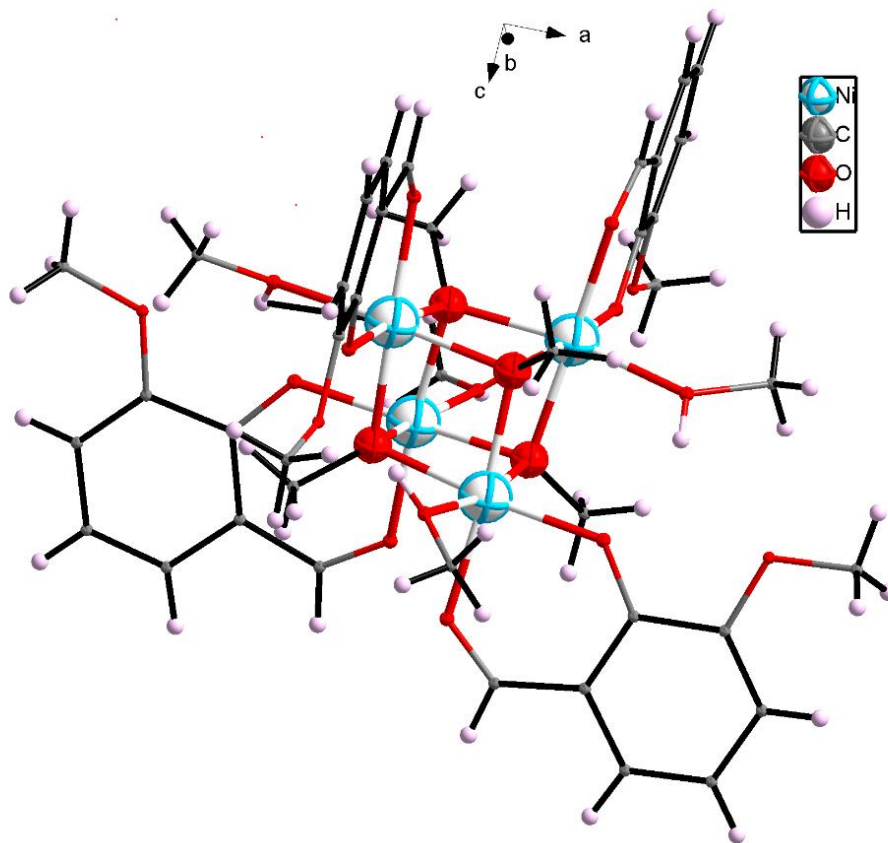


Figure III. 4: Représentation Diamond du complexe tétranucléaire de Nickel.

b- DRX poudre

Afin de s'assurer que le composé synthétisé est identique à notre complexe de départ qui a pu être cristallisé et son étude structurale a été réalisée, nous avons accomplis la DRX poudre de notre composé. La comparaison des pics principaux des deux diffractogrammes du monocristal et de la poudre cristalline, présentée dans la figure III.5, montre qu'effectivement nos deux complexes sont identiques et donc isostructuraux.

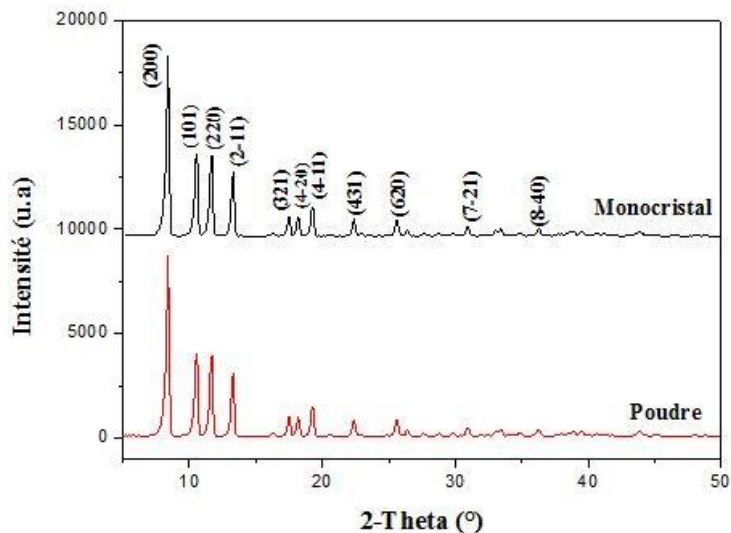


Figure III. 5 : Diffractogrammes du monocristal et de la poudre du Ni₄Ov.

III. Photocatalyse

Dans cette étude, nous avons évalué l'efficacité d'un complexe tétranucléaire de nickel comme catalyseur dans la photo dégradation de deux colorants organiques : la Rhodamine B (RhB) et le Cristal Violet (CV). Les expériences ont été menées dans un réacteur photochimique (voir Figure II. 1 chapitre II), avec un volume total de 300 ml pour chaque expérience. Une étude approfondie a été réalisée pour analyser le rôle de chaque paramètre influençant la dégradation : le H₂O₂, la quantité de catalyseur et le pH du milieu.

Des quantités variables de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂ à 30 %) diluées à différentes concentrations ont été ajoutées aux mélanges réactionnels. La dégradation des colorants a été suivie pendant une durée allant jusqu'à 120 minutes. De la même manière des quantités différentes du catalyseur ont été utilisées afin de déterminer les valeurs optimales, qui ont ensuite été testées dans des milieux acide et basique.

Afin d'étudier l'influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation des deux colorants, des solutions aqueuses de RhB et de CV à une concentration de 15 ppm ont été préparées, des masses variables du complexe de nickel ont été ajoutées accompagnées de volumes et concentrations différents de H₂O₂, tout en maintenant un volume total constant de 300 ml. La solution a été agitée pour garantir l'homogénéité du système réactionnel.

Les conditions les plus efficaces, en termes de concentration en H_2O_2 et de quantité de catalyseur, ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux. Une étude cinétique a ensuite été réalisée pour déterminer l'ordre de la réaction.

