

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE PROCEDES DES MATERIAUX

Intitulé du mémoire

Préparation de photocatalyseur ZnO supporté sur alumine et leur application dans la photodégradation du colorant Rhodamine 6G

Présenté par :

TOUATI Billel

Encadré par :

Pr. BOUCHENAFSA-SAIB Naima

Co-Encadré par :

AIT BEN HAMMOU Nabil

Année universitaire 2019/2020

ملخص

يمكن أن يكون نشاط التحفيز الضوئي لجسيمات أكسيد الزنك النانومترية مرتفعًا وممتدًا في النطاق المرئي من خلال إضافة محفزات واستخدام الدعامات. في هذا العمل ، قمنا بتحضير ZnO ، ZnO المحفز مع Co بطريقة الترسيب و ZnO المدعم على γ -Al₂O₃ بطريقة التشريب. تم تقييم الفعالية الضوئية للمحفزات المحضرة بواسطة حركية التحلل التحفيزي الضوئي لـ Rhodamine 6G ، مما أعطى نتيجة على أن التحلل الضوئي للمحلول الملون في الضوء المرئي في وجود Co-ZnO و ZnO / γ -Al₂O₃ يكون أكثر تقدمًا عند مقارنته مع ZnO غير محفز وغير مدعوم. ترجع الزيادة في نشاط التحفيز الضوئي بشكل أساسي إلى الانزياح الأحمر (الطول الموجي الأطول) لطيف الامتصاص (DRS) بسبب المحفزات وترسب ZnO على الدعامة. أظهر تحليل XRD للمحفزات الضوئية تكوين مراحل هيكليّة wurtzite لجسيمات نانوية ZnO نقية ، ZnO محفز و ZnO المدعوم.

RESUME

L'activité photocatalytique des nanoparticules d'oxyde de zinc peut être élevée et étendue dans la gamme visible par le biais du dopage et l'utilisation des supports. Dans le présent travail, on a synthétisé le ZnO pure, ZnO dopé au Co par la méthode de précipitation et ZnO supporté sur γ -Al₂O₃ par la méthode d'imprégnation. La photoactivité des catalyseurs préparés a été évaluée par la cinétique de dégradation photocatalytique du Rhodamine 6G, montre que la photo-dégradation du colorant dans la lumière visible en présence de Co-ZnO et ZnO / γ -Al₂O₃ est plus avancée en comparaison avec le ZnO non dopé et non supporté [18]. L'augmentation de l'activité photocatalytique est principalement attribuée au décalage vers le rouge (longueur d'onde plus grande) du spectre d'absorption (DRS) dû au dopage et à la dispersion du ZnO sur le support. Une analyse au DRX des photocatalyseurs a montré la formation des phases de structure wurtzite des nanoparticules de ZnO pures, ZnO dopé et ZnO supporté.

ABSTRACT

The photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles can be high and extended in the visible range through doping and the use of supports. In the present work, we synthesized pure ZnO, ZnO doped with Co by the precipitation method and ZnO supports on γ -Al₂O₃ by the impregnation method. The photoactivity of the catalysts prepared was evaluated by the kinetics of photocatalytic degradation of Rhodamine 6G, shows that the photo-degradation of the dye in visible light in the presence of Co-ZnO and ZnO / γ -Al₂O₃ is more advanced when compared with ZnO not doped and not supported [18]. The increase in photocatalytic activity is mainly attributed to the redshift (longer wavelength) of the absorption spectrum (DRS) due to the doping and dispersion of ZnO on the support. XRD analysis of the photocatalysts showed the formation of wurtzite structural phases of pure ZnO nanoparticles, doped ZnO and supported ZnO

DEDICACES

Je dédie ce travail à;

Mes parents qui m'ont soutenu et encouragé durant ces longues années d'études.

A mes frères, ceux qui ont partagés avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail .ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

A tous ceux que j'aime

Merci !

REMERCIEMENT

Par ce présent travail, je voulais témoigner mes reconnaissances et mon profond respect à ma promotrice professeur BOUCHENAFSA-SAIB Naima, pour m'avoir confié ce travail, pour sa disponibilité et ses encouragements qui m'ont aidé à réaliser ce projet.

Je tiens à remercier vivement mon Co-promoteur monsieur AIT BENHAMOU Nabil pour sa disponibilité et ses conseils, qui ont enrichi mon travail.

Mes vifs et sincères remerciements sont adressés à messieurs les membres du jury.

Sans oublier de faire preuve de reconnaissance pour :

L'équipe de laboratoire de génie chimique de l'université Saad Dahleb Blida

Au personnel et agents de service

Pour leur aide précieuse et leur patience

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	4
<u>Chapitre I:</u> Les colorants synthétiques, leur effet sur l'environnement et méthodes de traitement	5
Introduction	6
I.1. Les colorants	6
I.1.1. Classification des colorants	6
I.1.1.1. Classification chimique	6
I.1.1.2. Classification tinctoriale	7
I.2. L'effet des colorants synthétiques sur la santé et l'environnement	7
I.2.2. Toxicité	8
I.3. Nécessité de traitement des effluents textiles	9
I.3.1. Le danger des rejets textiles	9
I.3.1.1. Les dangers évidents	9
I.3.1.2. Les dangers à long terme	9
I.3.2. Les méthodes de traitement des colorants	9
<u>Chapitre II :</u> Les procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse hétérogène et les semi-conducteurs	11
II.1. Les procédés d'oxydations avancées	12
II.1.1. Radicaux hydroxyles	13
II.1.1.1. Description et réactivité des radicaux hydroxyles	13
II.1.2. Les principaux procédés d'oxydation avancée	14
II.2. Photocatalyse hétérogène	15

II.2.1.Principe de la photo catalyse hétérogène	15
II.2.2.Paramètres influençant la photo catalyse hétérogène	16
II.2.3.Avantages et inconvénients de la photo catalyse hétérogène	17
II.2.4. Application de la photocatalyse hétérogène	17
II.2.5. Les semi-conducteurs	17
II.2.5.1.Dopage de semi-conducteurs	18
II.2.5.1.1.Dopage de type n	18
II.2.5.1.2.Dopage de type p	18
II.2.5.2.Dépôt de semi-conducteurs	18
II.2.5.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	19
II.2.5.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	19
II.3. Les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur ZnO	20
II.3.1.Les semi-conducteurs actifs en photo catalyse	20
II.3.2.Propriétés cristallographiques du ZnO	21
II.3.2.1.La phase Würtzite du ZnO	21
II.3.3.Propriétés optiques de ZnO	22
PARTIE EXPERIMENTALE	23
<u>Chapitre III:</u> Préparation, caractérisation et application catalytique	24
III.1.Matériels et méthodes de synthèse	25
III.1.1.Produits et réactifs chimique utilises	25
III.1.2.Dispositifs expérimentaux	25
III.1.3. Préparation de catalyseur	25
III.1.3.1.Préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc	25
III.1.3.2.Dopage des nanoparticules d'oxyde de zinc par cobalt (Co-ZnO)	26

III.1.3.3.Dépôt des nanoparticules d'oxyde de zinc sur l'alumine ($\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	26
III.2.Technique de caractérisation	27
III.2.1.La spectroscopie UV-visible	27
III.2.2.Spectroscopie UV visible en réflexion diffuse	27
III.2.3.Diffraction des rayons X(DRX)	28
III.2.4.La microscopie électronique en transmission (MET)	30
III.2.5. La microscopie électronique à balayage (MEB)	30
III.3.Evaluation de l'activité photocatalytique	31
III.3.1.Photo-réacteurs et sources d'irradiation	31
III.3.1.1. Domaines d'irradiation UV-365	32
III.3.2.Méthodes d'analyse / Méthodes de quantification	33
III.3.3.Mise en œuvre des réactions photo-catalytiques	34
III.3.3.1.Test de photolyse sur Rhodamine 6G	34
III.3.3.2.Test d'adsorption sur Rhodamine 6G	34
III.3.3.3.Test de photo catalyse	35
III.3.4.Etude de la cinétique de dégradation photo catalytique	35
<u>Chapitre IV:</u> Résultats et discussion	36
IV.1. Test préliminaire	37
IV.1.1.Détermination de la courbe d'étalonnage	37
IV.1.2.Courbe d'étalonnage	37
IV.1.3.Test d'adsorption	38
IV.1.4.Activité photocatalytique	38
IV.1.4.1.L'activité photocatalytique de ZnO	38
IV.1.4.2. l'activité photocatalytique de Co-ZnO	39

IV.1.4.3. l'activité photocatalytique de ZnO / γ -Al ₂ O ₃	40
IV.2.Caractérisation	41
IV.2.1.Analyse réflectance-diffuse DRS	41
IV.2.2.Analyse DRX	42
CONCLUSION	44

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Différents procédés d'oxydations avancées	12
Figure 2.2 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur :(a) génération de pair électron trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et(e) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement	16
Figure 2.3. : Semi-conducteur a : de type n , et b : de type p	18
Figure 2.4. Techniques de dépôts des échantillons de ZnO.	19
Figure 2.5: Différentes structures de l'oxyde de zinc : a) structure rocksalt, b) structure zinc blende et c) structure wurtzite.	21
Figure 2.6. Structure cristalline de l'oxyde de zinc.	22
Figure 3. 1. Image TEM (a) et HR-TEM (b) de Co-ZnO	30
Figure .3.2. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés à différents temps de croissance : vue de dessus (2h (a), 3h (b) et 4h (c)), et vue de section transversale (2h (d), 3h (e) et 4h(f))	31
Figure 3.3 : Montage du photo-réacteur	32
Figure 4.1 : Spectre UV-Visible de la Rhodamine 6G	37
Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G PH=6.84 (pH solution)	38
Figure 4 3 : Cinétique de dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO	39
Figure 4.4 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de Co-ZnO	40
Figure 4.5 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de ZnO / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	41
Figure 4.6: Spectres Réflexion-diffuse de ZnO et ZnO dopé au Co	42
Figure 4.7: spectres de diffraction X des nanoparticules de ZnO et ZnO dopé au cobalt	43
Figure 4.8 : spectres de diffraction X des nanoparticules de ZnO et ZnO/ Al_2O_3	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin	8
Tableau 2.1. Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux	13
Tableau 2.2: Les principales réactions d'oxydations des composés organiques par les radicaux $\text{OH}^\bullet$	14
Tableau 2.3 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO	22
Tableau 3.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés	25

INTRODUCTION GENERALE

Notre planète est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité : l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ $14 \cdot 10^{17} \text{ m}^3$, dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,8%) ; on estime que la terre en contient environ $39 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère [1]. Au niveau mondial, les consommations d'eau ont augmenté ces trente-cinq dernières années à un rythme annuel de 4 à 8% par an. Selon la Banque mondiale, 69% des 3240 km^3 d'eau douce prélevés chaque année sont utilisés par l'agriculture, 23% par l'industrie et 8% par les usages domestiques [2].

L'industrie textile est parmi les activités humaines les plus polluantes qui est une très grande consommatrice d'eau et qui génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Ces derniers sont de plus en plus de synthèse. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [3].

Les usines de teinture des textiles produisent des eaux usées contenant des colorants synthétiques et naturels, un épaississant de gomme (guar) et divers agents mouillants, des tampons de pH et des retardateurs de teinture ou des accélérateurs. Après traitement avec des floculants et des agents de décantation à base de polymères, les paramètres de surveillance typiques incluent la DBO, la DCO, la couleur (ADMI), le sulfure, l'huile et la graisse, le phénol, le TSS et les métaux lourds (chrome, zinc, plomb, cuivre).

À l'échelle mondiale, le traitement des eaux usées constitue le premier enjeu de santé publique : plus de 4 000 enfants de moins de 5 ans meurent chaque jour de diarrhées liées à l'absence de traitement des eaux et au manque d'hygiène induit [wikipedia].

