

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

Laboratoire de Génie Chimique



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie chimique

**Applications photocatalytiques des
nanocomposites à base d'oxyde de Zinc et Sulfure
de Cadmium (ZnO/CdS) dans la dégradation de la
rohdamine 6G**

Présenté par :

AINAOUI Samira

Encadré par :

Pr. BOUTOUMI Hussein

Année universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier ma promoteur Monsieur H.BOUTOUMI, Maître de conférences à l'université de Blida. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude ainsi que

ma reconnaissance pour son aide précieuse, ces conseils éclairés, son soutien moral et aussi pour sa gentillesse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres des jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail .

A tous les techniciens et les administrateurs de l'institut de Génie des procédés et aussi ; à tous ceux ont de loin ou de près renseignés à élaborer mon humble travail.

Enfin, je remercie mes parents pour m'avoir facilité la vie et donner tout ce que j'en avais besoin pour réussir dans mes études.

DEDICATIONS

Je dédie ce travail à;

A mon père : Mr. AINAOUI Mohamed.

A ma chère mère : Mm. MOUMENI Yamina.

A mes sœurs : Yamina ,Nadia,Fatima.

A mes frères : Mohamed,Salim..

Ainsi toute la famille AINAOUI.

A tous mes amis spécialement : Kamel.

Et toute la promotion 2018-2019 Génie des procédés.

Samira.

RESUME

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique de photocatalyseur d'oxyde de zinc ZnO , des nanocomposites à base d'hétérojonction de d'oxyde de zinc et sulfure de cadmium à différents rapports ,on été préparés par la méthode précipitation à 100°C.

La caractérisation des photocatalyseurs synthétisés par diffraction X (DRX), nous a montré la formation des phases de structure wurtzite des nanoparticules de ZnO pures et ZnO dopé.

Le colorant Rhodamine 6G a été utilisé comme composé modèle pour tester l'activité photocatalytique des photocatalyseurs synthétisés sous irradiation UV-VIS. Les meilleurs résultats de dégradation ont été obtenus avec le photocatalyseur ZnO dopé avec 3% de sulfure de cadmium. L'effet de certains paramètres opérationnels (la puissance de calcinations sous irradiation d'un four à micro-ondes , le pH de la solution) sur la photodégradation a été élaboré dans cette étude.

Mots clé : :Activité photocatalytique – ZnO – CdS – photodégradation – Rhodamine 6G.

ABSTRACT

In order to improve the photocatalytic activity of the photocatalyst zinc oxide ZnO, a nanocomposites based heterojunction of zinc oxide and cadmium sulphide at different raport, were prepared by the precipitation method at 100°C.

The characterization of photocatalysts synthesized by X diffraction (DRX), showed us the formation of the wurtzite structure phases of pure ZnO and ZnO doped nanoparticles. The Rhodamine 6G dye was used as a model compound to test the photocatalytic activity of photocatalysts synthesized under UV-VIS irradiation. The best degradation results were obtained with the ZnO photocatalyst doped with 3% cadmium sulphide. The effect of certain operational parameters (the power of heating under irradiation of a microwave oven, the pH of the solution) on photogradation was developed in this study.

Keywords: Photocatalytic Activity - ZnO - CdS - Photodgradation–Rhodamine 6G.

ملخص

بهدف تحسين فعالية التحفيز الضوئي للمحفز ضوئي أكسيد الزنك ، تم تحضير مركبات النانومترية القائمة على اساس دمج أكسيد الزنك وكبريتيد الكاديوم بنسب مختلفة ، بطريقة الترسيب عند 100 درجة حرارة.

دراسة خصائص المركبات النانومترية المحضرة بتوهج الاشعة السينية سمح بتحديد التركيب البلوري المكعبة للمركبات أكسيد الزنك النقي أو المنشط وهو مطلق عليه "ورثرت".

استخدم الرودائن ج 6 كمركب نموذجي لاختبار فعالية التحفيز الضوئي للمركبات تحت الاضاءة .تم الحصول على أفضل نتائج من قبل المحفز الضوئي أكسيد الزنك المنشط بكبريتيد الكاديوم بنسبة 3%. تم تطوير تأثير بعض العوامل (قوة التكيلس بأشعة فرن الميكروويف ، الأس الهيدروجيني للمحلول) على التفكك الضوئي في هذه الدراسة.

الكلمات المفتاحية : فعالية التحفيز الضوئي- أكسيد الزنك- كبريتيد الكاديوم - التفكك الضوئي- الرودائن ج 6.

REMERCIEMENTS

RESUME

TABLE DES MATIERES

LISTEE DES FIGURES ;LISTEE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1:ASPECT THEORIQUE	3
1.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	3
1.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'OXYDATIONS AVANCEES	5
1.3 PHOTOCATALYSE HETEROGENE	5
1.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène	6
1.3.2 Radical hydroxyle $\text{OH}^\bullet$:	8
1.3.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène:	8
1.3.4 Application de la photocatalyse hétérogène :	9
1.3.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène :	9
1.4 Les semi-conducteurs	10
1.4.1 Types des semi-conducteurs	11
1.5 semi-conducteur actif en photocatalyse	12
1.6 L'oxyde de zinc:	13
1.6.1 Les différentes structures du L'oxyde de zinc:	13
1.6.2 Les nanoparticules de ZnO :	16
1.6.3 Les applications des nanoparticules de ZnO :	19
1.7 dopage de l'oxyde de zinc par le sulfure de cadmium:	19
1.7.1 Le choix du CdS	19
1.7.2 Principe de dopage	19
1.8 les colorants :	21

1.8.1 Généralité :	21
1.8.2 L'utilisation et l'application des colorants	23
1.8.3 PROCÉDÉS CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX CONTENANT DES COLORANTS	23
1.8.4 Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement	25
1.8.5 la rhodamine 6G :	26
CHAPITRE 2: MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES	28
2-1 PRESENTATION DES PRODUITS ET APPAREILS	28
2.1.1 Produits et réactifs chimiques utilisés	28
2.1.2 Appareillages	29
2.2 Méthode d'analyse des solutions	29
2.3 Détermination de la courbe d'étalonnage	30
2.4 Préparation des photocatalyseurs	31
2.4.1 Préparation de Cds	31
2.4.2 Préparation de ZnO	32
2.4.3 Préparation du nanocomposite CdS-ZnO	32
2.5 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS	33
2.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)	33
2.5.2 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	34
2.5.3 Choix de polluant à étudier	35
2.6 Mise en œuvre des réactions photocatalytiques	35
2.6.1 Test de photolyse de Rhodamine 6G	35
2.6.2 Test d'adsorption	36
2.6.3 Test de photocatalyse	36
2.7 Le réacteur utilisé pour la dégradation	36

2.8 Effet du PH	37
2.9 Le choix de meilleur pourcentage de dopage	37
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	38
3.1 CARACTERISATION	38
3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	38
3.1.2 Analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)	41
3.2 TEST PRELIMINAIRE	43
3.2.1 COURBE D'ETALONNAGE	43
3.2.2 Test de photolyse	45
3.2.3 Test d'adsorption	45
3.2.4 Les tests photocatalytiques	47
CONCLUSION	53

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1: Schhima descriptif des procédés d'oxydation avancé.....	4
Figure1. 2: Principe de la photocatalys hétérogène ZnO.....	6
Figure 1.3: Semi-conducteur de type n.....	11
Figure1. 4: Semi -conducteur de type p.....	11
Figure1.5: Structure cristalline de ZnO en phase a)NaCl;b)Zinc blende;et c)Würtzite.D'après Ogur et al.....	14
Figure 1.6: Structure cristallographique du ZnO(Würtzite) [18].....	14
Figure 1.7 : A gauche sont illustrés différents types des nanostructures : a) Tétrapodes, b)nano-aiguilles, c) nano piliers, d) coques, e) nanopiliers facettés, f) rubans/peigne.....	17
Figure1.8: Principe de la photocatalys hétérogène ZnO.....	20

CHAPITRE 2

Figure 2.1 : spectrophotomètre (UV-1800).....	30
Figure 2.2 : montage qui présenter le synthèse de CdS.....	32
Figure 2.3 : montage qui présenter le synthèse de ZnO.....	32
Figure 2.4: Montage du photo-réacteur.....	37

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Fiche JCPDS numéro 36-1451.....	39
Figure 3.2: Spectre de diffraction X de nanocomposite de ZnO.....	40
Figure 3.3 : Spectre de diffraction X de nanocomposite de ZnO/CdS : non calciné et calciné à 400°C.....	40
Figure 3.4: Spectre de diffraction X de nanocomposite de CdS.....	41
Figure 3.5: Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO/CdS non calciné et calciné à 400°C.....	41
Figure 3.6: Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO seul non calciné et calciné à 400°C.....	42