III.1. Cristal violet (CV) :

III.1.1. Effet du volume de H_2O_2 :

Afin d'étudier l'influence de la quantité de H_2O_2 sur la photodégradation du Cristal Violet (CV), une série d'expériences a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III. 6 qui illustre l'évolution du taux de dégradation du colorant en fonction du temps.

(Le taux de dégradation % = $A_0 - A / A_0 * 100$)

Conditions opératoires : m (catalyseur) = 4.5 mg ; m (colorant) = 4.5 mg ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.05 \text{ M}$.

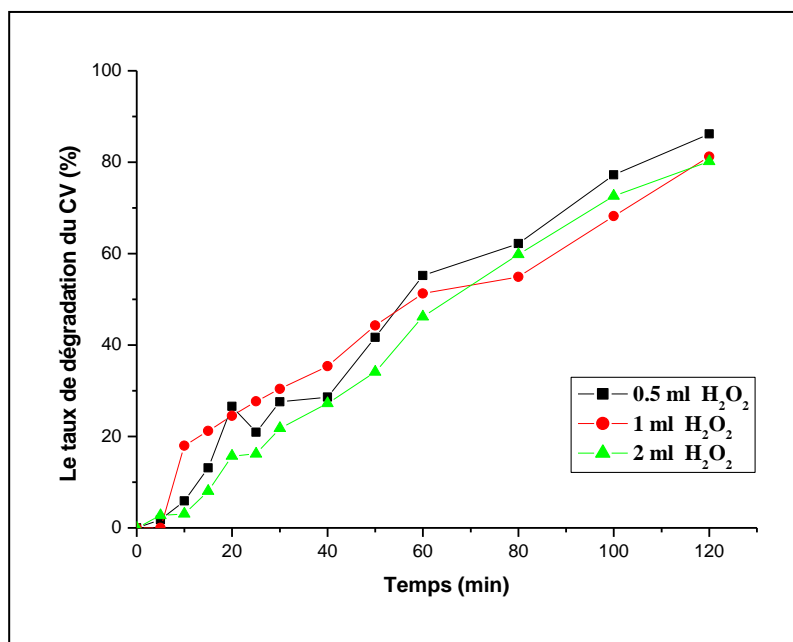


Figure III. 6 : Le taux de dégradation du CV en fonction du temps à différents volumes de H_2O_2

Bien que les trois volumes testés (0,5 ml, 1 ml et 2 ml) montrent une efficacité proche, le volume de 0,5 ml de H_2O_2 permet une dégradation plus efficace et régulière. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une petite quantité de H_2O_2 suffit à produire les radicaux hydroxyles nécessaires à la réaction. Des quantités plus importantes peuvent produire un effet de piégeage de $\cdot\text{OH}$ ou d'auto-décomposition.

III.1.2 Effet de la masse du catalyseur :

Dans le but de déterminer la masse optimale du catalyseur assurant une efficacité maximale de dégradation, une série d'expériences a été effectuée en faisant varier les quantités du catalyseur utilisé. Les résultats correspondants sont illustrés dans la Figure III. 7 qui représente l'évolution du taux de dégradation du Cristal Violet (CV) en fonction du temps.

Conditions opératoires : m (colorant) = 4.5 mg ; $V_{H_2O_2}$ = 0.5 ml à 0.05M ; lampe UV.

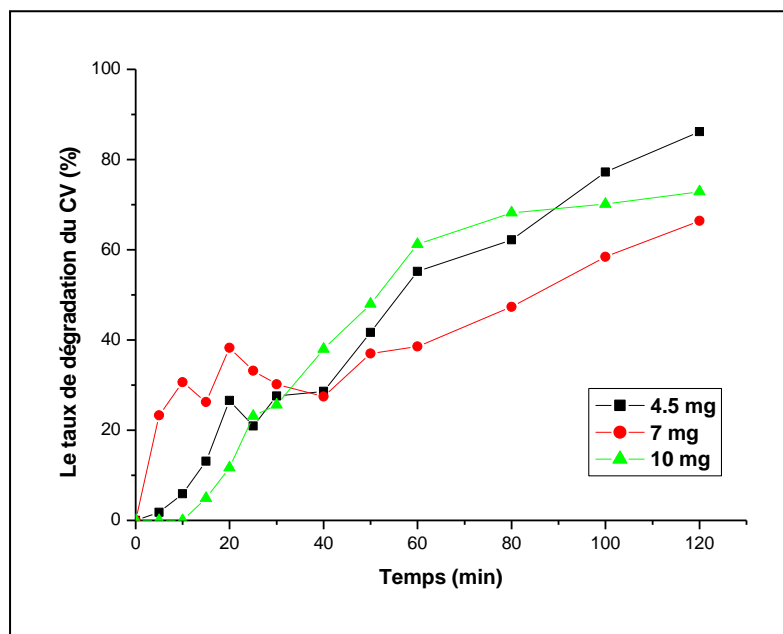


Figure III. 7 : Le taux de dégradation du CV en fonction du temps à différentes quantités du catalyseur.

Les résultats obtenus sont globalement proches pour les différentes masses de catalyseur, avec des courbes présentant une évolution similaire. Cependant, la masse de 4,5 mg se distingue en atteignant le taux de dégradation le plus élevé après 120 minutes.

L'augmentation de la masse à 7 mg ou 10 mg n'apporte pas d'amélioration notable, probablement en raison d'une saturation de la surface active ou d'une turbidité accrue limitant la pénétration de la lumière UV. Ainsi, 4,5 mg apparaît être la masse optimale, offrant la meilleure efficacité de dégradation dans les conditions expérimentales appliquées.

III.1.3. Effet du pH :

Les meilleurs résultats, en termes de quantités de catalyseur et de H_2O_2 , ont été retenus pour étudier l'effet du pH.