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 20 dernières années parmi lesquels les procédés d'Oxydation Avancée (POA), très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes, qui sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Le but est la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques.

Toutes les POA sont fondées sur le même principe de base, produire des radicaux hydroxyles OH° ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) très oxydantes, hautement actives capables de réagir rapidement sur la plupart des composés organiques. Elles peuvent être subdivisées en trois groupes [4]:

- Oxydation chimique en phase homogène, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{F}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$;
- Photo-catalytiques en phase homogène, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{F}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;
- Photo-catalytiques en phase hétérogène, ZnO/UV ;

Dans ces procédés, l’ozone et le peroxyde d’hydrogène seuls ou combinés sont les réactifs oxydants les plus utilisés. A l’obscurité ou sous un rayonnement UV ou Visible, ces composés engendrent in-situ, la formation des entités très réactives dotées d’un pouvoir oxydant élevé. L’oxygène « oxydant mou », mais qui par son abondance dans la nature est également capable de conduire à la formation des radicaux OH° et ce dans des conditions bien particulières.

D’après Plusieurs études, il apparaît que l’oxyde de zinc et surtout l’oxyde de titane sont les semi-conducteurs les plus étudiés dans les applications en photocatalyse. Le ZnO a fait l’objet d’intérêt dès les années 70. Ce matériau a des propriétés fondamentales attractives, tels que, une large bande de gap, non toxique et son faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source [2].

ZnO est un semi-conducteur ayant un gap de 3,3 eV, une énergie de liaison d’excitation élevée (60 MeV), abondant dans la nature et dans l’environnement. Ces caractéristiques rendent cette matière intéressante pour de nombreuses applications, telles que des cellules solaires, des revêtements optiques, des catalyseurs à base de photo [5]. ZnO peut absorber la lumière UV de longueur d’onde égale ou inférieure à 385 nm. Cependant, pour une meilleure efficacité photo-catalytique, il est souhaitable que les catalyseurs photographiques tels que ZnO doivent absorber non seulement les UV mais aussi de la lumière visible en raison du fait que la lumière visible représente 45% de l’énergie du rayonnement solaire tandis que la lumière UV moins de 10%. Afin d’absorber la lumière visible, l’écart de la bande de ZnO doit être rétrécie ou divisée en plusieurs sous-espaces, qui peuvent être obtenus en mettant en œuvre des ions de métaux de transition, ou par dopage [5]. Parmi eux le Cobalt (Co) est le préféré parce que le rayon ionique du cobalt ($0.58\text{\AA}$) s’accorde avec le zinc ($0.60\text{\AA}$) et, aussi, parce qu’il a pour résultat le décalage vers le rouge, dans le spectre d’absorption de ZnO. La variété des structures nanométriques d’oxyde de zinc signifie que

ZnO peut être classé parmi les nouveaux matériaux avec des applications potentielles dans de nombreux domaines de la nanotechnologie.

Dans notre étude, on va préparer le catalyseur ZnO avec trois méthodes :

- précipitation de ZnO
- dopage de Co-ZnO
- support d'alumine ZnO / γ -Al₂O₃

On a montré que la performance photo-catalytique des échantillons qui a été évaluée en fonction de la cinétique de dégradation du colorant Rhodamine 6G dans la lumière visible en présence de Co-ZnO(WZ) est plus avancée en comparaison avec ZnO (WZ). (Selon la littérature) Ainsi que le ZnO à une faible quantité supporte sur l'alumine à donne des résultats comparable à celui de ZnO à quantité normale non supporte

On a répartie notre travail en deux parties comprenant chacune deux chapitres.

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique. **En premier lieu** on présentera brièvement les colorants de synthèse, leur effet sur l'environnement et les méthodes de traitement. Dans **le deuxième chapitre** on parlera des POA, de la photocatalyse et des semi-conducteurs par oxyde de zinc étant le catalyseur utilisé dans notre étude.

La deuxième partie est destinée aux méthodes expérimentales et aux résultats et discussions. Dans **le troisième chapitre** on présentera les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, les catalyseurs et les réacteurs photocatalytiques utilisés. Et dans **le quatrième chapitre** on terminera notre travail par une discussion des résultats obtenus

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES COLORANTS
SYNTHETIQUES, LEURS EFFET SUR
L'ENVIRONNEMENT ET METHODES
DE TRAITEMENT

Introduction

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne [6]. La production mondiale est estimée à 800 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes du procédé [3]. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérogènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Dans ce chapitre nous avons d'abord rappelé différentes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. Puis aborder les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordé dans cette partie [6].

I.1. Les colorants

Il existe deux grandes familles de colorants, les naturels n'excédant pas la dizaine et les synthétique.

I.1.1. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.1.1.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

- * Les colorants azoïques qui représentent plus de 50 % de la production mondiale.
- * Les colorants anthraquinoniques, les plus utilisées après les colorants azoïques. Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles.
- * Les colorants indigoïdes qui sont également appelés «pigments de cuve». Ce sont des dérivés de l'indigo.
- * Les colorants Xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine.
- * Les colorants phtalocyanines qui sont formés à partir de quatre groupements phtalimides et d'un atome de métal. Ils se trouvent dans les couleurs turquoise et vert vif. Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre [6.7].

I.1.1.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [6].

*Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [6].

*Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [6].

I.2. L'effet des colorants synthétiques sur la santé et l'environnement

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [8].

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule.

I.2.1.Toxicité

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur une substance ou sur les conditions externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites. Selon la dose on distingue trois formes de toxicité :

- * La toxicité aigüe : absorption d'une dose unique et massive dont le risque est à court terme et cause des troubles importants.
- * La toxicité subaigüe : absorption d'une faible dose avec un risque à court terme, son effet est néfaste.
- * La toxicité chronique : administration répétée de petites doses dont le risque est à long terme causant des troubles banaux (intoxication lente, maladies).

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau 1.1 présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [8].

Tableau 1.1 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin [7].

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Super toxique
De 5 à 50 mg/kg	Extrêmement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Très toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Modérément toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Légèrement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Très peu toxique

I.3. Nécessité de traitement des effluents textiles

I.3.1. Le danger des rejets textiles

I.3.1.1. Les dangers évidents

Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel [6].

Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [6].

Couleur, turbidité, odeur: L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L.

I.3.1.2. Les dangers à long terme

La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [6]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- * Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- * Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- * La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- * Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupes alkyles.

I.3.2. Les méthodes de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [6].

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives :

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques.

La deuxième étape se divise en trois types Physique, Chimique et Biologique [6] :

a) Traitement physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération contrôlée

b) Traitement chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl , H_2O_2),
- Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

c) Traitement biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

CHAPITRE II : LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEES, LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE ET LES SEMI-CONDUCTEURS

Dans ce chapitre on va essayer de connaître la technique de dépollution des eaux usées de l'affluent textile la mieux adapté qui est la POA, ainsi que les semi-conducteurs à caractère photo catalytique et on va terminer par la photocatalyse.

II.1. Les procédés d'oxydations avancées

Aujourd'hui, les méthodes d'oxydation classique sont insuffisantes dans certains cas, à cause de la lenteur des réactions et la résistance de certains polluants, ou encore parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Dans ces cas, on fait appel aux POA [3], qui sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Le but est la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques.

Tous les POA sont fondés sur le même principe de base : produire des radicaux hydroxyles OH° ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) très oxydants, hautement actifs capables de réagir rapidement sur la plupart des composés organiques. Ils peuvent être subdivisés en trois groupes [4]:

- Oxydation chimique en phase homogène, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{F}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$;
- Photo-catalytiques en phase homogène, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{F}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;
- Photo-catalytiques en phase hétérogène, ZnO/UV ;

Récemment, d'autres procédés ont émergé, tel que la sonolyse et la radiolyse.

Dans ce, chapitre nous allons présenter brièvement le principe physico-chimique des techniques listées ci-dessus, aboutissant à la génération de radicaux hydroxyles.

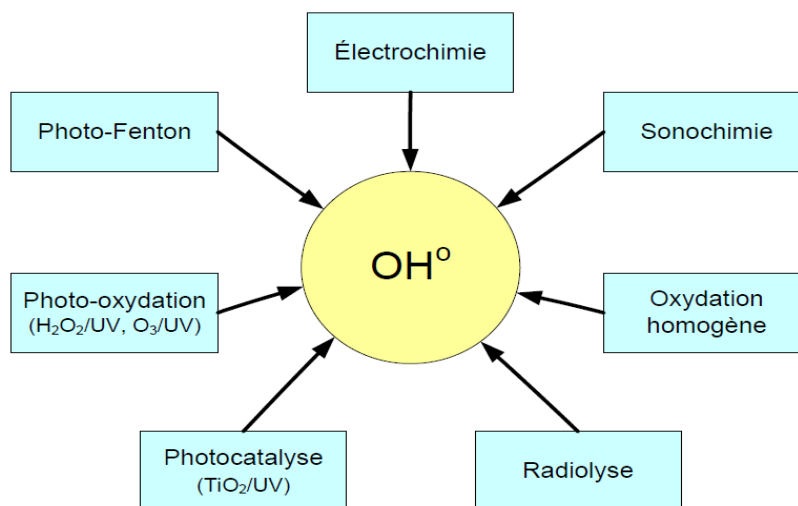


Figure 2.1 : Différents procédés d'oxydations avancées [3]

II.1.1. Radicaux hydroxyles

II.1.1.1. Description et réactivité des radicaux hydroxyles

Parmi les espèces chimiques qui présentent un haut potentiel d'oxydation c'est le radical hydroxyle. Ce radical est une molécule composée d'un atome d'oxygène et

d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe et il se trouve sous forme d' OH° à PH acide et neutre. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés [3].

Le couple redox (OH°), $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [10]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm [4]. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [3]

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C	Références
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36	DORÉ (1989)
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.06	DORÉ (1989)
I_2 / I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.53	DORÉ (1989)
$\text{OH}^\circ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^\circ + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.81	SCHALLER (1996)
O_3 / O_2	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07	GUIVARCH (2004)
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77	DORÉ (1989)
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	DORÉ (1989)
$\text{HClO} / \text{Cl}^-$	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49	DORÉ (1989)
$\text{ClO}_2 / \text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0.95	DORÉ (1989)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.05	DORÉ (1989)

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques est le résultat d'un processus radicalaire qui commence par une attaque du radical hydroxyle et qui conduit à la formation de radicaux organiques R. Ces derniers vont ensuite participer à des réactions de propagation conduisant à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels qui vont être ensuite minéralisés en CO_2 . Ils réagissent sur les composés organiques et minéraux selon trois modes de réaction. Les équations (2.1), (2.2) et (2.3) décrivent l'arrachement, l'addition et le transfert de RH (RH étant le polluant dissous) :

-Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



-Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation):



-Par transfert d'électrons (oxydoréduction):



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions Tableau 2.2 [8] :

Tableau 2.2: Les principales réactions d'oxydations des composés organiques par les radicaux OH° [8].

Réactions	Eq
Initiation: $\text{RH} + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	II-4
Propagation: $\text{R}^\circ + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{RH} + \text{R}'^\circ$ $\text{R}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\circ$	II-5 II-6
Terminaison: $\text{R}^\circ + \text{R}^\circ \rightarrow \text{R} - \text{R}$ $\text{R}^\circ + \text{OH} \rightarrow \text{R} - \text{OH}$ $\text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	II-7 II-8 II-9

II.1.2. Les principaux procédés d'oxydation avancée

Parmi ces procédés, on peut citer :

- Procédée Photo Fenton (Photo catalyse homogène H_2O_2 / Fe^{2+} / UV)
- Procédée d'ozonation (O_3)
- Procédée UV / Fe^{3+} _ Oxalate H_2O_2
- Photolyse de l'ozone O_3 / UV

Dans ces procédés, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène seuls ou combinés sont les réactifs oxydants les plus utilisés. A l'obscurité ou sous un rayonnement UV ou Visible, ces composés engendrent in-situ, la formation des entités très réactives dotées d'un pouvoir oxydant élevé. L'oxygène « oxydant mou », mais qui par son abondance dans la nature est également capable de conduire à la formation des radicaux peroxydes O_2° et ce dans des conditions bien particulières [6].