Figure 3.7 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 6.....	44
Figure 3.8 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 9.....	44
Figure 3.9 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 3.....	44
Figure 3.10 : Photolyse du colorant rhodamine 6G(10 ppm) sous irradiation UV-Vis.....	45
Figure 3.11: Adsorption du Rhodamine 6G pH neutre de concentration 10 mg/l en présence des catalyseurs : CdS, ZnO non calciné , ZnO calciné à 400 °C , ZnO/CdS non calciné , ZnO/CdS calciné à 400 °C.....	46
Figure 3.12 : Dégradation photocatalytique de 10 ppm du R6G par différents pourcentages de dopage ZnO-CdS.....	47
Figure 3.13: Dégradation photocatalytique du R6G pH neutre en présence de CdS/ZnO : (a) calciné 400 °C ;(b)non calciné ;et ZnO (c) calciné 400 °C ;(d) non calciné	48
Figure 3.14 : dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO non calciné et pH=9(a),pH=3(c).pH=6.86(b).....	49
Figure 3.15: dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO calciné à 400 °C et pH=9(a),pH=6,86(b) ,pH=3(c).....	50
Figure 3.16 : dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO/CdS non calciné et pH=9(a),pH=3(c) ,pH=6.86(b).....	50
Figure 3.17: dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO/CdS calciné à 400 °C et pH=9(a),pH=6,86(b) ,pH=3(c).....	51

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1.1:Classification des semi-conducteurs de type n et p	12
Tableau 1.2: Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc	16
Tableau 1.3 : les familles des colorants et leur groupement caractéristique.....	22
Tableau 1.4 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques.....	24
Tableau 1.5 : les caractéristiques de la rhodamine 6G.....	27

CHAPITRE 2

Tableau 2.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés.....	28
Tableau 2. 2 : Caractéristiques de Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO.....	34

CHAPITRE 3

Tableau 3.1: Rendements de la dégradation photocatalytique.....	51
--	----

INTRODUCTION GENERALE

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans des conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...)

l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (AOPs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les AOPs sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que des radicaux hydroxyles. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la minéralisation des composés organiques.

La Photocatalyse hétérogène a émergé depuis quelques années sans que son application industrielle soit très importante [1], Elle a bénéficié des récentes avancées technologiques dues à un effort de recherche qui lui ont permis de se développer. Dans ces réactions, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photo-catalyseurs » [2].

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, tel 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), une conductivité de type n, 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 [3]. ZnO peut absorber la lumière UV de longueur d'onde égale ou inférieure à 385 nm. Cependant, pour une meilleure efficacité photocatalytique 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 oeuvre des ions de métaux de transition, ou par dopage [3]. Parmi eux sulfure de cadmium (CdS) est le préféré parce que 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.

Dans la présente étude, on va procéder avec deux méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO, la méthode précipitation ainsi que le dopage de ce dernier par le sulfure de cadmium (CdS), l'effet du dopage de sulfure de cadmium sur la photo catalytique a été étudié.

CHAPITRE 1:

ASPECT THEORIQUE

1.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les procédés d'oxydation avancée (POA). C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement le radical hydroxyle ($\text{OH}^\bullet$) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer l'avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des ($\text{OH}^\bullet$). En plus, ces procédés permettent la désinfection de l'eau par l'élimination des bactéries et des virus [4]. On peut classer les procédés d'oxydation avancés en tenant compte de la phase dans laquelle le procédé se déroule.

Par conséquent, des procédés homogènes et d'autres hétérogènes peuvent être différenciés (**Figure 1**)

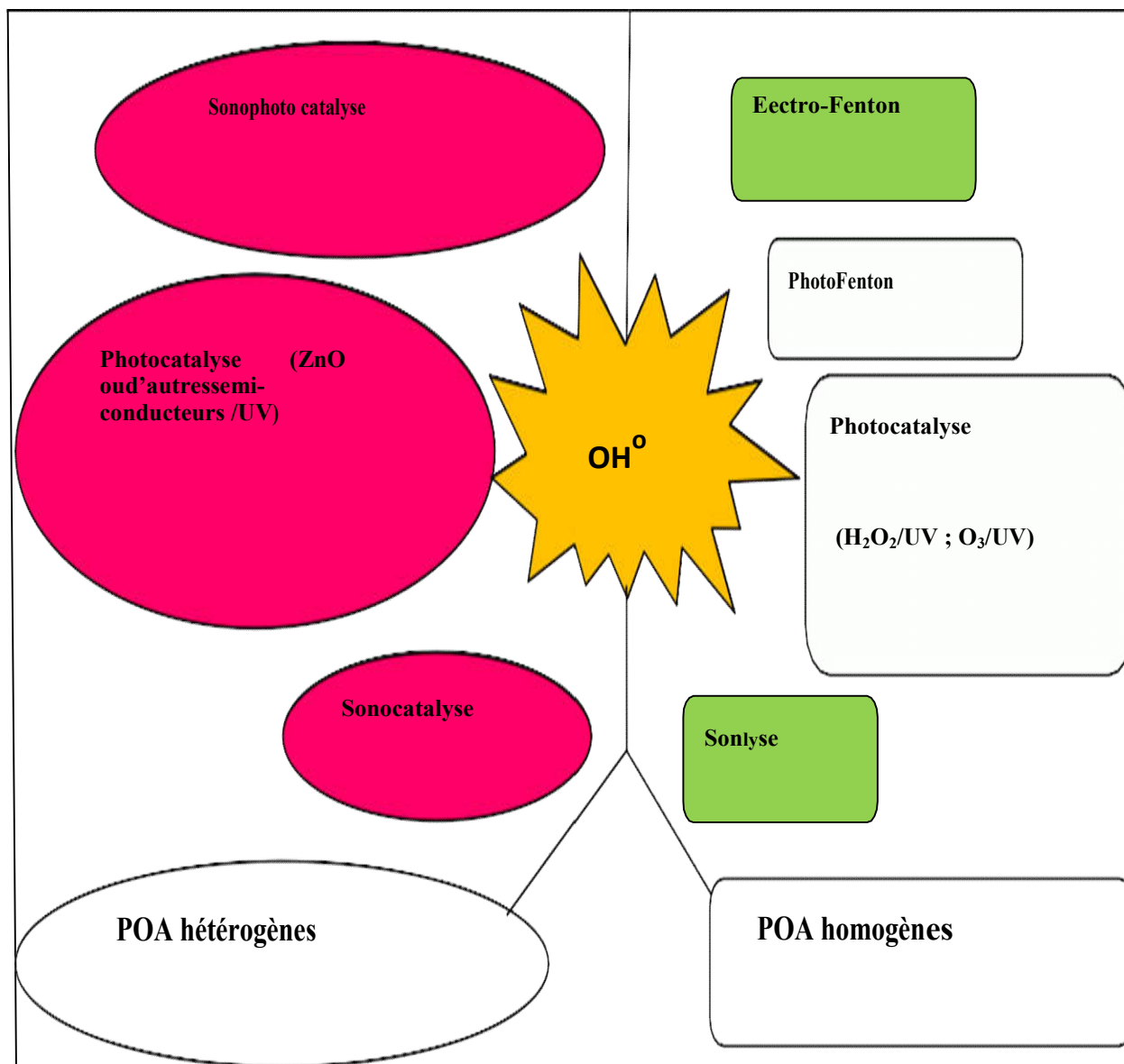


Figure 1.1: Schhima descriptif des procédés d'oxydation avancé

1.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'OXYDATIONS AVANCEES

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories:

- Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $OH^\bullet$.
- La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que ZnO.
- La radiolyse : Des espèces $OH^\bullet$, $H^\bullet$, e_{aq}^- sont produites par irradiation de forte énergie (Rayon γ) des solutions à traiter.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc

1.3 PHOTOCATALYSE HETEROGENE

La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancés qui se développe rapidement en sortant des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs industriels. Elle consiste à dégrader de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les colorants, solvants, engrais, pesticides

.....etc. Cette dégradation peut être totale (Formation de CO_2 , H_2O et minéraux) ou partielle (génération des produits intermédiaires).

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de particules d'un semiconducteur (photocatalyseur : ZnO, TiO_2 , etc...) en contact direct avec un liquide, un dépôt ou un gaz.

1.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

Le Schéma de la(**figure 1.2**) correspond au principe de la photocatalyse [5] qui repose sur l'absorption, par le semi-conducteur (exemple ZnO), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur . Cette absorption d'énergie provoque le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi un déficit électronique ou " trou " dans la bande de valence. Les trous h^+ réagissent alors avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions HO^- et les produits organiques RH adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant les radicaux $HO^\bullet$ et $R^\bullet$.

Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène O_2 pour former les radicaux anions superoxydes $O_2^{\bullet-}$.

L'attaque directe des polluants et la formation de radicaux libres, permet d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène et d'eau (présent dans l'atmosphère). En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, la recombinaison électron/trou sera le phénomène qui peut avoir lieu. L'efficacité du procédé est donc limitée par ce processus de recombinaison.

Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à la minéralisation du polluant par la formation de H_2O , CO_2 et de sels minéraux [6].

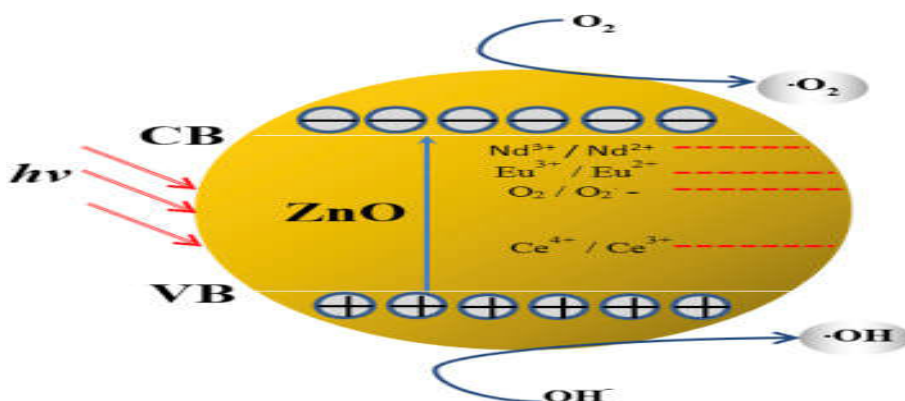
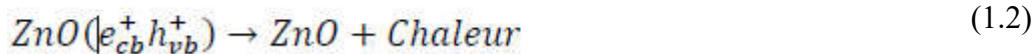
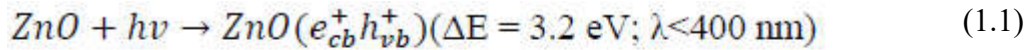


Figure1. 2:Principe de la photocatalys hétérogène ZnO.

Le processus photocatalytique est décrit ci-dessous :

-Génération de pair électron trou :

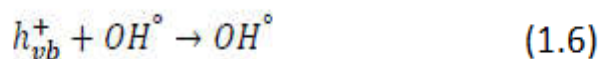
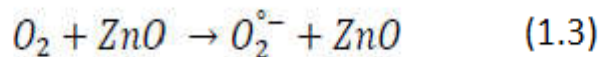
La réaction photocatalytique est initiée lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (gap). Cette excitation photonique implique une transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction ce qui induit la promotion d'une paires électron/trou (e^-/h^+), ou lacune électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur adéquat via un transfert inter-facial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur absorbé.



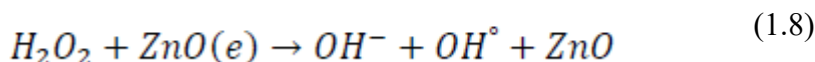
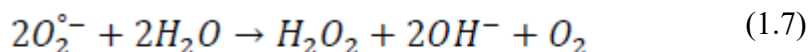
L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons et de manière similaire, l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Des réactions d'oxydo-réductions sont alors possibles [5].

-Réduction d'un accepteur d'électron:

Les électrons doivent être rapidement capturés par un accepteur d'électrons, en générale l'oxygène moléculaire de l'air présent en large excès par rapport aux produits oxydables jouera le rôle d'accepteur d'électrons naturel. Il a été établi que la réaction d'un électron avec l'oxygène forme un radical ion superoxyde $O_2^{\circ-}$ (Réaction 1.4) ainsi que son acide conjugué OH_2° (radicalhydro-peroxyde) (Réaction 1.7) [5] :

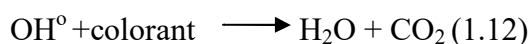
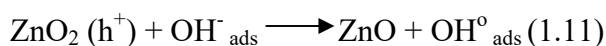
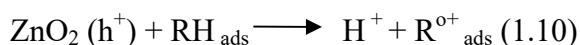
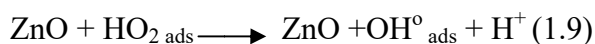


L'ion superoxyde $O_2^{\circ-}$ peut réagir avec H_2O pour donner OH° , OH^- et O_2 comme il est montré par les réactions suivantes :



-Oxydation d'un donneur d'électron:

Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables de réagir avec un donneur d'électrons tel que le réactif RH adsorbé à la surface du catalyseur pour donner une espèce radicalaire très réactive R° , ils pourront réagir aussi avec l'eau adsorbée ; déjà présente dans le milieu ou produite pendant la réaction pour former des radicaux hydroxyles OH° selon les réactions suivantes [7] :



1.3.2 Radical hydroxyle OH° :

Comme décrit précédemment, les techniques d'oxydation avancées, peuvent être un moyen efficace pour la dépollution des eaux contaminées. Elles sont basées sur la génération de radicaux très oxydants et principalement le radical hydroxyle. Ce dernier est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH [80]. Il est très peu diffusant et sa durée de vie est très courte, ce qui le conduit à réagir avec les polluants présents en solution sur leur lieu de production. Les vitesses de réaction entre les radicaux $^{\circ}OH$ et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de $10^9 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8, 9].

1.3.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène:

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont : la concentration en catalyseur, la concentration initiale du polluant, le pH, le flux lumineux, la structure cristalline, la taille des particules, la composition aqueuse, l'oxygène dissous et la température.

1.3.4 Application de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse Hétérogène est arrivée à maturité. Elle se révèle à la fois comme science catalytique et comme domaine d'applications très varié on peut citer [10] :

Le dépôt de ZnO sous différentes formes : couches minces, matériaux autonettoyants.

- La dégradabilité des substances toxiques en ultra-traces dans l'eau
- Le traitement de l'air (des odeurs, des gaz toxiques)
- Le traitement de l'eau avec l'élimination des polluants.
- L'utilisation de l'énergie solaire pour la potabilisation de l'eau.

1.3.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène :

Les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique :

- Une majorité de composés organiques et minéraux peuvent être dégradés.
- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- La réaction photocatalytique a lieu à température ambiante et à pression atmosphérique, l'activation chimique est réalisée exclusivement par l'irradiation photonique.

• La mise en oeuvre de la photocatalyse est simple et économique, de plus, elle ne nécessite qu'un faible encombrement ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.

- Les inconvénients les plus importants sont [11] :
- Limitation par le transfert de masse;
- Nécessité de récupération du catalyseur après réaction;

1.4 Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se présentent comme un vaste groupe de solides qui occupent une position intermédiaire entre les métaux et les diélectriques (isolants).

La différence entre eux, réside avant tout dans la valeur de leur conductibilité électrique, cette différence n'est pas seulement quantitative mais aussi qualitative, sous l'influence d'un facteur donné, ces facteurs sont les impuretés, la température et le champ électrique.

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique 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.

1.4.1 Types des semi-conducteurs

1.4.1.1 Les semi-conducteurs du 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 1.3) [12]

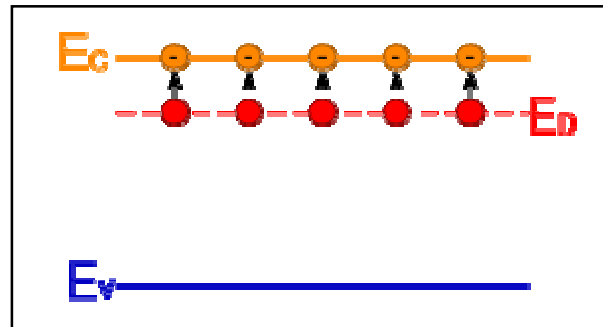


Figure 1.3:Semi-conducteur de type n.

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.

1.4.1.2 Les semi-conducteurs 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 1.4). 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 [13].

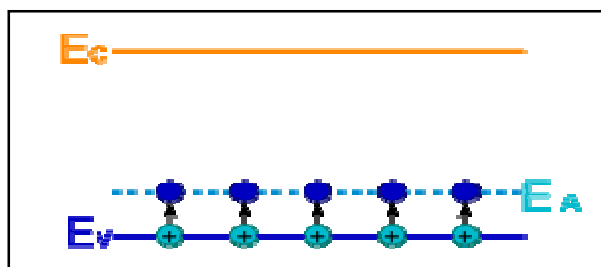


Figure1. 4: Semi -conducteur de type p

L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence

Ces oxydes métalliques possèdent la forme d'état d'oxydation le plus bas (exp : Cu^+ , Co^{2+} , Ni^{+2}), qui peut ensuite entrer dans l'état d'oxydation plus élevé (exp: Cu^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+}).