Conditions opératoires : 4.5mg colorant+ 4.5mg catalyseur + 0.5ml H_2O_2 (0.05M) +lampeUV

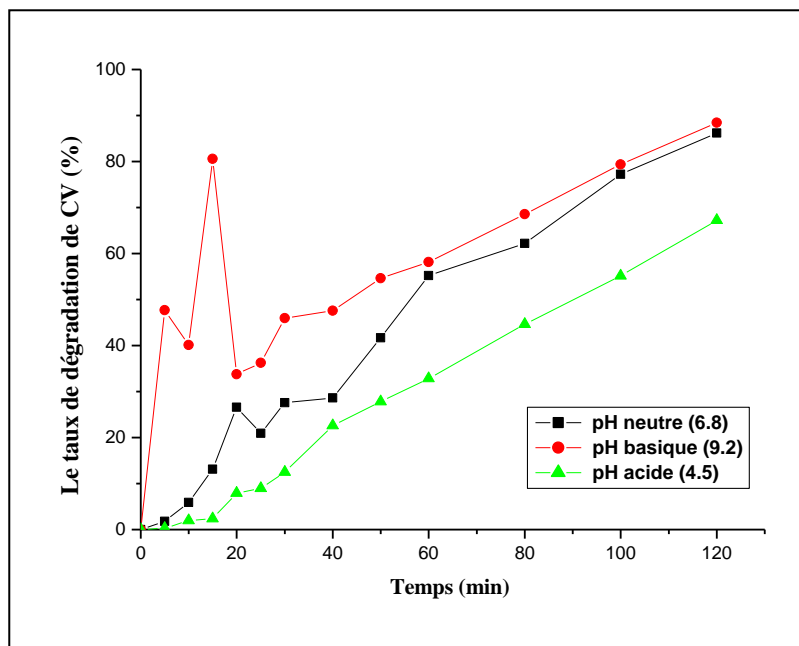


Figure III. 8 : le taux de dégradation du CV en fonction du temps à des pH différents.

La figure III. 8 présente l'évolution du taux de dégradation du cristal violet (CV) en fonction du temps à différents pH (acide, neutre et basique). Nous constatons que le taux de dégradation varie significativement selon le pH du milieu.

En milieu basique (pH = 9,2), la dégradation est instable au début, avec des variations importantes. Par la suite, la courbe se stabilise et la dégradation devient comparable à celle observée en milieu neutre (pH 6,8), avec des valeurs proches vers la fin de l'expérience. En revanche, en milieu acide (pH 4,5), la dégradation est lente et peu efficace. Cette différence de comportement s'explique par le rôle du pH dans la génération des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence de la lampe UV et du catalyseur. En milieu basique, la formation de ces radicaux est favorisée, ce qui accélère la dégradation du colorant.

III.2. Rhodamine B (RhB) :

Les mêmes expériences ont été réalisées avec la Rhodamine B afin d'étudier l'influence de divers paramètres, notamment l'effet de H_2O_2 , la quantité du catalyseur et du pH du milieu réactionnel.

III.2.1. Effet de volume de H_2O_2 :

Pour évaluer l'effet du volume de H_2O_2 sur la dégradation du RhB les mêmes expériences du CV ont été effectuées. Les différents résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.9 représentant la variation du taux de dégradation de la RhB en fonction du temps avec des volumes de H_2O_2 différents.

Conditions opératoires : $m(\text{catalyseur})= 4,5 \text{ mg}$, $[\text{colorant}]= 15 \text{ ppm}$, $[H_2O_2] = 0,05 \text{ M}$.

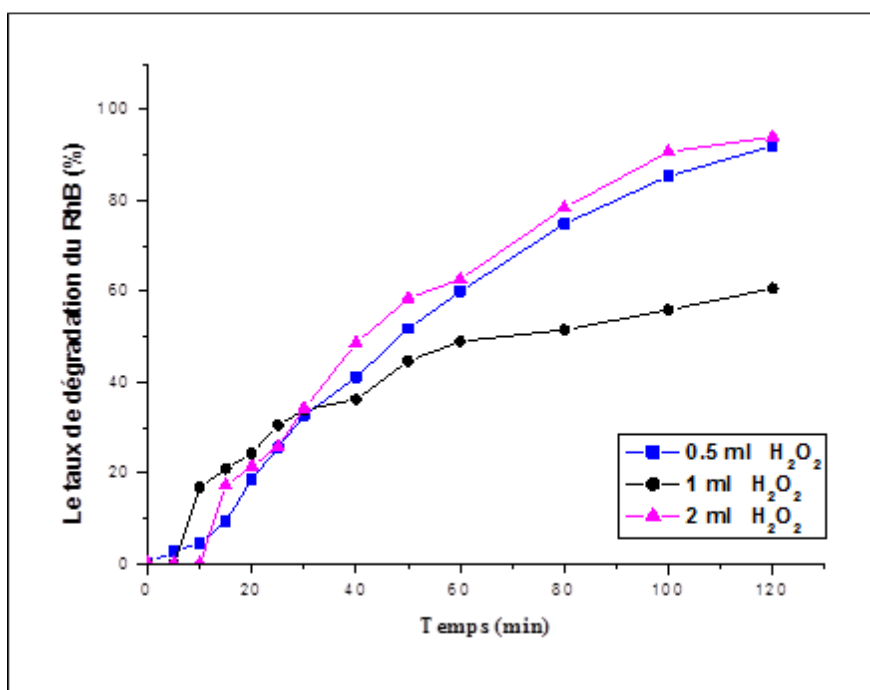


Figure III. 9:Le taux de dégradation du RhB en fonction du temps à différents volume du H_2O_2

Nous constatons que la décoloration de la rhodamine B est remarquable pour le volume 2ml en raison de l'augmentation des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) formés dans le milieu réactionnel avec un taux de dégradation dépassant les 93 %

•Le volume optimal de H_2O_2 choisi est de 2 ml. Cette étape a été réalisée pour éviter l'effet des réactions parallèles provoquées par l'excès de H_2O_2 .

III.2.2. Effet de la masse du catalyseur :

Pour trouver la masse optimale du catalyseur donnant une meilleure efficacité de dégradation, une série d'expériences a été réalisée à différentes masses du catalyseur. Les différents résultats obtenus sont présentés dans la Figure III. 10 qui montre la variation du taux de dégradation de la RhB en fonction du temps.