II.2. Photocatalyse hétérogène

La photo-catalyse hétérogène est apparue dans les années 1972, quand Fujishima et Honda ont rapporté la décomposition photo catalytique de l'eau sur les électrodes TiO_2 , Ce

dernier a été employé avec succès dans la dégradation d'une grande variété de contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les alcanes et les alcènes halogénés, les agents tensioactifs et les pesticides. La décomposition photo catalytique des contaminants consiste à irradier un semi-conducteur naturellement ou artificiellement.

Parmi les catalyseurs les plus communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et CdS . L'utilisation des semi-conducteurs TiO_2 et de ZnO comme photo catalyseurs a été d'un grand intérêt vu leur rendement élevé, stabilité photochimique, leur inertie du point de vue chimique et biologique, leur nature non toxique et leur faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source d'irradiation. L'efficacité de la dégradation par photochimie est alors considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes [9].

II.2.1.Principe de la photo catalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse consiste à éclairer un semi-conducteur avec une source de lumière ultraviolette. Cette configuration entraîne une réaction physico-chimique qui détruit la plupart des polluants non biodégradables présents dans l'eau en les transformant en CO_2 et H_2O . Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante la vitesse globale de la transformation. Ces cinq étapes sont [9] :

- 1- Transfert des réactifs vers la surface du solide.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface.
- 4- Désorption des produits de la surface catalytique.
- 5- Transfert des produits vers le milieu extérieur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite. Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs [9].

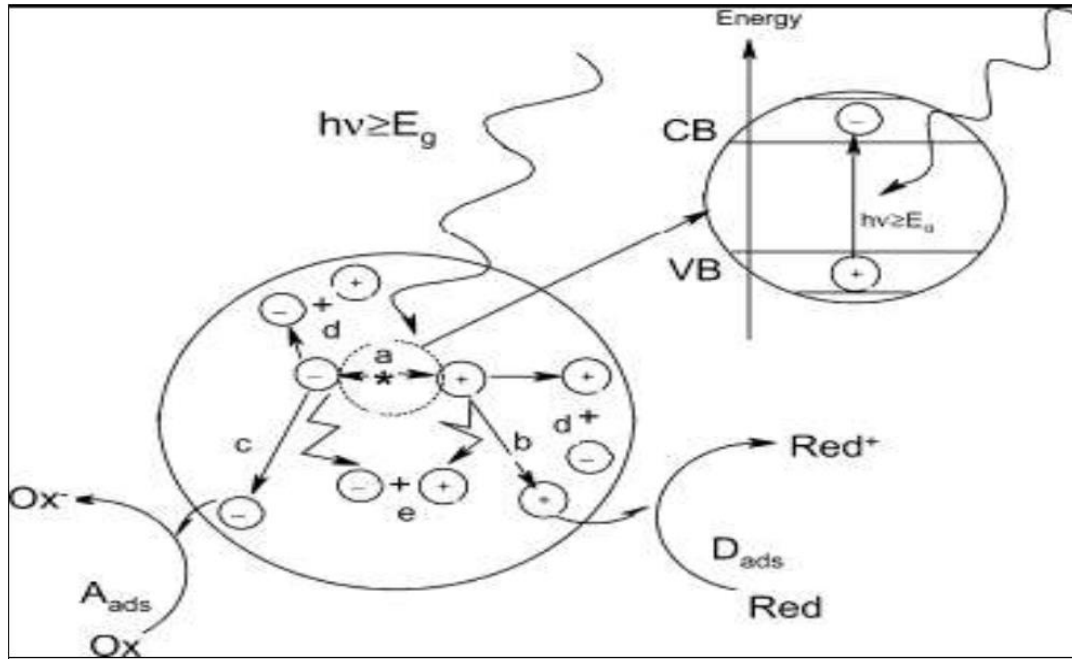


Figure 2.2 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de pair électron trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et (e) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement [9]

II.2.2. Paramètres influençant la photo catalyse hétérogène

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique. Une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapport avec les caractéristiques du photocatalyseur.

Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution.

Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites...) [9].

II.2.3. Avantages et inconvénients de la photo catalyse hétérogène

* La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [9]:

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- La minéralisation complète.

- Pas d'additif chimique.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.

* Les inconvénients les plus importants sont [9] :

- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

II.2.4. Application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [9] :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.

II.2.5. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électriques sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure par exemple par irradiation [10].

II.2.5.1.Dopage de semi-conducteurs

II.2.5.1.1.Dopage de type n

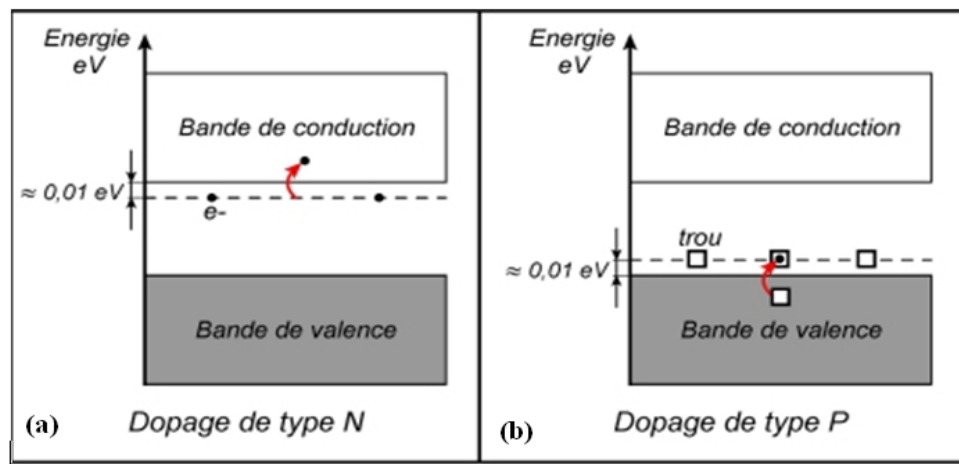
Les semi-conducteurs de type n possèdent des niveaux additionnels entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces niveaux additionnels sont occupés à basse température s'il y'a une excitation énergétique convenable. Alors leurs électrons peuvent passer dans la bande de conduction vide (Figure 2.3.a.).

Le dopage de type n consiste à produire un excès d'électrons dans le matériau. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ces oxydes métalliques existent sous un seul état d'oxydation [11].

II.2.5.1.2.Dopage de type p

Le dopage de type P, qui consiste à produire une carence en électrons (un niveau accepteur d'électrons), donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés (Figure 2.3.b.). L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence.

Ces oxydes métalliques possèdent la forme d'état d'oxydation le plus bas (ex. Co^{2+}), qui peut ensuite entrer dans l'état d'oxydation plus élevé (ex. Co^{3+}) [11].



Fi-

gure 2.3. : Semi-conducteur a : de type n, et b : de type p

II.2.5.2.Dépôt de semi-conducteurs

On distingue deux grandes catégories des méthodes d'élaboration des échantillons sous forme des couches minces ou sous formes de nanocristaux (NCs) des poudres:

- Méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition)
- Méthodes chimiques CVD (Chemical Vapor Deposition).

Les techniques les plus utilisées de dépôts des NPs découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (figure 2.4.) suivant [12] :

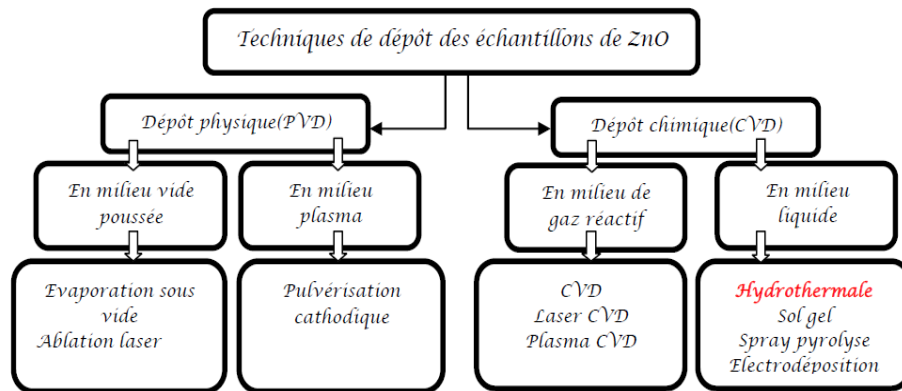


Figure 2.4. Techniques de dépôts des échantillons de ZnO.

II.2.5.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD. La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [12].

II.2.5.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...etc. [12].

II.3. Les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur ZnO

L'oxyde de zinc, est un semi-conducteur avec des propriétés physico-chimiques uniques, telle que la stabilité chimique élevée, coefficient haut de couplage électrochi-

mique, large gamme d'absorption du rayonnement et de haute photo-stabilité, est un matériau multifonctionnel. Dans la science des matériaux, l'oxyde de zinc est classé comme un semi-conducteur dans le groupe II-VI, dont la covalence est sur la frontière entre les semi-conducteurs ioniques et covalents. Une large bande d'énergie (bande gap) (3,37 eV), l'énergie de liaison d'excitation élevée (60 MeV), ainsi sa surface BET (50m²/g) et de la stabilité thermique et mécanique à la température ambiante le rendant attrayant. Les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques de ZnO signifient qu'il peut être utilisé comme photocatalyseur pour la production d'hydrogène [13]

C'est un photocatalyseur très utilisé pour la photodégradation des polluants organiques, sous l'irradiation UV. Son activité à la gamme visible (la lumière solaire) peut être étendue par dopage à un ensemble de métaux de transition. Parmi eux le Co semble être le meilleur, car le rayon ionique du cobalt (0.58Å) s'accorde avec le zinc (0.60Å) et aussi parce qu'il a pour résultat le décalage vers le rouge dans le spectre d'absorption de ZnO. La variété des structures nanométriques d'oxyde de zinc signifie que ZnO peut être classé parmi les nouveaux matériaux avec des applications potentielles dans de nombreux domaines de la nanotechnologie [5].

II.3.1.Les semi-conducteurs actifs en photo catalyse

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et le non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur. Les photocatalyseurs les plus étudiés sont TiO₂, ZnO et CdS. Les ZnO pourraient être des photocatalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-corrosion (Réaction 2.15). Cette réaction affaiblit l'activité photocatalytique.



Toute fois le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique mais aussi son faible coût [4].

II.3.2.Propriétés cristallographiques du ZnO

Le ZnO est un matériau existant à l'état naturel, connu sous le nom de zincite. Il se présente sous forme de cristaux de couleurs variables. Lorsqu'il est synthétisé, l'oxyde de zinc est blanc. Il est connu sous trois formes cristallographiques : deux structures cubiques (type zinc-blende et type rocksalt) et une structure hexagonale (Wurtzite) [15].