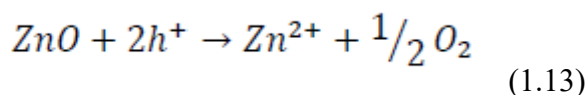
Les semi-conducteurs n et p sont classés selon leurs propriétés électroniques dans le (tableau 1.1) :

Tableau 1.1:Classification des semi-conducteurs de type n et p

Semi-conducteur de type n	Semi-conducteur de type p
ZnO, CdO, HgO, SnO ₂ , As ₂ O ₅ , Pb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , GeO ₂ , MoO ₃ , Ta ₂ O ₅ , WO ₃ , UO ₃ , Nb ₂ O ₅	NiO, Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO, CoO, Cu ₂ O, Ag ₂ O, PtO

1.5 semi-conducteur actif en photocatalyse

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 photo-catalyseurs les plus étudiés sont TiO₂, ZnO et CdS. Les ZnO pourraient être des photo-catalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-corrosion (Réaction 1.13). Cette réaction affaiblit l'activité photocatalytique.



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 [14].

1.6 L'oxyde de zinc:

L'oxyde de zinc est un photocatalyseur très utilisé pour la photo-dégradation des polluants organiques, sous l'irradiation UV, et pour étendre son activité à la gamme visible (la lumière solaire), le dopage par un ensemble de métaux de transition. Parmi eux le Cds est le préféré parce que le rayon ionique du cds ($0.58\text{\AA}$) 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 [15].

C' est un semi-conducteur avec des propriétés physico-chimiques uniques, telles que la stabilité chimique élevée, coefficient de couplage électrochimique haut, 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) ($3,37\text{ eV}$), l'énergie de liaison d'excitation élevée (60 MeV), ainsi sa surface BET ($50\text{ m}^2/\text{g}$) 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 [16].

L'oxyde de zinc se produit dans une très grande variété de structures et offre une large gamme de propriétés. La variété de méthodes pour la production de ZnO, telles que la précipitation dans une solution d'eau, le procédé sol-gel, permet d'obtenir des produits avec des particules qui diffèrent par la forme, la taille et la structure spatiale [16].

1.6.1 Les différentes structures du L'oxyde de zinc:

Trois phases cristallographiques différentes existe pour le ZnO: la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Zinc blende), et la phase B1 (Rock Salt) (figure (1.5)). La structure hexagonale Wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure Rock Salt (type NaCl) est obtenue

lorsqu'une pression hydrostatique (10 – 15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

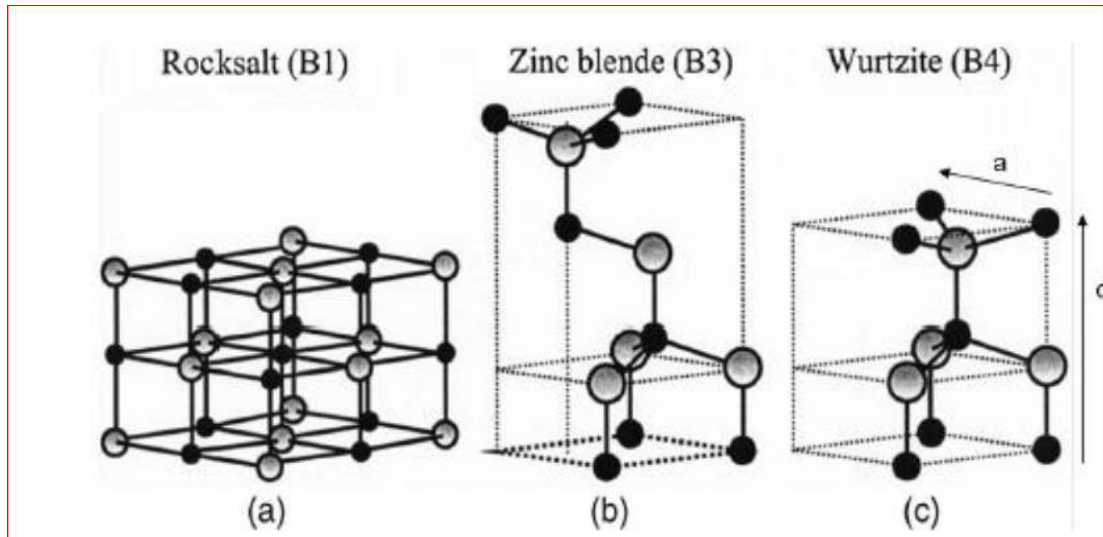


Figure 1.5: Structure cristalline de ZnO en phase a)NaCl;b)Zinc blende;et c)Würtzite.D'après Ogur et al.[17]

La figure (1.6) représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite ZnO dont les paramètres de maille sont $a = 3,2498 \text{ \AA}$ et $c = 5,2066 \text{ \AA}$.

la structure est décrite par deux réseaux type hexagonal compact; l'un de Zn^{+2} et l'autre O^{2-} de décalés d'un vecteur $\mu = 0,379 c$, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres $\text{Zn}(\text{O})_4$ imbriqués les uns dans les autres.

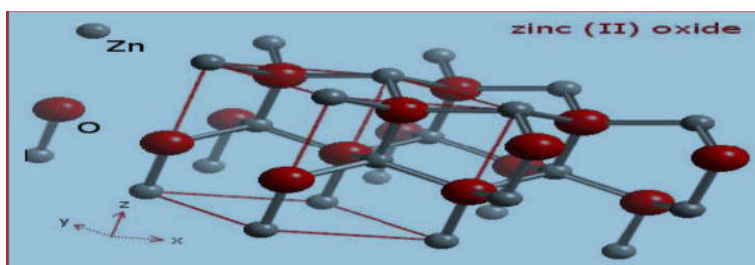


Figure 1.6: Structure cristallographique du ZnO(Würtzite) [18]

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc.

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

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

Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° et les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

O : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2) et Zn : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8). Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis versa figure (1-6).

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{+2} .

Dans le tableau (1.2), on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [19], laissant des espaces vides de rayon $0.95\text{\AA}$. 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 qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Tableau 1.2: Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc

Réseau		Hexagonal Würtzite	
Paramètres de maille		$a=3.2499 \text{ \AA}$ $c=5.2060 \text{ \AA}$	$\Rightarrow c/a=1.6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{+2} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c Pour les trois autres	$d=1.96 \text{ \AA}$ $d=1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1.31 \text{ \AA}$	O neutre = $0.66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{+2} = 0.60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{+2}=0.74 \text{ \AA}$ $O^{2-}=1.24 \text{ \AA}$	

1.6.2 Les nanoparticules de ZnO :

1.6.2.1 Propriétés structurales:

Lorsque la taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, les propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille.

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux.

Outre les couches minces 2D, les nano piliers 1D et autres nanoparticules 0D, il existe un grand nombre de nanostructures de ZnO exotiques comme les nano rubans ,les nano tétrapodes, les nano roses des sables, nano hélices, etc... Ces structures peuvent être obtenues par voie physique grâce à différentes méthodes de synthèse telles la MOCVD, la MBE, la CVD etc..., Quelques exemples de nanostructures de ZnO sont présentés sur la figure (1.9) il est intéressant de constater que la plupart de ces nanostructures sont fortement anisotropes. Cette anisotropie est due à la présence de plan de charge selon les direction (0001) et $(0001\bar{1})$,respectivement chargés négativement et positivement. l'existence des tels plans est déstabilisante pour l'édifice considéré à cause du fort moment dipolaire qu'ils induisent.

Afin de minimiser leur énergie les nanostructures vont chercher à ne pas présenter de tels plans, ce qui a pour effet une croissance anisotrope selon l'axe c pouvant mener à des structures en hélices ou en piliers Ce type de mécanisme est le

même que celui mis en jeu lors de la croissance de nano cristaux de NaCl qui ne présentent que des plans libres (100) neutres. Ces plans de charges peuvent se stabiliser selon divers mécanismes impliquant une reconstruction de surface ou l'adsorption d'une molécule telle CO ou H. [20]

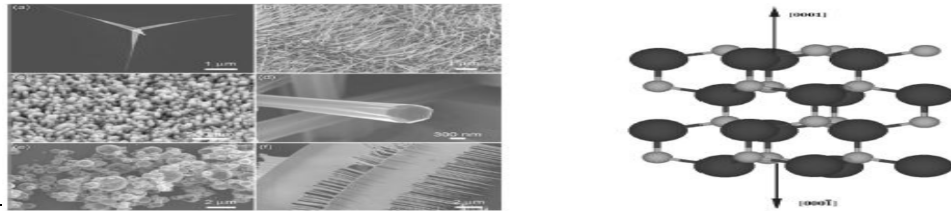


Figure (1.7) : A gauche sont illustrés différents types des nanostructures : a) Tétrapodes, b) nano-aiguilles, c) nano piliers, d) coques, e) nanopilliers facettés, f) rubans/peigne.[21]

1.6.2.2 Propriétés optiques:

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface. Récemment, on a mis au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation à température ambiante des nanoparticules de ZnO cristallines de taille et de forme contrôlées lorsque la taille des particules de ZnO diminue fortement un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers la haute énergie est observé. C'est ce qui peut expliquer l'observation d'une émission soit jaune, soit bleu ou encore blanche, correspondant à la superposition des deux premières

Les propriétés optiques peuvent être largement modifiées par la nano structuration. Cependant compte tenu de la faible extension spatiale de l'exciton (2,3 nm), les modifications dues aux effets quantiques des tailles ne sont accessibles qu'à des tailles inférieures à 10 nm. Les propriétés de luminescence liées aux défauts vont elles aussi être influencées indirectement par la nano structuration.