•Conditions opératoires : [colorant]=15 ppm, $V_{H_2O_2}$ = 2ml à 0,05 M.

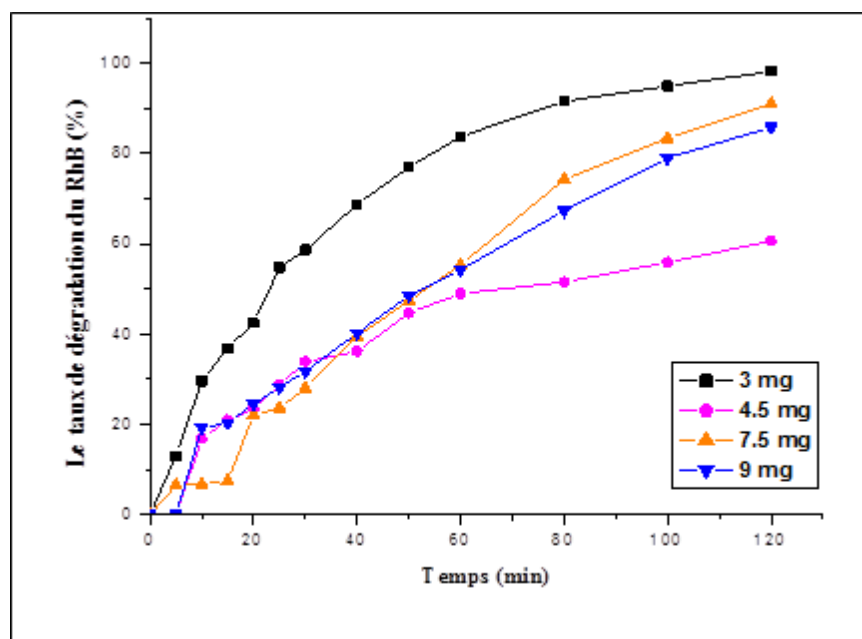


Figure III. 10 : Le taux de dégradation du RhB en fonction du temps à différentes masse du catalyseur.

•D'après la figure, nous constatons que l'augmentation de la masse du catalyseur n'entraîne pas toujours une amélioration du taux de dégradation du RhB, Nous remarquons que 3mg c'est la masse optimale avec un taux de dégradation de presque 100 % au bout de 120 min.

• Cependant, un excès de catalyseur ne semble pas favoriser la dégradation du colorant, comme le montrent les résultats obtenus avec des masses de catalyseur de 4,5 mg et 9 mg. Cela peut s'expliquer par l'apparition de réactions secondaires qui consomment les radicaux libres.

III.2.3. Effet du pH :

•Les différents résultats obtenus sont présentés dans la Figure III. 11, qui représente la variation du taux de dégradation du RhB en fonction du temps pour différentes valeurs de pH.

Conditions opératoires : [colorant]= 15 ppm, $V_{H_2O_2}$ = 2ml à 0,05 M, m(catalyseur) = 3mg.

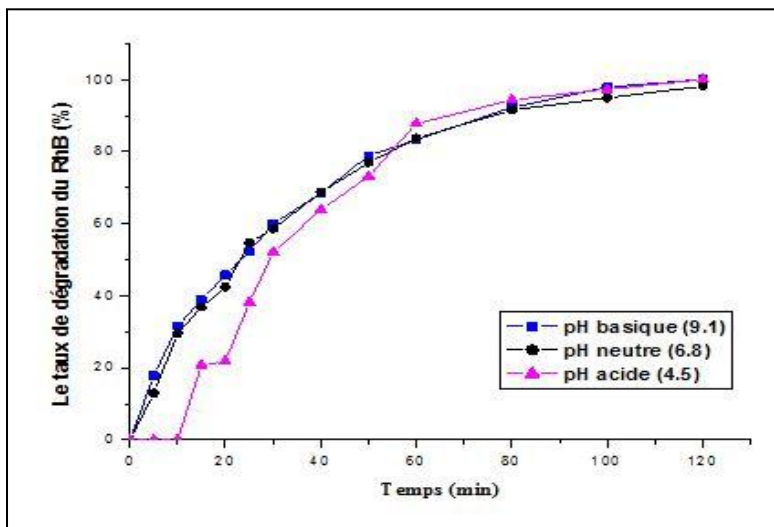


Figure III. 11 : Le taux de dégradation de la RhB en fonction du temps à des différents pH.

On observe que les trois courbes sont presque identiques et que la réaction finit par atteindre un niveau de dégradation très similaire, quel que soit le pH initial. Cela peut s'expliquer par le fait que les conditions globales du système (quantité de catalyseur, concentration de RhB, lumière UV, etc.) sont suffisantes pour permettre une dégradation complète du colorant. Autrement dit, le pH n'a pas un impact significatif sur l'efficacité finale de la dégradation, car après environ 100 minutes, le taux de dégradation dépasse 95 % dans tous les cas. La figure III.12 montre la décoloration totale du RhB après 120 min.

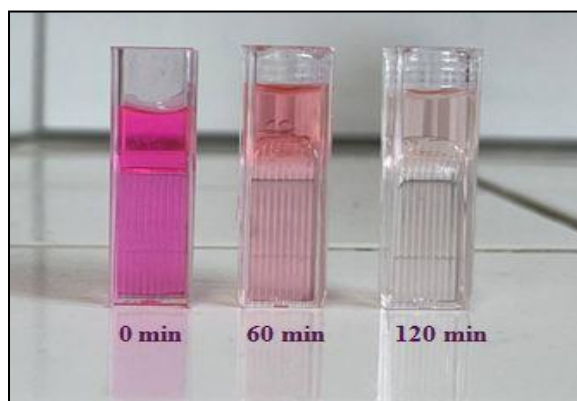


Figure III. 12 : Evolution de la dégradation de RhB au fil du temps.