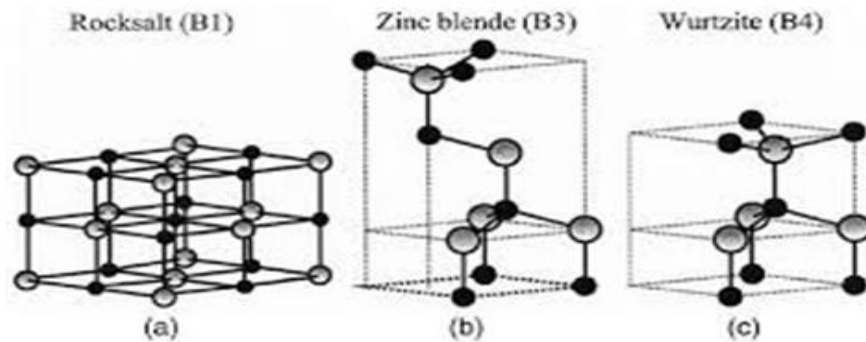


Figure 2.5: Différentes structures de l'oxyde de zinc : a) structure rocksalt, b) structure zinc blende et c) structure wurtzite.

La structure zinc blende est une phase métastable alors que la structure de type NaCl (*rocksalt*) n'a été observée jusqu'à présent que dans le cas de l'utilisation de pressions élevées proches de 9Pa.

II.3.2.1. La phase Wurtzite du ZnO

La structure hexagonale (wurtzite) est la forme la plus stable thermodynamiquement, représentée dans la figure 2.6., avec les Paramètres de maille suivants : $a=3,25 \text{ \AA}$, $c=5,12 \text{ \AA}$.

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$ [16].

$$\text{Zn} : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0, 0, \mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \quad \text{avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [16].

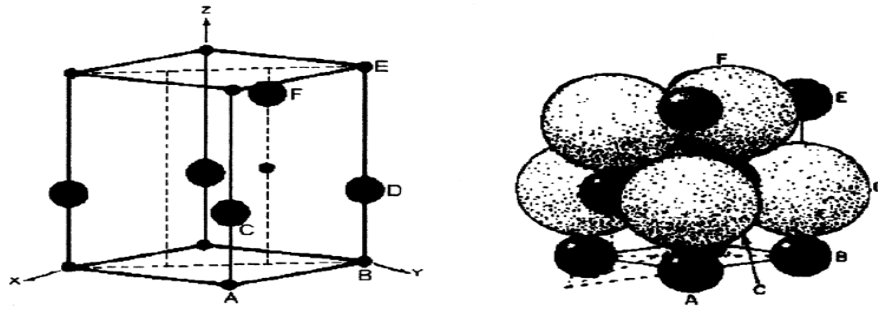


Figure 2.6. Structure cristalline de l'oxyde de zinc [16].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau.2.3, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [16].

Tableau 2.3. Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [16].

Liaison covalente	Zn neutre : 1.31 Å	O neutre : 0.66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0.70 Å Zn ²⁺ : 0.78 Å Zn ²⁺ : 0.60 Å	O ²⁻ : 1.32 Å (pauling) O ²⁻ : 1.32 Å (Goldsmith) O ²⁻ : 1.32 Å (Shannon)

II.3.3. Propriétés optiques de ZnO

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proches infrarouges du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3$ eV), son l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385$ nm ($E_g = 3.3$ eV) [17].

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III :

TECHNIQUES DE PREPARATION, DE CARACTERISATION ET D'EVALUATION CATALYTIQUE

Dans ce chapitre on va synthétiser les nanoparticules de ZnO ainsi que son dopage par la méthode Co-précipitation et son dépôt sur γ -Al₂O₃ par la méthode d'imprégnation. Après on va présenter les équipements utilisés pour la caractérisation des échantillons élaborés.

III.1. Matériels et méthodes de synthèse

III.1.1. Produits et réactifs chimique utilisés

Ce Tableau 3.1 présente les produits et réactifs chimiques utilisés durant cette étude

Tableau 3.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés

Nom du produit	Formule chimique	source
Ethanol (96%)	C_2H_6O	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium (98%)	$NaOH$	Panreac
Acétate de Zinc di-hydraté (99%)	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Prolabo
Nitrate de Cobalt hexa-hydraté (98-102%)	$(CoNO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Panreac
L' Alumine	$(\gamma-Al_2O_3)$	

III.1.2. Dispositifs expérimentaux

- Centrifugeuse (EPPENDORF 5804).
- Etuve (MEMMERT).
- pH-mètre (HANA HI 2210).
- Photo-réacteur.
- Four à calcinations (NABERTHERM P330).
- lampe UV (Philips HPK)
- Spectrophotométrie UV-Visible SHIMADZU UV-1800).

III.1.3. Préparation de catalyseur

Les catalyseurs nanoparticules à base d'oxyde de zinc utilisées dans cette étude ont été préparées par la méthode de précipitation. Cette méthode est l'une des techniques les plus efficaces et la plus simple pour la synthèse et la distribution des tailles de particules [4]. Des nanoparticules de ZnO pures, ZnO dopé au Co et ZnO supporté sur Al_2O_3 ont été préparées par la méthode d'imprégnation

III.1.3.1. Préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc

On prend 5.6 g de NaOH dans 100 ml d'éthanol sous agitation magnétique, tout en chauffant à 52°C pendant 2 h. Dans un autre bécher on met 4.93 g d'acétate de zinc di-hydraté $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ dans 100 ml d'éthanol. La solution de NaOH a été ajoutée à la solution contenant l'acétate de zinc sous agitation constante tout en chauffant à 52°C pendant 2 h. La solution ainsi obtenue est laissée refroidir à la température ambiante et vieillir pendant 48h. Le précipité ainsi formé a été séparé par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH se stabilise. Ensuite, le précipité est lavé avec

l'éthanol. Enfin, à la dernière étape on l'a séché à 127°C pour obtenir la poudre nanocristalline de ZnO [18].

III.1.3.2. Dopage des nanoparticules d'oxyde de zinc par cobalt (Co-ZnO)

Dans cette expérience on va doper l'oxyde de zinc par le cobalt. On a utilisé le nitrate de cobalt hexa-hydraté (CoNO_3)₂.6H₂O

5.6 g de NaOH dans 100 ml d'éthanol sous agitation magnétique, tout en chauffant à 52°C pendant 2 h.

Pour 5% de Co

On prend 4.69 g d'acétate de zinc di-hydraté (CH_3COO)₂ Zn.2H₂O et 0.276 g de nitrate de cobalt hexa-hydraté (CoNO_3)₂.6H₂O dans 100 ml d'éthanol.

Pour 10% de Co

On prend 4.35 g d'acétate de zinc di-hydraté (CH_3COO)₂ Zn.2H₂O et 0.5529 g de nitrate de cobalt hexa-hydraté (CoNO_3)₂.6H₂O dans 100 ml d'éthanol.

En fait, la préparation de chaque pourcentage a été réalisée avec ce protocole.

La solution de NaOH a été ajoutée à la solution contenant l'acétate de zinc et le nitrate de cobalt sous agitation constante tout en chauffant à 52°C pendant 2 h. La solution ainsi obtenue est laissée refroidir à la température ambiante et vieillir pendant 48h. Le précipité ainsi formé a été séparé par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis à l'éthanol. Ensuite, on a laissé sécher à 127 °C. La poudre ainsi obtenue est calcinée à 400°C et 500°C. Un troisième échantillon est laissé sans calcination [18].

III.1.3.3. Dépôt des nanoparticules d'oxyde de zinc sur l'alumine (ZnO/ γ -Al₂O₃)

Pour le dépôt de ZnO sur γ -Al₂O₃ on a procédé en premier lieu par la manière la plus simple (technique 1) après au fur et à mesure des tests on a amélioré la technique (technique 2).

Technique 1 :

On fait disperser le ZnO déjà préparé dans une quantité d'éthanol sous agitation à la température de 50 °C (sol 1). En parallèle on fait de même pour γ -Al₂O₃ (sol 2). On ajoute la (sol 1) à la (sol 2) goutte à goutte sous agitation et chauffage. On fait passer le précipité obtenu dans un rotavapeur à 70 °C, pour le sécher puis le calciner à 400 °C.

Technique 2 :

Dans cette technique on dépose le ZnO sur l'alumine au cours de préparation.

On dépose 20% de ZnO sur 80% d'alumine (ZnO/ γ -Al₂O₃) [même protocole de préparation de ZnO par précipitation après 2h d'agitation] (solution NaOH + Acétate de Zinc + Ethanol). Après composition de ZnO, on ajoute une quantité de Al₂O₃ (directement). Ensuite on agite pendant 15 min à T 50 °C et on laisse le précipité vieillir jusqu'à 48h (germination). Dans cette méthode ZnO sera fixé sur la surface d'alumine. Après 48 h on procède au lavage pour éliminer l'excès de ZnO non fixé. Le dépôt obtenu est séché puis calciné à 400°C.

III.2. Techniques de caractérisation

Avec l'aide des techniques suivantes on a pu expliquer les résultats obtenus:

UV-visible (pour les teste photocatalytique sur les liquides)

DRS (pour avoir la valeur de gap d'un catalyseur)

DRX (pour avoir la structure de catalyseur)

MET, MEB (deux techniques capables de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon)

III.2.1. La spectroscopie UV-visible

On peut mesurer l'épaisseur d'une échantillon par la spectroscopie transmission dans le visible et le proche infrarouge, ces derniers donnent les spectres représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). A partir d'un spectre de transmission obtenu dans ce domaine où les franges d'interférences sont dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon.

III.2.2. Spectroscopie UV visible en réflexion diffuse

La DRS mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide. Le pourcentage de reflectance (%R). Les valeurs de la reflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk avec l'expression [20] :

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.16)$$

Où α (cm⁻¹) est le coefficient d'absorption. Pour un semi-conducteur à gap indirect tel que le ZnO la valeur du gap optique (E_g) peut être obtenue à partir de α par la relation de (3.27) [20].

$$(\alpha \cdot h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (3.17)$$

Où h est la constante de Planck, ν la fréquence de photon, E est une constante et $h\nu$ est l'énergie des photons incidents. $n=1/2$ pour la transition directe.

Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir du coefficient de transmission T (%), du coefficient de réflexion R (%) et de l'épaisseur d de la couche mince [21].

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3.18)$$

Le gap optique E_g est déterminé par extrapolation de la courbe $(\alpha \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$ à la valeur $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$

L'analyse DRS permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons de nos échantillons des catalyseurs et de calculer leur gap optique. Les spectres DRS pour des longueurs d'ondes entre 200 et 800 nm sont obtenus par le spectromètre UV-Visible-IR proche équipé d'une sphère d'intégration, le SPECTRALON (R) a été utilisé comme référence.

III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet l'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons. Les rayons X dispersés de façon quasi élastique par le nuage électronique des atomes situés dans un arrangement répétitif sont collectés pour produire des diffractogrammes.

A raison des interférences positives et négatives, les rayons X arrivant au détecteur sont restreints par l'équation de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.19)$$

Où d_{hkl} est la distance interplanaire entre les plans de la famille (hkl), θ l'angle de diffraction, n l'indice de réflexion ($n=1,2,\dots$) et λ la longueur d'onde des rayons X.

Donc en fonction de la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des diffractogrammes avec des angles de diffraction et intensités spécifiques à chaque phase cristalline. Ces diffractogrammes sont répertoriés dans des bases de données comme celle de l'International Center for Diffraction Data (ICDD), l'American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) ou encore la Crystal Open Database (COD) [19].

Il est possible d'attribuer des phases cristallines d'un diffractogramme en le comparant aux références des bases de données. Les phases cristallines attribuées, il est possible

de calculer leurs paramètres de maille à partir des angles de diffraction et de la géométrie de la maille [20].