En effet, certains défauts cristallins, et particulièrement ceux dont l'extension spatiale est de l'ordre de plusieurs nanomètres, comme les dislocations ou les défauts d'empilements, seront logiquement influencés par la nano structuration. à l'inverse, la part importante de surface disponible sur les échantillons nanostructures constitue un réservoir des défauts dont le nombre et le type dépendent de la qualité de la surface considérée. L'influence de la nano structuration sur les défauts constitue donc un subtil

équilibre entre la création de défauts en surface et la passivation des défauts étendus en volume dont le résultat n'est pas connu à l'avance . [22]

1.6.2.3 Propriétés électriques et électroniques:

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En générale, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans des nombreux domaines comme l'élaboration des capteurs photosensibles dans l'ultraviolet des capteurs chimiques ou de laser émettant dans l'ultraviolet.

La nanoparticule la plus simple consiste idéalement en un cristal de petite taille de forme sphérique ou cubique appelé puits quantique. bien qu'elle n'existe pas dans la nature, la notion de puits quantiques permet d'appréhender les caractéristiques fondamentales des nanoparticules.

Les propriétés électroniques des nano cristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques. Les porteurs des charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux exciteur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nano cristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets:

- L'apparition des transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.
- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.
- Les nanomatériaux possèdent une grande densité des défauts de structure (défauts ponctuels, joints des grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique électronique et influence les propriétés de transport des ces matériaux : conductivité électrique et diffusion atomique

1.6.3 Les applications des nanoparticules de ZnO:

Fabrication des:

- Céramique
- Produits alimentaires(additif)
- Fabrication du béton. (additif)
- Protection contre les rayons ultraviolets
- La protection de dispositifs électroniques[23]
- Crèmes solaires.
- Caoutchouc et des cigarettes.
- Réacteurs photo catalytiques [24]
- Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote .

1.7 dopage de l'oxyde de zinc par le sulfure de cadmium:

1.7.1 Le choix du CdS

Le CdS appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important de type n qui a, à température ambiante, une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser comme une couche tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques poly cristallines bien connues tels que, CdTe et CIGS et dans les cellules solaires photo électrochimiques (PEC). La structure de la cellule solaire basée sur le CdS montre une meilleure captivité optique et des rendements élevés [25], à bande interdite relativement étroite (2,4 eV). Le sulfure de cadmium est l'un des semi-conducteurs les plus importants, possédant des propriétés optiques excellentes, de nombreuses recherches ont été consacrées à la synthèse et à l'étude des propriétés optiques des nanoparticules CdS [26].

1.7.2 Principe de dopage

Parmi les différentes nanostructures de semi-conducteurs couplées, dans la poursuite de la dégradation photocatalytique, nanocomposites à base de ZnO acquies une importance extrême pour ses différents avantages comme bande interdite (3,37 eV), facilité de cristallisation, croissance anisotrope, non toxicité, énergie de liaison

d'excitation supérieure de 60 meV, Cependant, en raison de sa large bande énergie gap, sa photoréponse est largement limitée à l'ultraviolet qui représente seulement 4% du spectre solaire total. Accouplé les semi-conducteurs fournissent l'occasion de sensibiliser un large semiconducteur à bande interdite ZnO, par des semiconducteurs à bande interdite faible / moyenne CdS de bande interdite (2,42 eV), ayant des coefficients d'absorption et structure de réseau similaire à ZnO, est un du sensibilisateur le plus approprié pour ZnO.

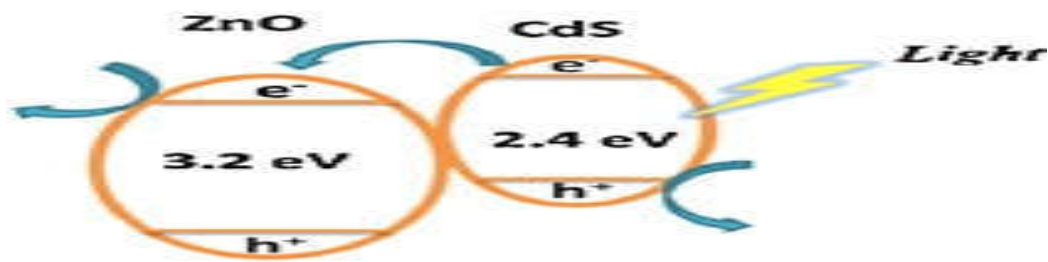


Figure 1.8: principe de dopage de l'oxyde de zinc par sulfure de cadmium

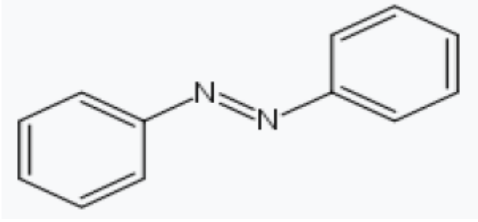
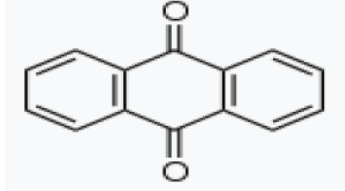
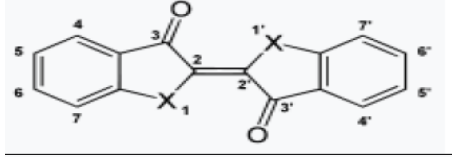
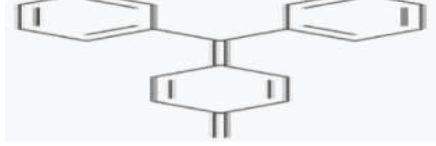
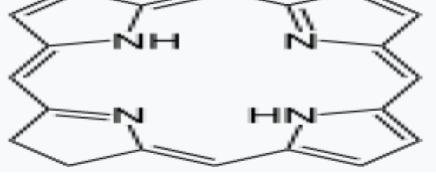
1.8 les colorants :

1.8.1 Généralité :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat.

Pour simplifier on a fait Le (**Tableau 1.3**) qui représente les familles des colorants et leur groupement caractéristique

Tableau 1.3 : les familles des colorants et leur groupement caractéristique [27].

Famille	Groupement caractéristique
Colorants azoïques : ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque également appelé groupement azo. Bien qu'incolore du fait de l'absence de d'auxochrome et d'une séquence de doubles liaisons conjuguées trop courtes, l'azobenzène est la plus petite molécule de cette famille	
Colorants anthraquinoniques : ils sont dérivés de l'anthraquinone	
Colorants indigoïques : ils sont dérivés de l'indigo	
Colorant de triarylméthane comme le vert malachite.	
Colorant de chlorophylla comme la chlorophylle.	
Colorant polyméthine, issu du groupement méthine comme l'anthocyanine.	

1.8.2 L'utilisation et l'application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [28] :

- Dans l'industrie textile.
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

1.8.3 PROCÉDÉS CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX CONTENANT DES COLORANTS

Parmi les six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution dans le monde on trouve le secteur textile. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter et elle est de plus en plus perçue comme une nuisance importante.

Les étapes du procédé de teinture demandent une grande consommation d'eau et des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues qui est dû en grande partie au degré de fixation des différents colorants aux fibres de textile (**Tableau 1.4**) [8]. Ces rejets organiques sont toxiques et par conséquent le traitement des eaux polluées est devenu une priorité.

L'élimination des différents polluants des rejets textiles compte tenu de leur hétérogénéité de composition nous oblige à passer par deux étapes. Dans la première on élimine la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles, d'après [29] se divisent en trois types : physiques, chimiques et biologiques [28]. Les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants. Nous prendrons soin d'évoquer à la fois leurs avantages et leurs inconvénients vis-à-vis du traitement des colorants.

Tableau 1.4 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques [28].

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80 – 93	7 – 20
Basique	Acrylique	97 – 98	2 – 3
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Directe	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	80 – 92	8 – 20
Réactif	Cellulose	50 – 80	20 – 50
Dispersé	Cellulose	60 – 70	30 – 40

1.8.3.1 Méthodes physiques

Filtration sur membrane ; consiste à faire passer l'effluent à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores. Leurs inconvénients et le coût et la limite dans leurs applications.

Adsorption sur charbon actif (ou un autre adsorbant) ; on utilise des matériaux adsorbants, mais reste très limitée vue qu'elle n'est efficace que sur certaines catégories de colorant [28].

Méthode physico-chimique de coagulation – floculation ; est basée sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes. Elle est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile, mais reste inefficaces contre les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques.

1.8.3.2 Méthodes chimiques

On fait appel aux techniques d'oxydations chimiques pour le traitement des composés organiques dangereux, en prétraitement avant les procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et enfin en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [28].