IV. Discussion :

- Les résultats obtenus à travers les différentes expériences ont mis en évidence que le peroxyde d'hydrogène constitue l'un des paramètres clés du procédé d'oxydation avancée.
- Pour les deux colorants étudiés dans ce travail, la Rhodamine B se dégrade plus facilement que le Cristal Violet (CV), que ce soit sous l'effet de la lampe UV ou dans les conditions générales du procédé.

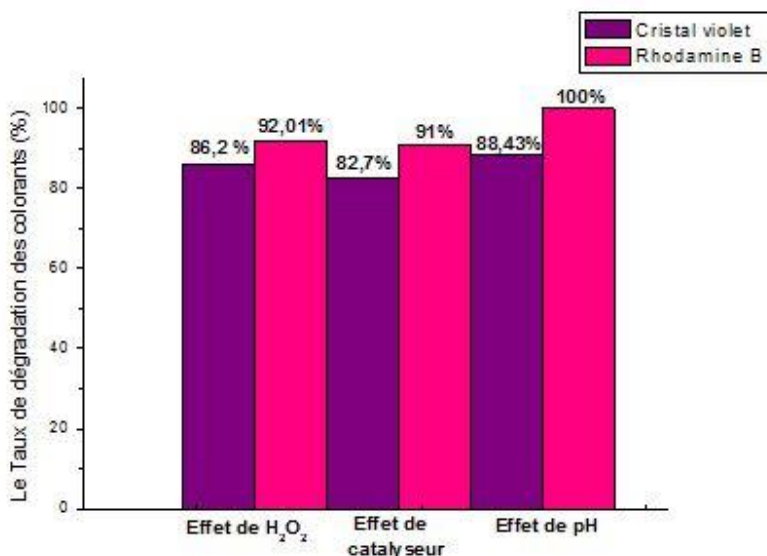


Figure III.13: Comparaison de l'efficacité de la photodégradation des deux colorant CV et RhB.

A partir de la figure III.13, on observe clairement que la Rhodamine B montre un meilleur taux de dégradation dans toutes les conditions testées, elle est donc plus facilement dégradable que le Cristal violet. C'est le colorant le plus efficacement dégradé dans cette étude.

V. Etude de la cinétique :

Pour modéliser la cinétique des réactions photocatalytiques du CV et de la RhB, les deux modèles du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre ont été testés utilisant les résultats correspondants aux meilleurs rendements d'élimination pour chaque colorant.

Pour déterminer les concentrations (C) du colorant à des temps définis, les mesures de l'absorption ont été effectuées pour différentes concentrations du colorant à savoir : 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 12.5 et 15 ppm.

La loi de Beer Lambert s'écrit : $A = \epsilon \cdot l \cdot C$

Où :

A : l'absorption de la solution ;

ϵ : le coefficient d'extinction molaire ;

l : la longueur de la cellule ;

à $t=0$: $A_0 = \epsilon \cdot l \cdot C_0$

Les concentrations C sont déduites à partir du tracé de la courbe $A = f(C)$.

La dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique à la concentration du polluant organique peut être bien décrite par le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood [30]. Ce modèle plus fréquemment cité dans les recherches publiées [31, 32], est l'un des modèles employés pour simplifier le processus de la photocatalyse. Pour les faibles concentrations et pour les faibles constantes d'adsorption, l'équation s'écrit :

$$\ln(C/C_0) = -K_{app} \cdot t ;$$

Où K_{app} représente la constante de vitesse apparente, et C/C_0 : représente la fraction du colorant non-dégradée.

Cependant, l'application du modèle du pseudo-deuxième ordre est appropriée lorsque l'adsorption constitue le facteur limitant dans la réaction photocatalytique ; lorsque le polluant possède une forte affinité pour la surface du catalyseur ou lorsque la capacité d'adsorption du catalyseur a un impact direct sur le taux de décomposition [33]. L'équation utilisée est résumée comme suit:

$$(1/C) - (1/C_0) = K_{app} \cdot t$$

V.1 Cristal Violet

V.1.1 Courbe d'étalonnage.

Le tracé de la courbe $A = f(C)$ présenté dans la figure III. 14 est une droite qui passe par l'origine avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.99045$.

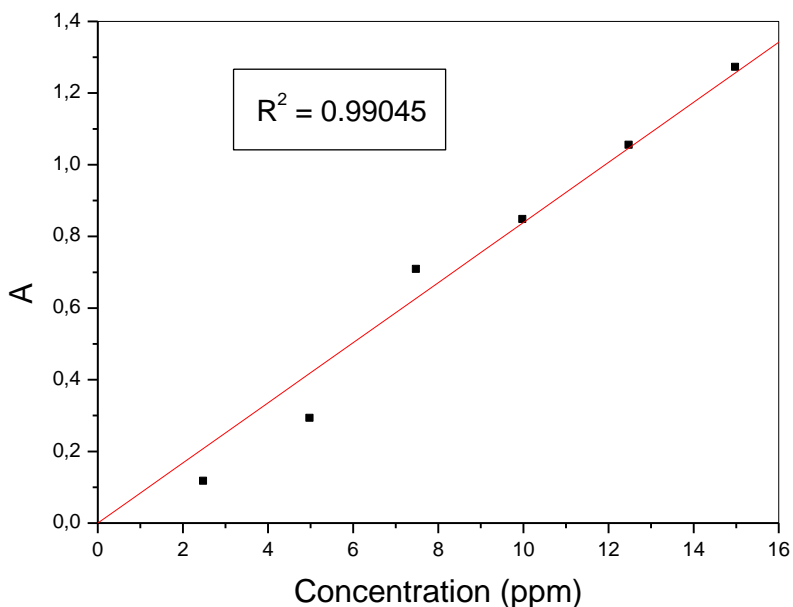


Figure III.14 : Courbe d'étalonnage du Cristal Violet.

V.2.2 Constantes de vitesse :

La figure III.15 présente les tracés de $-\ln(C/C_0) = f(C)$ et $1/C - 1/C_0 = f(C)$ pour le modèle cinétique du pseudo premier et pseudo deuxième ordre, respectivement.