Pour un système hexagonal (wurtzite) de ZnO :

Où $a = b$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.20)$$

Au premier ordre d'approximation ($n = 1$), on a :

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{2a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \quad (3.21)$$

Pour l'orientation (100), le paramètre a est défini par :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}} \quad (3.22)$$

Pour l'orientation (002), le paramètre c est défini par :

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (3.23)$$

Où $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, d_{hkl} est la distance de la surface cristalline pour les indices hkl , θ_{100} et θ_{002} sont les angles de diffraction des pics (100) et (002) respectivement. Le volume de la maille élémentaire hexagonale de la structure peut être calculé par la relation [4] :

$$v = a^2 c \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3.24)$$

De même, le diamètre moyen des cristallites a été calculé en utilisant la formule de Debye-Scherrer [18], à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (002).

$$DCM_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cos \theta_{hkl}} \quad (3.25)$$

Les valeurs des paramètres de maille et de la taille des cristallites sont comparées à celles de la littérature [4].

III.2.4. La microscopie électronique en transmission (MET) :

La microscopie électronique en transmission (MET, ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre

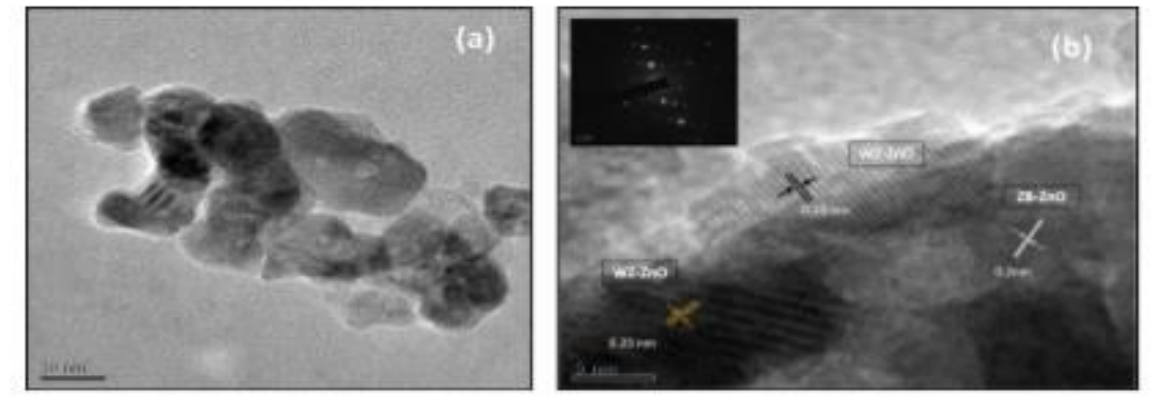


Figure.3. 1. Image TEM (a) et HR-TEM (b) de Co-ZnO [20]

La micrographie TEM, représentée sur la figure 4.5.a, révèle que sa taille de particule est identique à l'estimation DRX d'environ 20 à 30 nm. La figure 4.5.b révèle les plans de réseau de deux phases clairement identifiables avec les espacements de 0,25 nm et 0,20 nm correspondant respectivement aux phases WZ et ZB, indiquant l'existence d'une homojonction biphasique. Le motif SAED (encart) de Co-ZnO (M) montre que les particules sont de nature cristalline [20].

III.2.5. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, émission de rayons

La figure 4.6 illustre des images de MEB des nanofils de ZnO, préparés à 95°C avec différents temps de croissance (2h-3h-4h). Nous pouvons constater que les nanofils obtenus ont une distribution en diamètre et en longueur assez homogène pour chaque type d'échantillons synthétisés, et cela sur la quasi-totalité du substrat. Il est connu que le temps de croissance influence notamment la longueur mais a peu d'effets sur le diamètre des nanofils de ZnO [21].

D'après cette étude, nous avons remarqué que la longueur des nanofils augmente avec le temps de croissance : de 450 nm pour une croissance de 2h jusqu'à 900 nm pour une croissance de 4h. Par contre, pour le diamètre, nous n'avons noté qu'une légère augmentation ; cela signifie que la vitesse de croissance axiale est supérieure à celle radiale. Les vitesses de croissance des cristaux dans les diverses faces du cristal ont été définies comme suit : $(0001) > (0111) > (0110)$ [21].

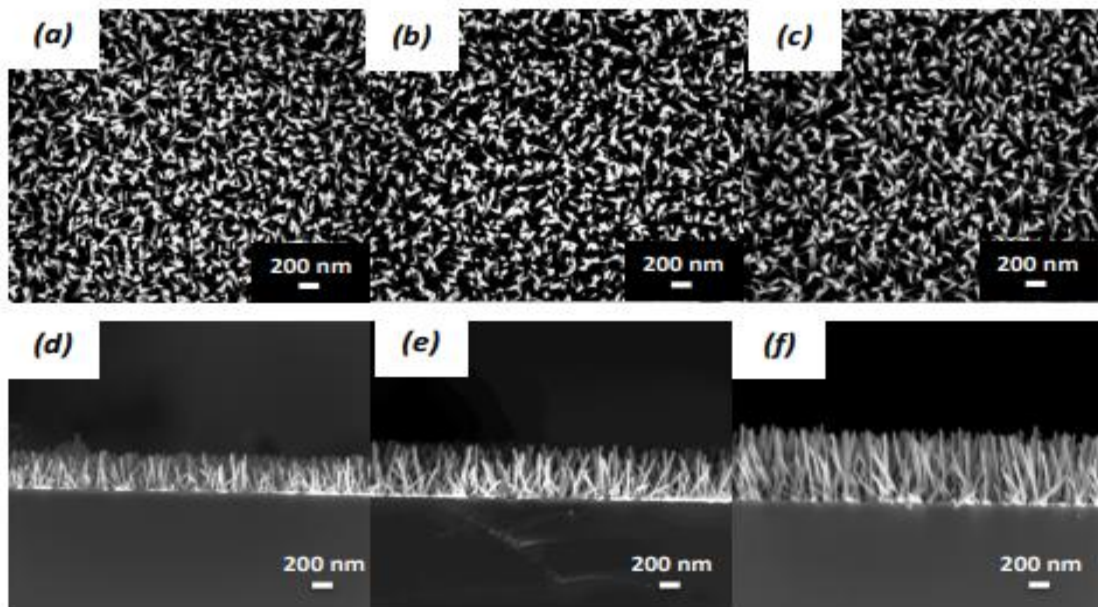


Figure .3.2. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés à différents temps de croissance : vue de dessus (2h (a), 3h (b) et 4h (c)), et vue de section transversale (2h (d), 3h (e) et 4h(f)) [21].

III.3.Evaluation de l'activité photocatalytique

On a réalisé au sein de notre département de génie des procédés à l'université de Bli-da I, L'évaluation des propriétés photocatalytiques et pour cela on a fait des tests qui consistent à la décoloration/dégradation des composés organiques dans un milieu liquide.

III.3.1.Photo-réacteurs et sources d'irradiation

Le photo-réacteur utilisé est un cylindre de pyrex à col étroit et ouvert. Sa surface de base est de 12.5 cm^2 et son volume est de 80 ml. Ce photo-réacteur est irradié par sa face inférieure (Figure 3.3). Source d'irradiation lumineuse est une lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125W. Un système de circulation d'eau installé au-dessus du système d'irradiation permet l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel.

III.3.1.1. Domaines d'irradiation UV-365

Un seul domaine d'irradiation a été utilisé durant cette thèse : de l'ultraviolet et proche visible (UV-Vis), les filtres utilisés en verre dont leurs rôles est d'éliminer les irradianations dont la longueur d'onde dépasse les 340 nm. Ceci permet d'obtenir des conditions similaires à celles apportées par un rayonnement solaire.

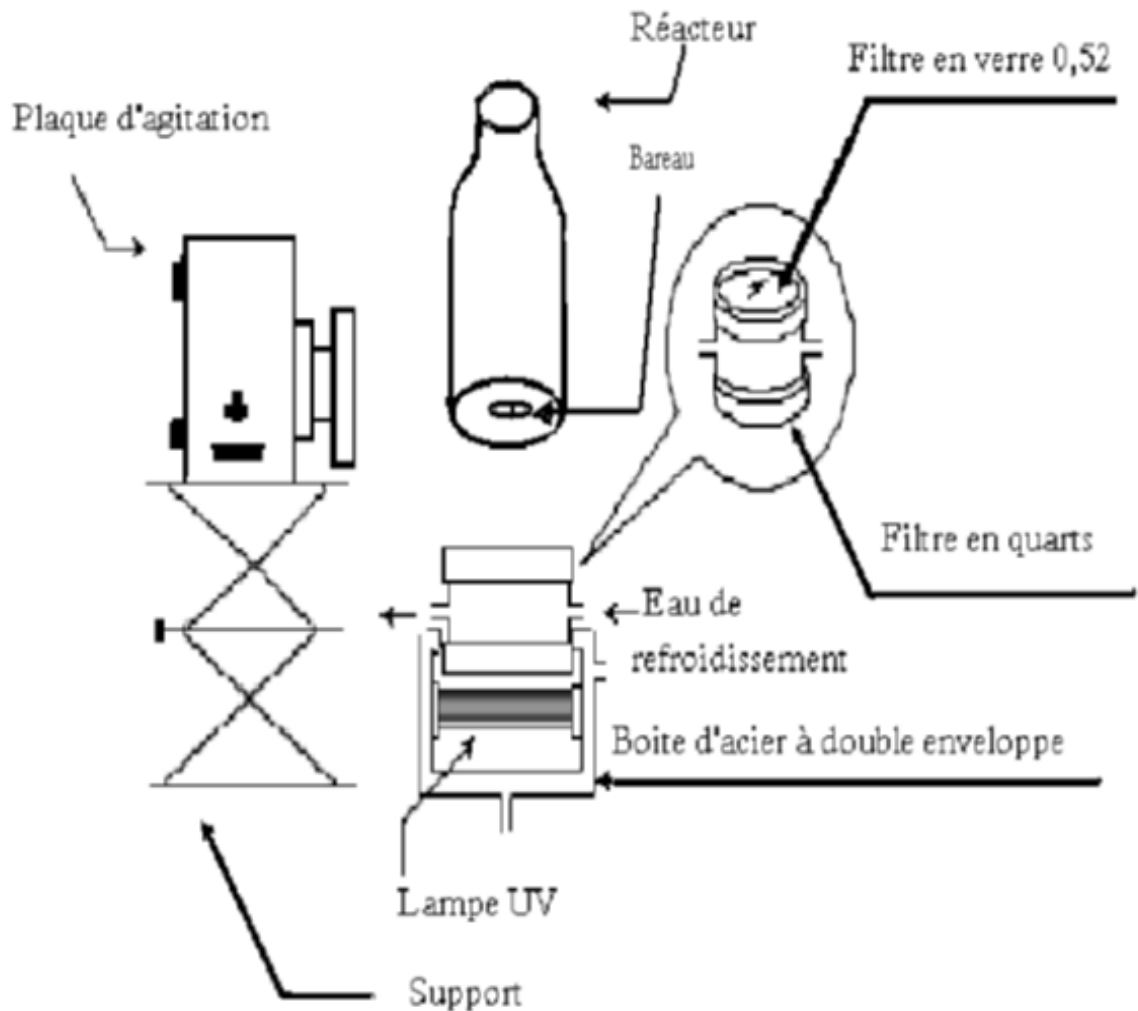


Figure 3.3 : Montage du photo-réacteur

III.3.2. Méthodes d'analyse / Méthodes de quantification

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible a été utilisée pour quantifier la concentration du Rhodamine 6G durant les tests de photocatalyse. La R6G absorbe les photons dans le domaine UV-Vis, cette absorption est liée à la concentration du R6G par la loi de Beer-Lambert.

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueurs d'ondes déterminées.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 200 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

- proche-UV : 400 nm - 200 nm

*LA LOI D'ABSORPTION DE LA LUMIERE - LOI DE BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-k l C} \quad (3.26)$$

* I_0 est l'intensité de la lumière incidente.