Parmi les méthodes de traitements chimiques on trouve les procédés classiques d'oxydations chimiques qui sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter, les principaux agents oxydants sont : Cl_2 , O_2 , H_2O_2 , O_3 .

1.8.3.3 Méthodes biologiques.

Cette méthode est basée sur la biotransformation microbienne des colorants. Des recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Elle est adaptée à un grand nombre de polluants organiques et favorable pour les eaux usées présentant un rapport $\text{DCO/DBO}_5 > 0,5$ (degré de dégradation biochimique) mais elle s'avère inefficace pour la plupart des colorants azoïques qui sont très stables et non biodégradables et aussi pour le traitement des effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, son coût des quantités importantes des boues biologiques générées par cette méthode, qu'il faut traiter[30,31].

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : traitements en aérobie (en présence de l'oxygène) et traitement en anaérobie (les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène).

1.8.4 Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement

Comme toute industrie, l'industrie des matières colorantes ou celle utilisant ces dernières, pollue par ses rejets l'environnement et engendre des problèmes toxicologiques pour l'être humain.

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondant impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la transmittance de la lumière, ce qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

Les groupements électrophiles ou radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

La formation d'amines primaires par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang. Due à leur nocivité, les colorants peuvent

entraîner une sensibilité par contact avec la peau (Eczéma).

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque), génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes [32].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

1.8.5 la rhodamine 6G :

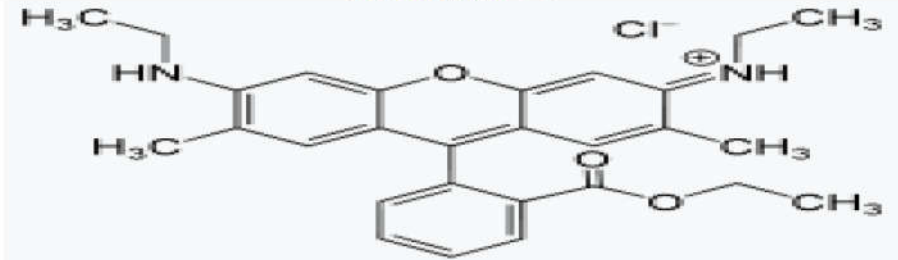
La rhodamine 6G est un composé organique colorant, une teinture. Elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants rhodamines sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. Les colorants rhodamines sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA.

La rhodamine 6G est aussi utilisée dans les lasers à colorants et est pompée par la seconde harmonique (à 532 nm) d'un laser Nd-YAG ou d'un laser azote. Ce colorant a une remarquable haute photostabilité, un rendement quantique très élevé (0.95), un coût peu élevé et sa gamme laser est proche de son maximum d'absorption (~530 nm). La gamme laser de ce colorant est de 555 à 585 nm avec un maximum à 585 nm.

La rhodamine 6G apparaît habituellement sous trois différentes formes. La forme chlorhydrate qui est une poudre bronze/rouge avec la formule brute $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$.

Bien que très soluble, cette formulation est très corrosive sur beaucoup de métaux sauf l'acier inoxydable. Les autres formulations sont moins solubles mais aussi moins corrosives. Le perchlorate de la rhodamine 6G, $C_{28}H_{31}ClN_2O_7$, est une poudre cristalline rouge tandis que le tétrafluoroborate, $C_{28}H_{31}BF_4N_2O_3$, est marron.

Tableau 1.5 : les caractéristiques de la rhodamine 6G [33]

Rhodamine 6G	
	
Identification	
Synonymes	Rhodamine 590, R6G, Rh6G, C.I. Pigment Rouge 81, C.I. Pigment Red 169, Basic Rhodamine jaune, C.I. 45160
Apparence	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{28}H_{31}Cl N_2 O_3$
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol C 70,21 %, H 6,52 %, Cl 7,4 %, N 5,85 %, O 10,02 %
Propriétés physiques	
Solubilité	20g/L (25 °C) dans l'eau
Masse volumique	1,26 g·cm ⁻³

CHAPITRE 2 :

MATERIELSET METHODES

EXPERIMENTALES

Ce chapitre englobe les méthodes de caractérisation et de préparation des nano composites (ZnO, CdS, ZnO/CdS), et leur application dans la dégradation photo catalyse du colorant Rhodamine 6G.

2 -1 Présentation des produits et appareils

2.1.1 Produits et réactifs chimiques utilisés

Les produits et réactifs chimiques utilisés durant cette étude sont regroupés dans le **Tableau 2.1**.

Tableau 2.1 : Produits et réactifs chimiques utilises

Produits	Formules chimiques	Pureté	Origine
Chlorure de sodium	NaCl	99%	Panreac
Nitrate d'argent	AgNO ₃	99,9%	Ampere
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	Cheminova
Chlorure de cadmium	CdCl ₂	99,99%	Sigma
Sulfure de sodium	Na ₂ S	99 %	Panreac
Nitrate de Zinc	Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	99%	Fluka
Colorant Rhodamine 6G	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	/	Sigma
Acétate de zinc dihydraté	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Zn, 2H ₂ O	≥ 99,5%	Merck
Ethanol à 96%	C ₂ H ₅ OH	96,0%	Biochem

2.1.2 Appareillages

Les équipements et appareillage utilisés sont :

- Centrifuges (Eppendorf 5804).
- PH-mètre (HANA HI 2210).
- bain ultrasons X-tra 30 H.
- Etuve (MEMMERT).
- Photo-réacteur.
- Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU UV-1800).
- Diffractomètre aux rayons X (BRUKER D8 ADVANCE).
- Four a calcination (**NABERTHERM P330**)

Bain à ultrason

Le bain à ultrasons ou nettoyage à ultrasons est une procédure accélérée de nettoyage de pièces ou de dissolution de produits par l'effet d'ondes mécaniques ultrasonores de fréquence généralement comprises entre 20 kHz et 400 kHz. Dans notre laboratoire on a le bain ultrason **Elmasonic X-tra 30 H**:

Le temps de dissolution ou de réaction chimique qui est court par rapport aux procédés classiques est parmi les critères de choix d'utilisation du bain ultrasons

2.2 Méthode d'analyse des solutions

Spectrophotomètre UV-visible

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.

Spectre UV-visible : tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm).

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

- Visible: 800 nm - 400 nm.

- proche-UV : 400 nm - 200 nm.

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 2.1). Il comprend :

- un monochromateur (fentes, des miroirs en réseau) ;
- un détecteur ;
- une source de rayonnement: une lampe d'UV et une lampe du Visible ;
- une cellule en verre d'épaisseur 0,5 cm.

Le principe du spectrophotomètre repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur donnée qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de la cuve qui mesure l'absorption du rayon incident

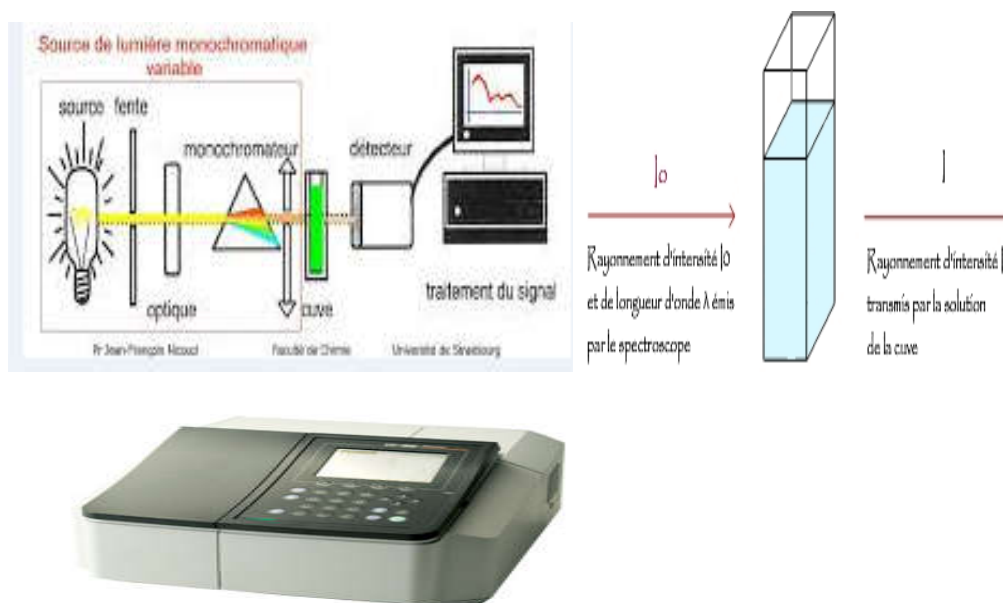


Figure 2.1 : spectrophotomètre (UV-1800).