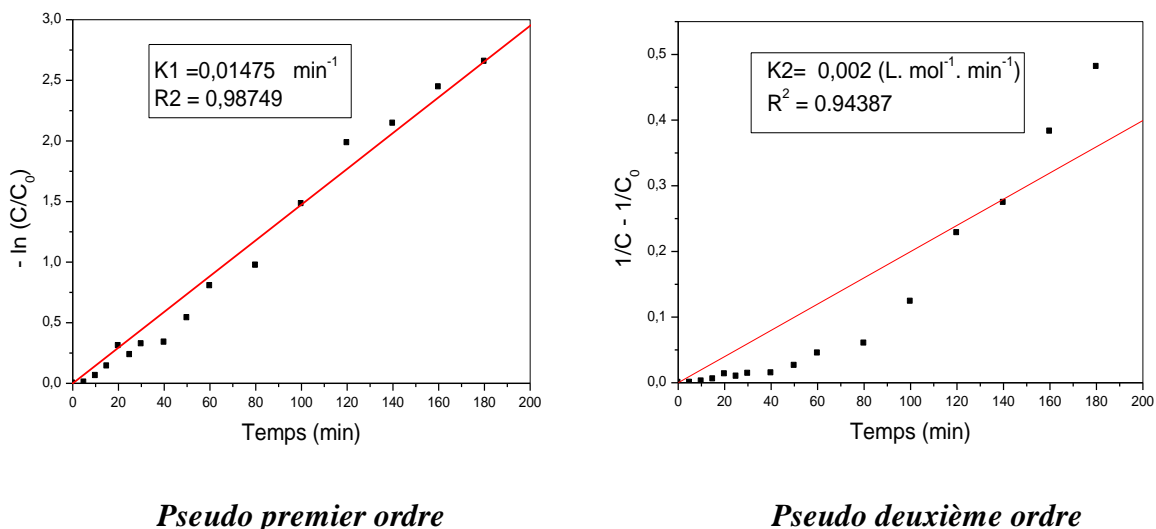


Figure III.15 : Cinétique de dégradation du Cristal Violet

Les résultats montrent une bonne relation linéaire entre $-\ln(C/C_0)$ et le temps t de la réaction. Les deux modèles présentent des coefficients $R^2 = 0,98749$ pour le premier modèle et $R^2 = 0.94387$

pour le deuxième modèle, Cela indique que l'équation du pseudo-premier ordre décrit effectivement la vitesse photocatalytique du colorant cristal violet avec une constante de vitesse $K_1 = 0.01475 \text{ min}^{-1}$.

V.2. Rodhamine B

2.1 Courbe d'étalonnage

Le tracé de la courbe $A = f(C)$ présenté dans la figure III.16 est une droite qui passe par l'origine avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.98347$.

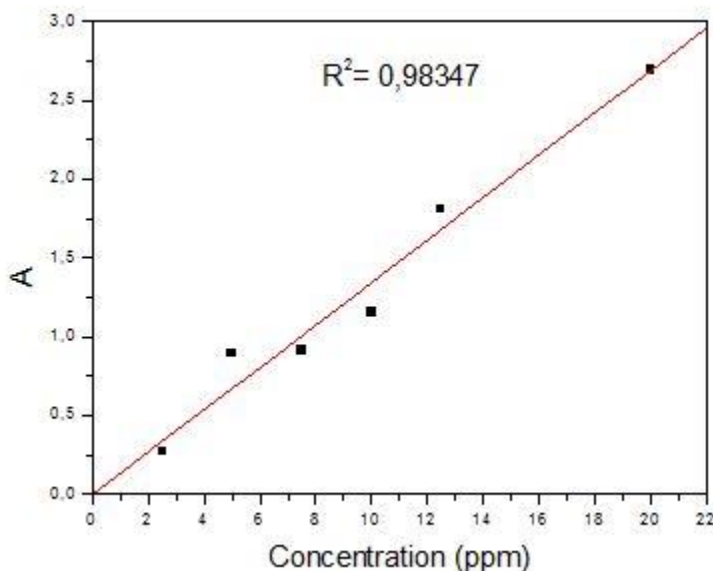
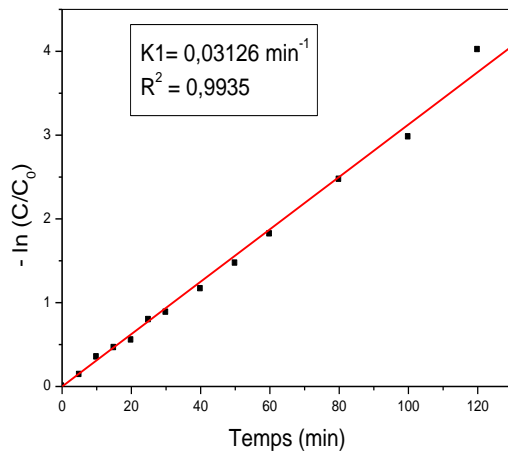


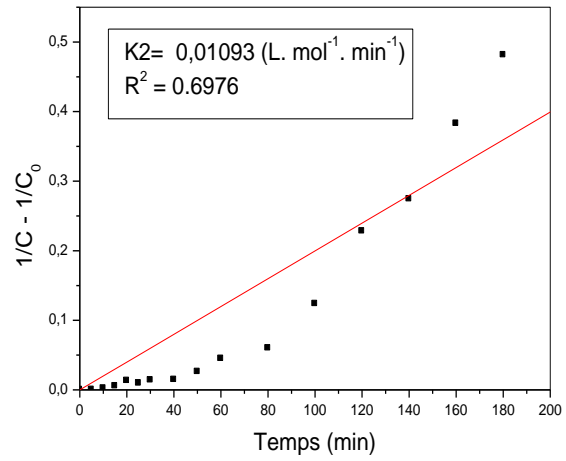
Figure III.16 : Courbe d'étalonnage de la RhB.