* I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

Cette équation peut se réécrire :

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = k l C = \epsilon l C \quad (3.27)$$

* $\log (I_0/I)$ est appelé absorbance (A)

* $I/I_0 = T$ est la transmission

* % T est la transmittance

* k est une constante caractéristique de l'échantillon.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C = -\log T \quad (3.28)$$

* A_λ est l'absorption pour une longueur d'onde,

* ϵ_λ est le coefficient d'extinction molaire ; ϵ est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

* l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).

* C est la concentration molaire du R6G.

III.3.3.Mise en œuvre des réactions photo-catalytiques

III.3.3.1.Test de photolyse sur Rhodamine 6G

Avant d'entamer les réactions photocatalytiques, nous avons procédé à un essai de photolyse, en mettant 50 ml de la solution mère (Rhodamine 6G) à concentration $C=20\text{mg/l}$ sous les radiations ultraviolettes en absence de catalyseur. Afin de mettre en évidence l'effet de la photolyse sur ce colorant, en suivant la variation de la concentration en fonction du temps.

III.3.3.2.Test d'adsorption sur Rhodamine 6G

Un volume de 50 ml d'une solution aqueuse du polluant (Rhodamine 6G) est utilisé à une concentration $C=20\text{ mg/l}$ à la température ambiante. Une quantité de 50 mg de photocatalyseur est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration en ZnO, Co-ZnO et ZnO / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 0.5g/L.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation et l'effet d'adsorption sur les colorants se fait en suivant la variation de la concentration de la solution colorée en fonction du temps. Pour cela on effectue des prélèvements à 15 min d'intervalle, jusqu'à atteindre l'équilibre adsorption / désorption. L'échantillon prélevé est centrifugé à 8000 tr/min pendant 10 min pour séparer le catalyseur de la solution. Puis mesuré par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration. Le temps d'adsorption t_1 correspondant à $t=0$ minute et la concentration après équilibre adsorption C_1 correspond à C_0 pour démarrer la photocatalyse.

III.3.3.3.Test de photo catalyse

Après équilibre adsorption / désorption la solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers (15min). Ces échantillons sont centrifugés à 8000 tr/min pendant 10 min afin d'éliminer le catalyseur (ZnO, Co-ZnO, ZnO / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) et analyser la solution.

III.3.4. Etude de la cinétique de dégradation photo catalytique

L'étude cinétique de décoloration est déterminée à partir des valeurs des absorbances trouvées à 526 nm. La détermination de la constante de vitesse K permet de donner un ordre de grandeur de vitesse en se basant sur l'équation suivante : $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kt$ avec C_0 et C respectivement la concentration initiale et la concentration au temps t d'irradiation du Rhodamine 6G. Le tracé de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps d'irradiation aboutit à des représentations linéaires, qui confirme une cinétique du premier ordre. Les pentes de ces droites permettent de déterminer les constantes cinétiques apparentes K .

CHAPITRE IV :

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous présentons, discutons et analysons les résultats des tests photocatalytiques que nous avons trouvé.

IV.1. Test préliminaire

IV.1.1.Détermination de la courbe d'étalonnage

Pour déterminer λ_{max} de notre colorant on a balayé la solution de la Rhodamine 6G de concentration 20 mg / L entre 200 nm et 800 nm ce qui nous a permis de fixer sa longueur d'onde maximale d'absorption à 526 nm qui est la même pour le pH=3 et 9.

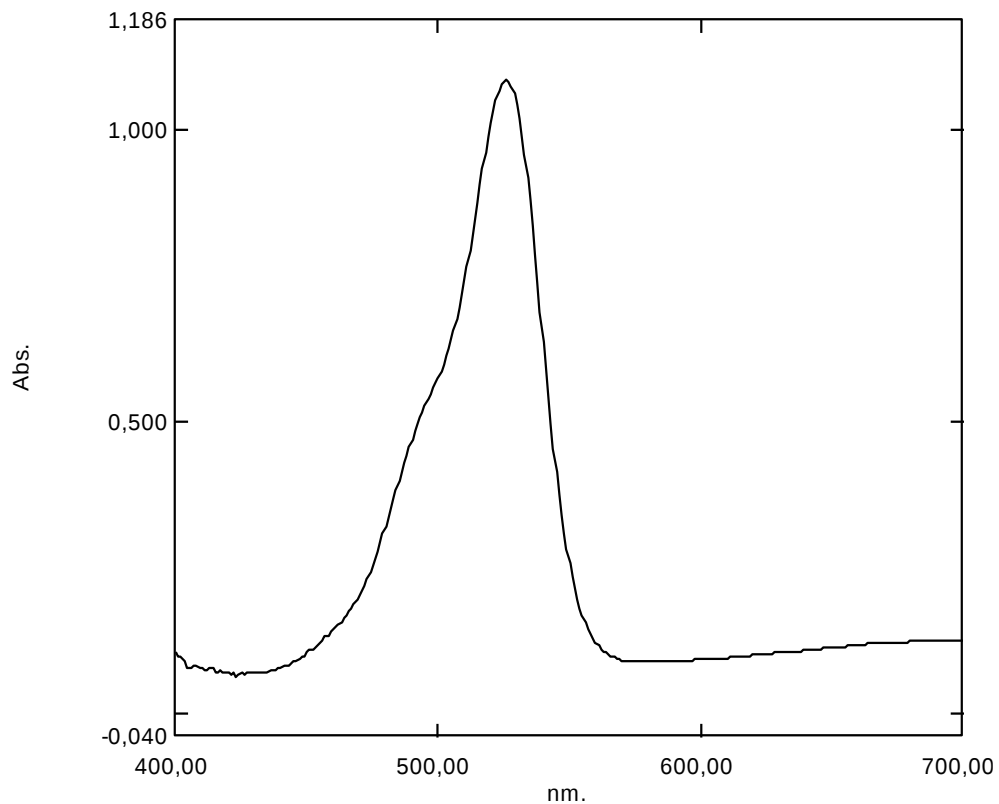
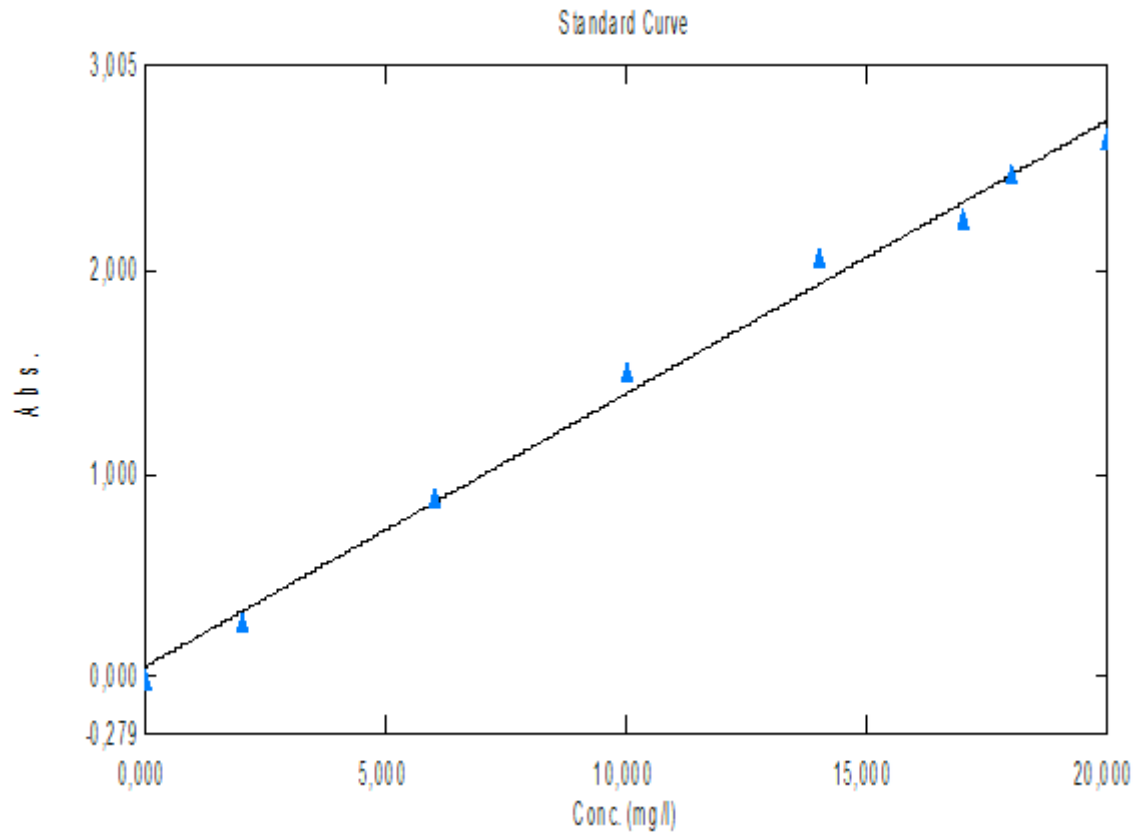


Figure 4.1 : Spectre UV-Visible de la Rhodamine 6G

La courbe d'étalonnage obtenue en mesurant les absorbances des différentes solutions de la Rhodamine 6G de concentrations connues ($\text{Abs} = f(C)$).

IV.1.2.Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G avec une longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$ est présentée ci-dessous :



$$y = 0.13402 x + 0.05325$$

Corrélation coefficient $R^2 = 0.99281$

Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH=6.84 (pH solution).

IV.1.3. Test d'adsorption

Le ZnO, ZnO dopé au Cobalt et ZnO supporté par l'alumine ont des affinités d'adsorption plus ou moins importantes vis-à-vis de certains colorants, d'où une compétition entre l'adsorption et la photo dégradation. L'étude de la dégradation photocatalytique doit passer par une étude préalable d'adsorption de la solution Rhodamine 6G sur ZnO, Co-ZnO et ZnO / γ -Al₂O₃. Elle est effectuée à une température ambiante et au pH naturel du colorant.

IV.1.4. Activité photocatalytique

IV.1.4.1. L'activité photocatalytique de ZnO

La performance photo-catalytique de la lumière visible des catalyseurs a été évaluée en fonction de la cinétique de dégradation du colorant Rhodamine 6G. La concentration du colorant a été représenté graphiquement C en fonction du temps.



Figure 4.3 : Cinétique de dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO.

D'après la **Figure 4.3** et suivant la diminution des pics à la longueur d'onde caractérisant la bande du visible 526 nm a permis de calculer le taux de décoloration de la Rhodamine 6G. Après 105 min d'irradiation nous avons obtenu un taux de 84.85 % pour le ZnO synthétisé.

IV.1.4.2. l'activité photocatalytique de Co-ZnO

Pour les tests photo-catalytiques on a gardé la même concentration du colorant qui est 20 mg/l et 1 g/l pour la concentration du catalyseur.

On voit bien que le test photocatalytique du catalyseur ZnO dopé à 10% de Co n'a pas donné de bons résultats d'après la **Figure 4. 4**. La vitesse de dégradation est très lente et après 90 min d'irradiation on a un faible taux de décoloration, car le processus s'arrête après 90 min et une absorbance constante donc pas de dégradation.

Cette faible photo-dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation et en présence de ZnO dopé (ZnO: Co²⁺) peut être attribuée à la modification des caractéristiques d'absorption causés par le dopage de Co²⁺ (10%). Nous supposons que cette photo-dégradation faible peut-être en raison de la recombinaison plus rapide de pair électron-trou. Ou on peut l'attribuer au nitrate de cobalt hexa-hydraté (Co(NO₃)₂.6H₂O) ou peut être l'oxygène qui forme une barrière qui empêche le catalyseur de s'activer par les photons de la lumière.