2.3 Détermination de la courbe d'étalonnage

Par un spectre UV de colorant Rhodamine 6G de concentration 10mg / l dans le domaine de 200 à 800 nm, on a déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption de ce colorant, qui est 526 nm. A l'aide d'une série de solutions à différentes concentrations connues (2, 4, 6, 8, et 10 ppm), nous avons tracé la courbe d'étalonnage correspondante à ces solutions. Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de cette courbe ($Abs = f(C)$).

2.4 Préparation des photocatalyseurs

Les nanoparticules à base d'oxyde de zinc utilisées lors de cette étude ont été synthétisées par méthode précipitation. Cette méthode est l'une des techniques les plus efficaces et la plus simple pour la synthèse pour obtenir une meilleure distribution des tailles des particules.

➤ La précipitation

Le principe de cette méthode d'élaboration repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par le vieillissement en fonction de temps. D'après les données de la littérature, la synthèse d'oxyde de zinc et le sulfure de cadmium à l'échelle nanométrique, par la réaction de précipitation, peut être considérée comme une succession de plusieurs étapes.

2.4.1 Préparation de CdS

Pour la préparation de CdS nanoseed, CdCl_2 et Na_2S ont été utilisés comme réactifs avec un rapport molaire de 1: 1. Ces précurseurs ont été dissous dans de l'eau distillée sous agitation (20 min). Ensuite, la solution de Na_2S a été ajoutée goutte à goutte dans la solution de CdCl_2 la solution sous agitation constante. L'ensemble du système a été maintenu dans un bain de glace.

On a : la masse molaire de $\text{CdCl}_2 = 183.31 \text{ g/mole}$

La masse molaire de $\text{Na}_2\text{S} = 78 \text{ g/mole}$

Le précipité a été centrifugé et lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH devienne normal. La solution finale d'eau d'où le précipité a été pris a également été testée avec une solution de nitrate d'argent pour éliminer la présence de NaCl dans le produit. Enfin, la poudre obtenue a été séchée à 100 °C pendant 2 h dans un four à vide pour obtenir des nanoparticules de CdS qui seront utilisées comme nanoseed pour la prochaine partie de synthèse.

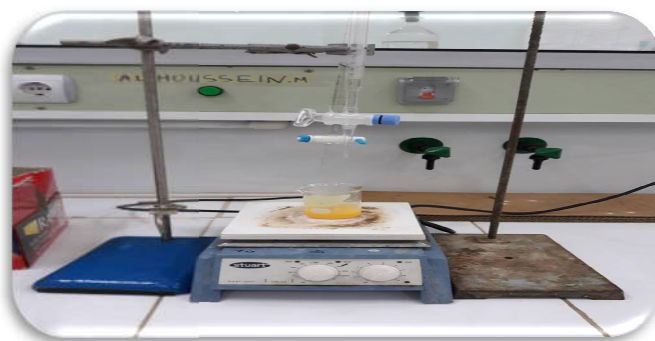


Figure 2.2 : montage qui présenter le synthèse de CdS.

2.4.2 Préparation de ZnO

Solution A : Dissolution de 1,48 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) dans 15 ml d'eau distillée.

Solution B : Dissolution de 0,4 g de NaOH dans 10 ml d'eau distillée.

La solution A et la solution B ont été ajoutées goutte à goutte dans la solution qui contient 25 ml d'eau distillée. Sous agi tation condition pendant 30 min pour la formation de cristal ZnO. Après la fin de la réaction, le précipité résultant a été centrifugé et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le PH devienne 7 puis séché dans un four sous vide à 100 °C pendant 2 h pour produire du nanocomposite ZnO.

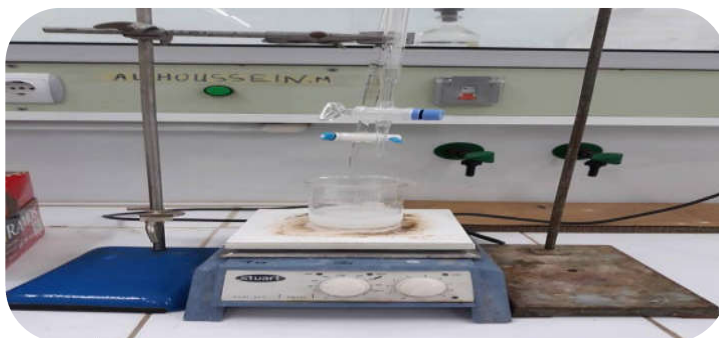


Figure 2.3 : montage qui présenter le synthèse de ZnO.

2.4.3 Préparation du nanocomposite CdS-ZnO

Pour produire du composite CdS-ZnO nano, des nanoparticules de 0,03 g de CdS ont été bien dispersées (soniqué pendant 30 min) dans 25 ml d'eau distillée (solution A). Séparément zinc solution de nitrate (B) en prenant 1,48 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

dans 15 ml d'eau DI et une solution de NaOH (C) en prenant 0,4 g de NaOH dans 10 ml d'eau DI ont également été préparés.

Puis la solution B et la solution C ont été ajoutées goutte à goutte dans la solution A sous agitation condition pendant 30 min pour la formation de cristal ZnO sur les sites de nucléation de CdS nanoseeds. Après la fin de la réaction, le précipité résultant a été centrifugé et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH devienne 7 puis séché dans un four sous vide à 100 C pendant 2 h pour produire du nanocomposite CdS-ZnO .

2.5 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

Méthodes de caractérisation des nanocomposites

. Dans ce contexte et pour voir les modifications apportées, les catalyseurs préparés dans ce travail ont été caractérisés en utilisant plusieurs techniques qui sont décrites ci-dessous :

2.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

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 : $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ Où :

n: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction (n=1,2,...),

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm),

d_l : Distance inter planaire entre les plans réticulaires la famille (hkl),

θ : Angle de diffraction (°).

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel HighScore Plus du fichier PDF-ICDD permet l'estimation semi quantitative des phases correspondantes détectées quand celle-ci est requise et/ou possible.

Le Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, possède un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, les essais passent dans les conditions suivantes

Tableau 2. 2 : Caractéristiques de Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO

puissance du générateur à RX	40 mA, 45 kV
Longueur d'onde CuK α [Å]	1,5418
Angle de départ [°2Th.]	5,0000
Angle final [°2Th.]	80,0000
Taille du pas [°2Th]	0,0170
Temps du pas [s]	87,2256

2.5.2 Infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations sur les énergies de liaisons des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons à l'intérieure d'une structure.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformer de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400 – 4000 cm⁻¹.

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

2.5.3 Choix de polluant à étudier

Les tests photocatalytiques ont été réalisés en utilisant comme polluant la Rhodamine 6G (R6G), Notre choix s'est porté sur le colorant Rhodamine 6G à cause de sa faible biodégradabilité d'une part et d'autre part il est parmi l'un des pollueurs du secteur industriel en Algérie.

➤ dégradation de rhodamine 6G :

Dans l'étude de la photo dégradation de la colorante rhodamine on a besoin de :

a- Préparation de solution mère

-Solution rhodamine de 100 ppm avec un volume de l'eau égale 1 litres, on a préparé cette solution par la dissolution du 100 milligramme de rhodamine dans un volume de 1 litre de l'eau distillé dans une fiole avec agitation constant pendant 1h.

b-La dilution de la rhodamine 6G

- **Solution de 50 ppm**

Prend 250 ml de solution mère de rhodamine 6G et met dans une fiole de 500ml et terminer avec l'eau distille jusqu'à un 500ml sous agitation constante pendant 1h pour obtenir une solution diluée de 50mg /l.

- **Solution de 10 ppm**

Prend 50 ml de solution de 50 ppm de rhodamine 6G et met dans une fiole de 250 ml et terminer avec l'eau distille jusqu'à un 250 ml sous agitation constante pendant 1h pour obtenir une solution diluée de 10mg /l.

2.6 Mise en œuvre des réactions photocatalytiques

2.6.1 Test de photolyse de 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 $C=10$ 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.

2.6.2 Test d'adsorption

. Un volume de 50 ml d'une solution aqueuse du polluant (Rhodamine 6G) de concentration (10 mg/l) à la température ambiante a été mise dans le réacteur enveloppé par le papier aluminium avec une quantité de 50 mg de photocatalyseur est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration de 1g/L (quantité nécessaire pour absorber tous les photons), et en absence de l'irradiation UV-Vis. A l'instant $t = 0$, débute la cinétique d'adsorption.

2.6.3 Test de photocatalyse

Après équilibre adsorption / désorption la solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers (30min). Ces échantillons sont centrifugés à 5000 tr/min pendant 10 min afin d'éliminer le catalyseur (ZnO, CdS-ZnO) et analyser la solution.

2.7 Le réacteur utilisé pour la dégradation

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur photochimique en verre .

La réaction de photo-dégradation à été fait pendant 3 heure à la température ambiante, chaque 30 minute on prend un prélèvement de 4 ml et on le passe au spectromètre UV-Visible fixé à une longueur d'onde d'absorption maximale de 526 nm.