V.2.2 Constantes de vitesse :

La figure III.17 présente les tracés de $-\ln(C/C_0) = f(C)$ et $1/C - 1/C_0 = f(C)$ pour le modèle cinétique du pseudo premier et pseudo deuxième ordre, respectivement avec le colorant RhB. Les résultats montrent une bonne linéarité entre $-\ln(C/C_0)$ et le temps t de la réaction. En comparant les deux modèles avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9935$ pour le premier modèle et un $R^2 = 0.6976$ pour le deuxième modèle, on peut bien voir que l'équation qui décrit mieux la vitesse photocatalytique du colorant RhB est l'équation du pseudo-premier ordre avec une constant de vitesse $K_1 = 0.03126 \text{ min}^{-1}$.



Pseudo premier ordre



Pseudo deuxième ordre

Figure III.17 : Cinétique de dégradation de la RhB.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la lutte contre la pollution des eaux usées, en explorant l'efficacité du procédé d'oxydation avancée (POA).

Dans notre travail, nous avons utilisé un complexe tétranucléaire de nickel de formule $(\text{MeOH})\text{Ni}(\text{OMe})(\text{ovan})_4$ comme catalyseur pour la photodégradation de deux colorants organiques : le cristal violet (CV) et la rhodamine B (RhB). Ce complexe a été caractérisé à l'aide de différentes techniques analytiques telles que la spectroscopie FT-IR, UV-Vis, l'analyse ATG et la diffraction des rayons X (DRX), permettant de confirmer sa structure.

Des expériences ont été menées en faisant varier les concentrations de H_2O_2 , du catalyseur, ainsi que la présence d'une lampe UV dans le but de déterminer les conditions optimales pour chaque colorant. L'étude a également porté sur l'influence de différents paramètres (quantité de H_2O_2 , catalyseur et l'effet de pH) sur l'efficacité du processus de dégradation.

Les résultats ont montré que la lampe UV joue un rôle essentiel dans la photodégradation des colorants. Sous une irradiation à 254 nm, une dégradation quasi-totale a été observée pour la Rhodamine B, atteignant 100 % après 120 minutes, tandis que le colorant CV a été dégradé à 88,43 % sur la même durée.

En conclusion, le complexe polynucléaire de nickel s'est révélé être un catalyseur efficace pour la dégradation des colorants organiques en solution aqueuse, notamment en présence de H_2O_2 et sous irradiation UV. Ce type de catalyseur représente donc une alternative prometteuse pour les procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

Afin d'approfondir cette voie de recherche, plusieurs aspects pourraient être envisagés dans de futurs travaux. L'étude de l'effet de la température sur la dégradation des colorants permettrait d'optimiser encore davantage les conditions opératoires. De même, la possibilité de récupérer et de réutiliser le catalyseur, grâce à sa forme insoluble, offrirait une perspective intéressante en matière de durabilité et de rentabilité. Il serait également pertinent d'élargir l'application du complexe à d'autres colorants organiques, afin d'évaluer sa performance sur un éventail plus large de polluants. Enfin, le remplacement de la lampe UV par la lumière solaire constituerait une alternative écologique prometteuse, en rendant le procédé plus accessible et respectueux de l'environnement.

REFERENCES

REFERENCES :

1. Olivier, A., *Chimie et pollutions des eaux souterraines* 2015: Lavoisier.
2. Zhao, S., et al., *Synthesis, structure and photocatalytic properties of an unusual tetranuclear copper (II) coordination polymer*. Inorganic Chemistry Communications, 2016. **73**: p. 134-137.
3. Wang, C., et al., *Synthesis and Structure of Semirigid Tetracarboxylate Copper(II) Porous Coordination Polymers and Their Versatile High-Efficiency Catalytic Dye Degradation in Neutral Aqueous Solution*. Crystal Growth & Design, 2016. **16**(4): p. 2277-2288.
4. Jain, A., V. Gupta, and A. Bhatnagar, *Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes*. Journal of hazardous materials, 2003. **101**(1): p. 31-42.
5. Kadirvelu, K., et al., *Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions*. Bioresource technology, 2003. **87**(1): p. 129-132.
6. Rafiq, A., et al., *Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021. **97**: p. 111-128.
7. de Campos Ventura-Camargo, B. and M.A. Marin-Morales, *Azo dyes: characterization and toxicity-a review*. Textiles and Light Industrial Science and Technology, 2013. **2**(2): p. 85-103.
8. Farrokhi, M., et al., *Application of ZnO-Fe₃O₄ nanocomposite on the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetics and equilibrium studies*. Water, Air, & Soil Pollution, 2014. **225**: p. 1-12.
9. Mansour, H.B., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau, 2011. **24**(3): p. 209-238.
10. Hadj Salah, N. (2012). Étude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat en chimie, Université de Grenoble & Université Mentouri de Constantine
11. Sun, L.-M. and F. Meunier, *Adsorption - Aspects théoriques*. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, 2003.
12. LANSARI, I., *Élimination des colorants textiles par des sorbants naturels*, THÈSE DOCTORAT (2021) univ de Tlemcen
13. Tizaoui, K., *Élimination des métaux lourds par une argile Marneuse: Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains* CET de Saf-Saf. 2019, Thèse de Doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.
14. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau, 2009. **22**(4): p. 535-564.
15. Babuponnusami, A. and K. Muthukumar, *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 557-572.
16. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 2009. **22**(4): p. 535-564.