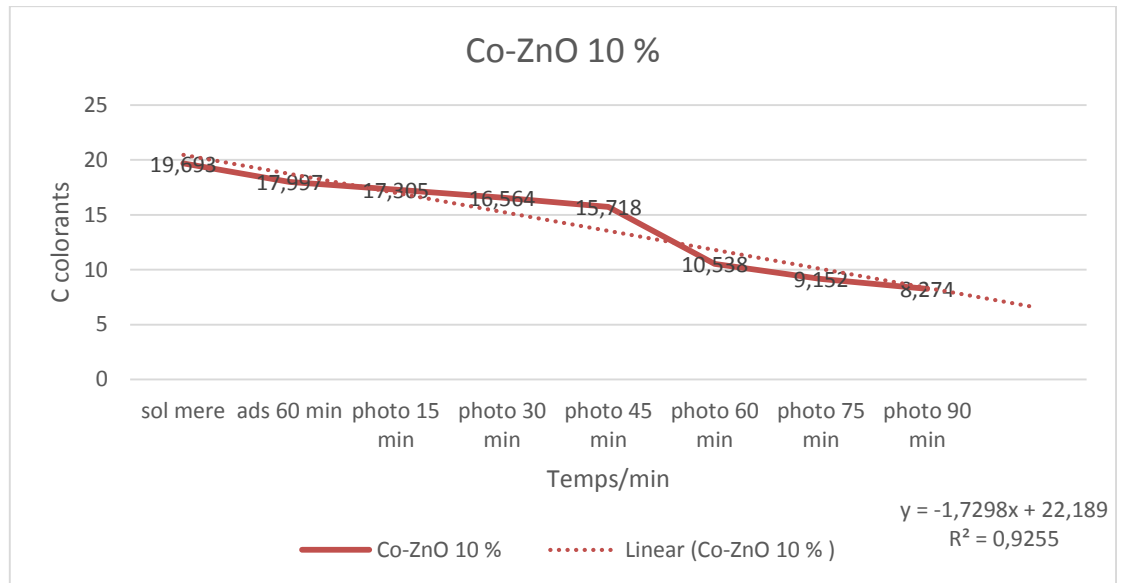


Figure 4.4 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de Co-ZnO.

Après 90 min d'irradiation le taux de dégradation est 58.63 % pour le Co-ZnO synthétisé.

IV.1.4.3. l'activité photocatalytique de ZnO / γ -Al₂O₃

Dans ce cas pour faire une comparaison on garde les mêmes conditions de travail, la concentration du Rhodamine 6G est de 20 mg/l ainsi que la concentration du catalyseur est de 1mg/l. les tests photo-catalytiques réalisés sur le colorant ont donné les résultats suivants représentés dans la **Figure 4.5**.

La **Figure 4.5** montre la cinétique de décoloration du Rhodamine 6G en présence des catalyseurs sous irradiation pendant 200 min.

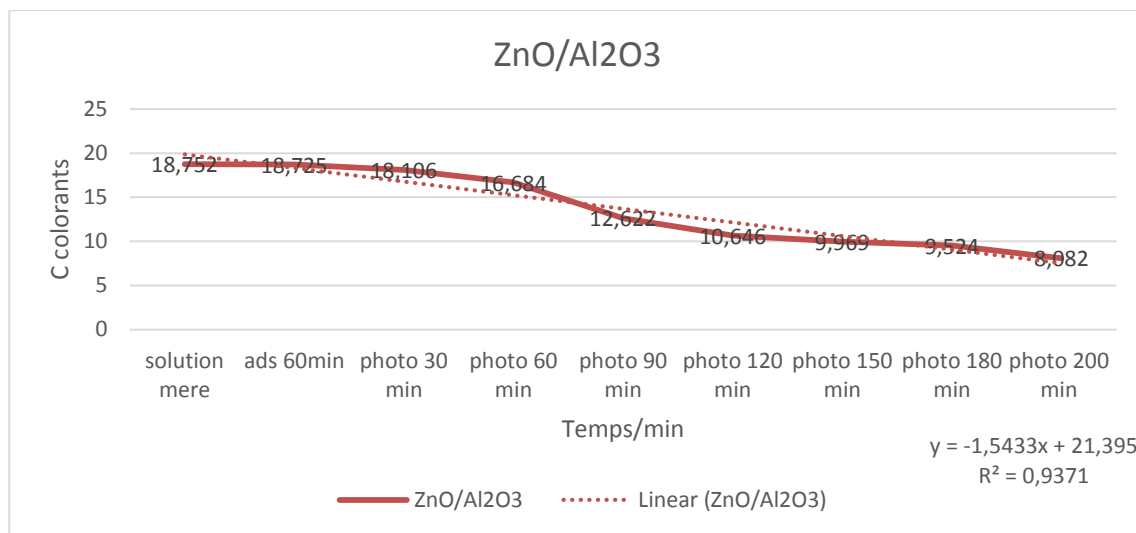


Figure 4.5 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de ZnO / γ -Al₂O₃.

On voit bien qu'il n'y a pas une grande différence de degré d'élimination du colorant par rapport au catalyseur Co-ZnO, La vitesse de dégradation est très lente et après 200 min d'irradiation on a un faible taux de décoloration, car le processus s'arrête après 200 min et une absorbance constante donc pas de dégradation.

Après 200 min d'irradiation le taux de dégradation est 59.59 % pour le ZnO / γ -Al₂O₃ synthétisé.

IV.2.Caractérisation

IV.2.1. Analyse réflectance-diffuse

Afin d'étudier les interactions électroniques à proximité de la zone optique de la bande interdite des échantillons, des mesures de transmittance ont été effectuées sur les échantillons dans la région UV-visible à la température ambiante. Tous les spectres ont été obtenus dans la gamme de 300-800 nm.

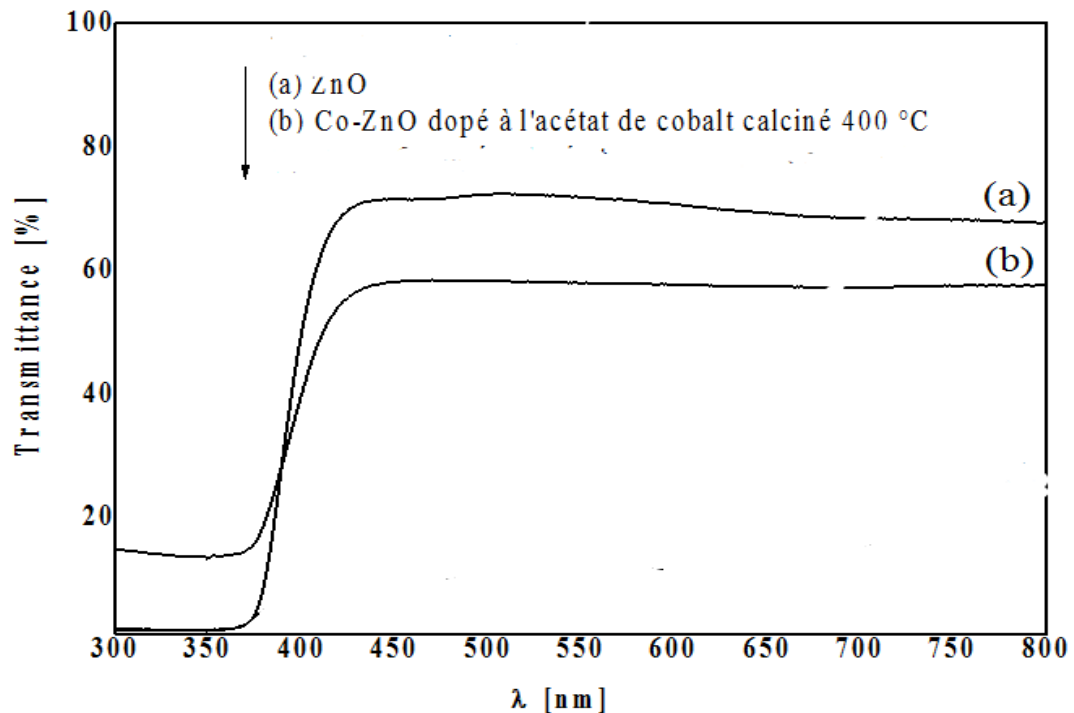


Figure 4.6: Spectres Réflexion-diffuse de ZnO et ZnO dopé au Co.

La **Figure 4.6** montre les spectres de transmittance, $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons ZnO et Co-ZnO. Le spectre des particules de ZnO montre un pic à 420 nm et les particules Co-ZnO à 380 nm. L'énergie de bande interdite des échantillons de ZnO et ZnO dopé au Co a été calculée à partir des spectres transmittance en traçant la droite de la fonction de Kubelka-Munk $F(R)^2$ en fonction de l'énergie en électronvolts. La partie linéaire de la courbe a été extrapolée à $F(R)^2 = 0$ pour calculer l'énergie gap.

Le bord d'absorption se déplace vers les basses énergies / longueur d'onde. En plus de la réduction de l'énergie de la bande interdite, une diminution de la transmittance a également été observée avec Co-ZnO calciné et non calciné. On remarque aussi le décalage vers le rouge de l'énergie de la bande de Co-ZnO calciné à 400 °C.

IV.2.2. Analyse DRX

Les mesures de diffraction des rayons X ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales et la taille moyenne des cristallites des échantillons à base de ZnO et ZnO dopé au Co, en plus d'évaluer la pureté de phase. Les pics aigus et intenses indiquent que les échantillons sont très cristallins et les nanoparticules ZnO ont une structure cristalline. Les pics de diffraction des rayons X pour (100), (002) et (101) des plans indiquent la formation

d'une phase de structure wurtzite de ZnO pure. La taille des cristallites de ZnO pur et dopé est calculée en utilisant la formule de Scherrer.

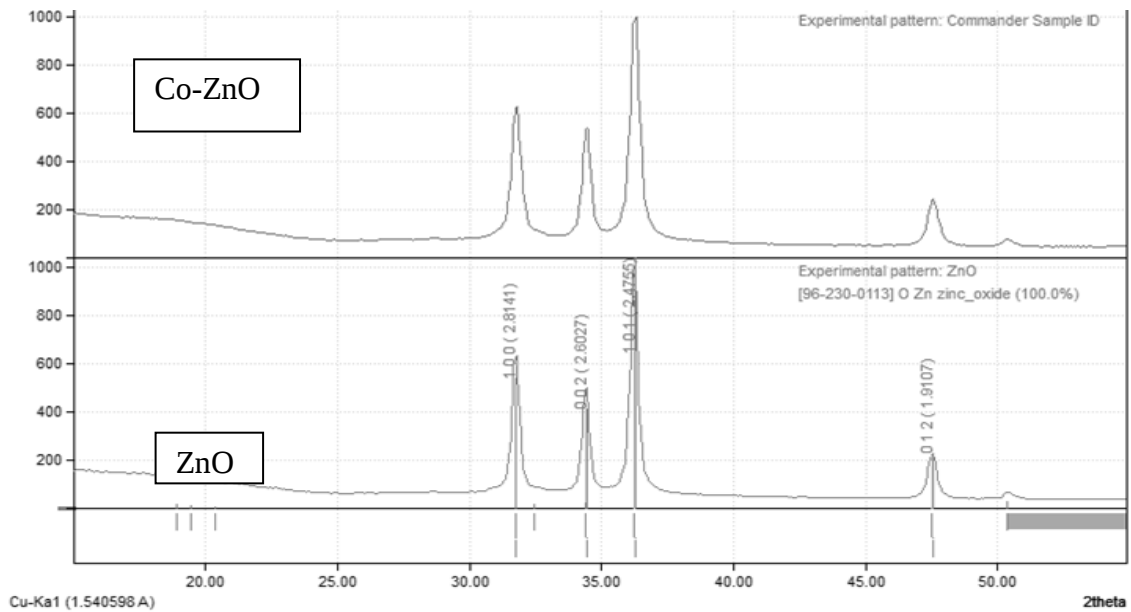


Figure 4.7: spectres de diffraction X des nanoparticules de ZnO et ZnO dopé au cobalt

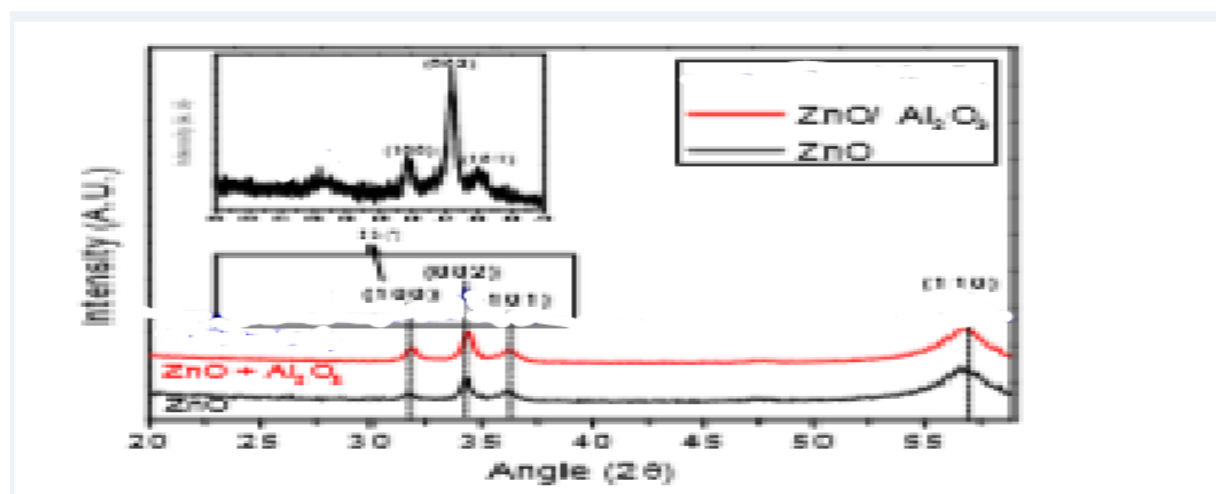


Figure 4.8 : spectres de diffraction X des nanoparticules de ZnO et ZnO/ Al₂O₃ [22]

Les spectres DRX présentent les pics caractéristiques correspondant aux plans cristallographiques (100), (002) et (101) à 31,8 °, 34,25 ° et 36,15 °, respectivement. Le film d'Al₂O₃ au-dessus du film mince de ZnO est une couche amorphe, car le profil DRX ne révèle aucun diagramme de diffraction cristallin particulier correspondant au premier. Nous confirmons en outre la structure wurtzite hexagonale du ZnO sous-jacent à la couche Al₂O₃ [22].

Conclusion

Les nanoparticules de ZnO pure et dopé au Co ont été synthétisées en utilisant la méthode de précipitation. Nous avons caractérisé les propriétés structurales, optiques en fixant le pourcentage du cobalt en calcinant le premier et laissé vieillir le deuxième. Aucune phase secondaire n'a été observée en analysant les diagrammes de diffraction aux rayons X des échantillons. L'écart de bande optique a été diminué avec le dopage au Co ce qui nous donne un décalage vers le rouge, et les tests photocatalytiques réalisés sur la Rhodamine 6G montrent bien que la cinétique de dégradation de R6G en présence de ZnO dopé au Co calciné à 400°C est bien meilleur.

En ce qui concerne la comparaison entre l'utilisation de ZnO pure et ZnO supporté par l'alumine ZnO / γ -Al₂O₃ on constate que le deuxième donne de meilleur résultats que le premier.

En fin pour la comparaison entre Co-ZnO et ZnO / γ -Al₂O₃ on ne dispose pas de résultats.

CONCLUSION GENERALE.

Ce travail, est réalisé pour le but d'améliorer l'activité photocatalytique du catalyseur ZnO pour qu'il puisse absorber non seulement les UV mais aussi de la lumière visible. Et pour cela l'écart de la bande de ZnO doit être rétrécie ou divisée en plusieurs sous-espaces, qui peuvent être obtenus par le dopage au Cobalt (Co) et l'utilisation de l'alumine comme un support (γ -Al₂O₃).

Pour cela on a préparé chaque échantillon par sa propre méthode de synthèse (ZnO, Co-ZnO, ZnO/ γ -Al₂O₃ , l'utilisation de la Rhodamine 6G comme polluant modèle nous a permis d'étudier la cinétique de dégradation de ce dernier en présence de nos semi-conducteurs, Les paramètres suivants ont été fixé à savoir la concentration de la Rhodamine 6G(C=20 mg/l) et la concentration du catalyseur 1 g/l.

Méthode 1 : précipitation / dopage au nitrate de cobalt

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption, étape très importante dans la méthode photocatalytique, ont montré que Co-ZnO ont un rendement d'adsorption très faible en comparaison à ZnO qui a donné un bon taux d'adsorption et une constante de vitesse supérieure par rapport au ZnO synthétisé.

Méthode 2 : Imprégnation / dépôt de ZnO sur γ -Al₂O₃

On n'a pas de résultats qui montre les rendements d'adsorption et les résultats concernant les tests photocatalytiques.

L'analyse au DRX montre que ZnO , Co-ZnO et ZnO/ γ -Al₂O₃ présente une seule et même structure cristalline (wurtzite) ce qui nous permet de conclure que le dopage par le cobalt et le dépôt sur l'alumine n'influe pas sur la structure, puisque les rayons ioniques de Co²⁺(0,58Å)et de Al³⁺ (0,51Å) est inférieure à celui de Zn²⁺(0.60 Å). Donc les ions Co et Al sont capables de substituer les ions Zn dans le réseau de ZnO sans influencer la structure globale du cristal.

La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la désinfection et la décontamination des eaux. L'utilisation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (ZnO), rend de ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Pour cela on propose les perspectives suivantes :

- étudier la variation du pourcentage du Co et son effet sur la bande gap.
- étudier le dopage de ZnO par Co puis supporté sur γ -Al₂O₃
- étudier son efficacité sur d'autres polluants tels que les pesticides et herbicides.
- étudier la régénération du catalyseur par calcination.

APPENDICE A : LISTE DES SYMBOLES

POA	Procédé d'oxydation avancée
eV	Electronvolt
ZnO	Oxyde de zinc
U.V	Ultra-violet
Co	Cobalt
Å	Angstrom
MeV	Mili électronvolt
Al ₂ O ₃	Alumine
γ-Al ₂ O ₃	La structure gamma alumine
WZ	Wurtzite
ZB	Zincblend
Co-ZnO	Cobalt-oxyde de zinc
ZnO/γ-Al ₂ O ₃	Oxyde de zinc supporte sur l'alumine
t/an	Tonne par ans
nm	Nanomètre
mg	Milligramme
l	Litre
DL ₅₀	Dose létale à 50%
DCO/DBO	Demande chimique en oxygène
V	Volt
ml	Mili litre
C	Concentration

C_0	Concentration initial
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
DRX	Diffraction des rayons X
DRS	Spectres Réflexion-diffuse
MET	Microscopie électronique en transmission
MEB	Microscope électronique à balayage
λ	Longueur d'onde

Bibliographie :

- [1]. Huchon Raphael « Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("medias") - Application à la conception d'un photo-réacteur pilote » : Thèse doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [2]. Journée mondiale de l'eau – Solidarités international –
- [3]. OTURAN Mehmet A., OTURAN Nihal et AARON Jean-Jacques « Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée » : l'actualité chimique, Université Paris 7, 2009
- [4] AIT BEN HAMMOU Nabil « Préparation de photo catalyseur à base de Co-ZnO et son application dans la photo dégradation de colorant Rhodamine 6G » MASTER EN GENIE DES PROCEDES ; Université De Blida 1, 2015
- [5]. Biju Mani Rajbongshi, S.K. Samdarshi « Cobalt-doped zinc blende–wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum » : journal, Solar and Energy Materials Laboratory, Department of Energy, Tezpur University, Tezpur 784028, Assam, Indiaa, 2014.
- [6]. NAIDJA Lamri « Elimination Du Colorant Orange II En Solution Aqueuse, Par Voie Photochimique Et Par Adsorption ». Mémoire Magister En Chimie, Université Mentouri De Constantine, 2010
- [7]. TRABELSI Hassen « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse ».Thèse De Doctorat, Université De Monastir, 2014
- [8]. HAMMAMI Samiha « Etude de d'dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la d'dépollution des rejets industriels », Thèse Doctorat, 2008
- [9]. ZIDANI Leila « Etude De La Dégradation De Quatre Colorants Azoïques Par Photocatalyse – Comparaison Avec D'autres Procèdes D'oxydation Avances (POAs) » . Mémoire Magister, Université de Batna

- [10]. ZAVISKA François, DROGUI Patrick, Mercier Guy et Blais Jean-François « 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, vol. 22, n° 4, 2009, p. 535-564.2009
- [11]. BOUMAHDI Nacera « Etude de l'influence de l'ajout du tungstène dans une montmorillonite pontée par tio₂ sur l'élimination photocatalytique du pentachlorophenol dans l'eau » : mémoire de magistère, Université Blida 1. 2008
- [12]. GHOMRI Riim « Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé », Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba. 2017
- [13]. Kołodziejczak Agnieszka - Radzimska and Teofil Jesionowski « Zinc Oxide—From Synthesis to Application » : A Review, Institute of Chemical Technology and Engineering, Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, M. Skłodowskiej-Curie 2, PL-60965 Poznan, Poland; E-Mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl. 2014
- [14]. Biju Mani Rajbongshi, S.K. Samdarshi « Cobalt-doped zinc blende–wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum » : journal, Solar and Energy Materials Laboratory, Department of Energy, Tezpur University, Tezpur 784028, Assam, Indiaa, 2014.
- [15]. PAGES Carole « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation » : Thèse doctorat, Toulouse, France, 2007.
- [16] Moustaghir Abdellah « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application a la photoprotection du polycarbonate » Thèse Doctorat, Université Blaise Pascal ,2004
- [17]. BENSMAN Fatima « Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau » : Thèse master, Université de Tlemcen.2015
- [18]. Manjula G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani «Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles»: Materials Letters, 65. 1797–1800. 2011

- [19]. SALEEM Muhammad , Liang Fang^{1,2}, Aneela Wakeel¹, M. Rashad¹, C. Y. Kong³ «Simple Preparation and Characterization of Nano-Crystalline Zinc Oxide Thin Films by Sol-Gel Method on Glass Substrate » : World Journal of Condensed Matter Physics, 2012, 10-15.2012
- [20]. Cobalt-doped zincblende–wurtzite mixed-phase ZnO Photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum Biju Mani Rajbongshi, S.K. Samdarshi*Solar and Energy Materials Laboratory, Department of Energy, Tezpur University, Tezpur 784028, Assam, India.2014
- [21]. Ghazlane Habba Yamina « Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l’environnement : détection de gaz et dépollution de l’eau » Thèse de Docteur de l’Université Paris-Est. 2017
- [22]. Vincent Rogé, Anastasia Georgantzopoulou, Kahina Mehennaoui,c Ioana Fechete, François Garin, Aziz Dinia, Arno C. Gutleb, and Damien Lenoble « Tailoring the optical properties of ZnO nano-layers and their effect on in-vitro biocompatibility » . The Royal Society of Chemistry 2015

ANNEXE :

L'appareil utilisé est de type spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU UV-1800 à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur avec une cellule de 10 mm voir figure.



Figure : UV-vis SHIMADZU UV-1800