REFERENCES

- Xie, W., et al., *Degradation of m-xylene solution using ultrasonic irradiation*. Ultrasonics Sonochemistry, 2011. **18**(5): p. 1077-1081.
- Volatron, F. and P. Chaquin, *Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition (I)*. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2018.
- Xuelu, M., L. Meng, and L. Ming, *Trinuclear Transition Metal Complexes in Catalytic Reactions*. Acta Chimica Sinica, 2023. **81**(1): p. 84.
- Lamouchi, M., *Matériaux moléculaires à propriétés optique et magnétique à base de complexes métalliques polynucléaires: Thiocalixarènes/métaux de transition*, 2012, Université Claude Bernard-Lyon I.
- Fellah, F.Z.C., et al., *Di- and Triheteronuclear Cu–Gd and Cu–Gd–Cu Complexes with Dissymmetric Double Bridge*. Inorganic chemistry, 2008. **47**(14): p. 6444-6451.
- Beaume, L., *Synthèse et étude de complexes di- et tri-nucléaires du fer inspirés du site actif des hydrogénases [FeFe]*, 2015, Université de Bretagne occidentale-Brest.
- Guettas, D., *Elaboration de complexes d'ions 4f à partir de ligands β-dicéto: étude des propriétés de molécule-aimant et de luminescence*, 2017, Université de Lyon.
- Diz, E.L., *Complexes di-, tri- et tétranucléaires de ruthénium contenant des ligands phosphorés stériquement encombrants pour l'hydroformylation catalytique d'oléfines*, 2003, éditeur non identifié.
- Costes, J.-P., et al., *Magnetic ordering of NiII4 Cubane complexes through hydrogen bonds*. Comptes Rendus Chimie, 2012. **15**(10): p. 849-855.
- Servant, L., G. Le Bourdon, and T. Buffeteau, *Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre*. Photoniques, 2011(53): p. 68-73.
- Rocha, F.S., et al., *Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018. **96**(12): p. 2512-2517.
- Prime, R.B., et al., *Thermogravimetric analysis (TGA)*. Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications, 2009: p. 241-317.
- Saadatkhan, N., et al., *Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020. **98**(1): p. 34-43.
- Atitar, M.F., et al., *Photocatalytic degradation of the herbicide imazapyr: do the initial degradation rates correlate with the adsorption kinetics and isotherms?* Catalysis Science & Technology, 2018. **8**(4): p. 985-995.
- Mardani, H.R., A. Esmaeili, and A. Malekzadeh, *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, 2018. **44**(10): p. 6183-6195.
- Li, S., et al., *Syntheses, structures, magnetism and photocatalytic degradation of methylene blue dye of two copper complexes based on a semirigid tricarboxylate ligand*. Journal of Molecular Structure, 2024. **1312**: p. 138675.
- Rytwo, G. and A.L. Zelkind, *Evaluation of kinetic pseudo-order in the photocatalytic degradation of ofloxacin*. Catalysts, 2021. **12**(1): p. 24.

Résumé

La dégradation photocatalytique des colorants organiques sous irradiation UV s'est imposée comme une méthode efficace et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées. Ce travail porte sur l'évaluation de l'activité catalytique d'un complexe tétranucléaire de nickel (II) de formule $[(\text{MeOH})\text{Ni}(\text{OMe})(\text{ovan})]_4$, caractérisé par des techniques physico-chimiques telles que la spectroscopie FT-IR, UV-Visible, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la diffraction des rayons X (DRX). L'étude expérimentale a été menée sur deux colorants organiques : la Rhodamine B (RhB) et le Cristal Violet (CV), en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et sous une lampe UV (254 nm). Les paramètres influents tels que le volume de H_2O_2 , la masse du catalyseur et le pH du milieu ont été optimisés. Les résultats ont montré une dégradation quasi totale (100 %) de la RhB et un taux de 88,43 % pour le CV après 120 minutes de traitement. Ces résultats confirment l'efficacité du complexe de nickel dans la photo-dégradation des polluants organiques, faisant de cette approche une alternative prometteuse dans le domaine du traitement des eaux usées.

Mots clés : Complexe polynucléaire, Nickel (II), Photocatalyse, Dégradation, Rhodamine B, Cristal Violet, H_2O_2 , UV.

Abstract

Photocatalytic degradation of organic dyes under UV irradiation has proven to be an effective and environmentally friendly method for wastewater treatment. This work focuses on evaluating the catalytic activity of a tetranuclear nickel (II) complex with the formula $[(\text{MeOH})\text{Ni}(\text{OMe})(\text{ovan})]_4$, characterized by physico-chemical techniques such as FT-IR, UV-Visible spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray diffraction (XRD). The experimental study was conducted on two organic dyes: Rhodamine B (RhB) and Crystal Violet (CV), in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) and under a UV lamp (254 nm, 25 W). Parameters such as the volume of H_2O_2 , the catalyst mass, and the pH of the medium were optimized. Results showed nearly complete degradation (100%) of RhB and a degradation rate of 88.43% for CV after 120 minutes of treatment. These results confirm the efficiency of the nickel complex in the photodegradation of organic pollutants, making this approach a promising alternative for wastewater treatment.

Keywords: Polynuclear complex, Nickel (II), Photocatalysis, Degradation, Rhodamine B, Crystal Violet, H_2O_2 , UV.

ملخص :

أثبت التحلل الضوئي للصبغات العضوية تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية فعاليته كطريقة فعالة وصديقة للبيئة لمعالجة مياه الصرف الصحي. تتناول هذه الدراسة تقييم النشاط التحفيزي لمركب رباعي النيكل (II) ذي الصيغة $[(\text{MeOH})\text{Ni}(\text{OMe})(\text{ovan})]_4$ ، والذي تمت دراسته باستخدام تقنيات فيزيائية كيميائية مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، والأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Visible)، والتحليل الحراري الوزني (ATG)، والحيود بالأشعة السينية (DRX). أجريت الدراسة التجريبية على صبغتين عضويتين: الرودامين B (RhB) والكريستال البنفسجي (CV)، في وجود بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) تحت مصباح UV (254 نانومتر). تم تحسين العوامل المؤثرة مثل حجم H_2O_2 وكتلة المحفز ودرجة الحموضة في الوسط. أظهرت النتائج تحلاً شبه كامل (100%) لـ RhB ومعدل تحلل بلغ 88.43% لـ CV بعد 120 دقيقة من المعالجة. تؤكد هذه النتائج فعالية مركب النيكل في التحلل الضوئي للملوثات العضوية، مما يجعل هذه الطريقة بديلاً واعدًا في مجال معالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: مركب متعدد النوى، نيكل (II)، التحفيز الضوئي، التحلل، رودامين B، كريستال فيوليت، H_2O_2 ، الأشعة فوق البنفسجية.