Une agitation magnétique est assurée au sein du photo-réacteur pour avoir une bonne suspension du photo-catalyseur et une uniformité de mélange réactionnel, et d'augmenter la surface de contact entre le photo-catalyseur et la solution, d'autre part.

L'agitation de la solution est assurée par un barreau magnétique à l'aide d'un agitateur placé latéralement à côté du réacteur.

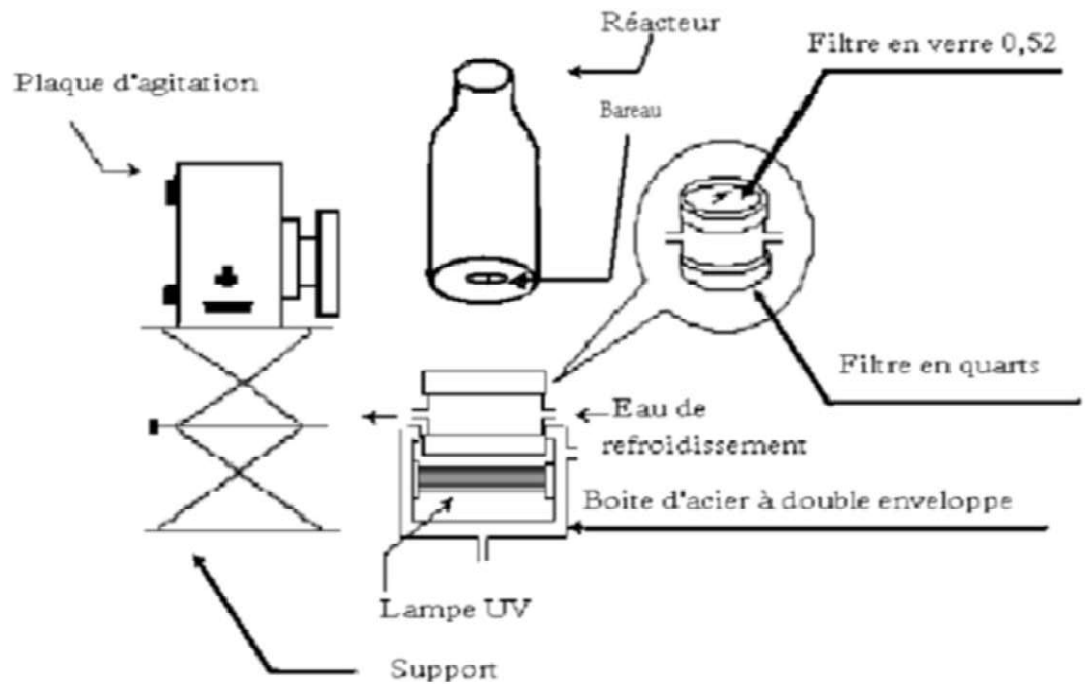


Figure 2.4: Montage du photo-réacteur

2.8 Effet du PH

On fait réagir 50 ml de la solution de Rhodamine 6G 10 mg/l avec une concentration de 1 g/l en catalyseur en variant le pH (pH=3, pH neutre et pH=9). Ce dernier a été ajusté par l'ajout de quantité appropriée d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) préparé à 0,1 mol/l. La réaction a été réalisée à température ambiante et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers (20min) pour les analyser par UV-vis.

2.9 Le choix de meilleur pourcentage de dopage

Pour trouver le meilleur dopage, nous avons expérimenté des tests photocatalytiques en différents pourcentages de dopage (1%, 3%, 6% et 10%)

D'après les tests et à l'idée de comparaison, nous avons constaté que le meilleur dopage de certain pourcentage était celui qui nous a donné la meilleure dégradation par rapport aux autres pourcentages. Dans ce dopage, nous avons fait les caractérisations des nanocomposites.

CHAPITRE 3 :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations, concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces des différents photocatalyseurs élaborées par la technique de < précipitation>. En plus, d'une discussion approfondie concernant les différents procédés de dégradation de Rhodamine 6G en milieu hétérogène.

3 .1 CARACTERISATION

Nous présentons les résultats obtenus cas de la caractérisation des nano poudres de ZnO pur et dopé à CdS élaborées par le procédé < précipitation> par diffraction des rayons X nous avons déterminé les propriétés structurales de ces poudres de ZnO. les propriétés optiques ont été étudiées par UV-Visible et absorption infrarouge sur des couches minces des poudres.

Les échantillons qui ont donnés de bons résultats photo-catalytiques vont être analysés à savoir ZnO synthétisé par la méthode (précipitation) non calciné et calciné à 400 °C, ainsi que le ZnO synthétisé et dopé à CdS par la méthode (précipitation) non calciné et calciné à 400 °C.

3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

3.1.1.1 Analyse DRX de ZnO pure

La diffraction des rayons X est l'un des moyens particuliers, qui est utilisée pour la caractérisation structurale des solides cristallins. A partir de cette technique de caractérisation, nous avons étudié l'évolution de la structure de nos échantillons en fonction de la concentration des précurseurs, la température et le temps de calcination.

La **Figure 3.2**:montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO .

La diffraction des rayons X fournissent une liste de pics de diffraction ; Chaque pic correspondant à une famille des plans réticulaires d'indice (hkl) ces pics qui sont 31,80° ; 34.44° ; 36.23° et 47.51° correspondent à (100), (002), (101) et (102) respectivement, ces dernière correspondent des plans indiquent la formation d'une phase de structure wurtzite de ZnO pure selon des données existant sous forme des fichiers JCPDS **Figure(3-1)**.

36-1451					Wavelength= 1				
ZnO					2 θ .	Int	h	k	l
Zinc Oxide					31.796	57	1	0	0
					34.451	44	0	0	2
					36.283	100	1	0	1
					47.580	23	1	0	2
Zincite, syn					56.653	32	1	1	0
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.		62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.		I/Icor.:		66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)					68.025	23	1	1	2
					69.164	11	2	0	1
					72.630	2	0	0	4
					77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal		S.G.: P6 ₃ mc (186)			81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9)	b:	c: 5.20661(15)	A:	C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.					95.405	6	2	1	1
					98.720	4	1	1	4
					103.062	2	2	1	2
					104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675	Dm:	SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)			107.556	1	2	0	4
ex:	$\eta\omega\beta$: 2.013	$\epsilon\gamma$: 2.029	Sign: + 2V:		110.525	3	3	0	0
					116.428	8	2	1	3
					121.737	4	3	0	2
					125.367	1	0	0	6
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504					134.150	3	2	0	5
					136.752	1	1	0	6
					138.758	2	2	1	4
					143.195	3	2	2	0
Color: Colorless									
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.									

Figure 3.1 :Fiche JCPDS numéro 36-1451

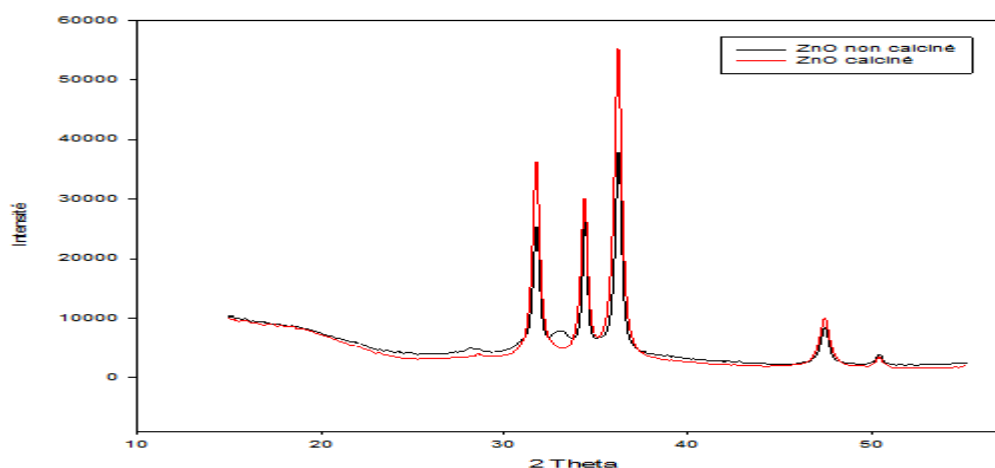


Figure 3.2: Spectre de diffraction X de nanocomposite de ZnO.

3.1.1.2 Analyse DRX de ZnO-CdS

Les diffractogrammes DRX d'échantillon ZnO-CdS (5% massique) non calciné et calciné sont représentés sur les figures 3.3. ces pics qui sont $31,80^\circ$; $34,44^\circ$; $36,23^\circ$ et $47,51^\circ$ correspondent à (100), (002), (101) et (102) respectivement, ces dernière correspondent des plans indiquent la formation d'une phase de structure wurtzite de ZnO pure. La calcination met en évidence la présence des pics caractéristiques d'oxyde de zinc et de sulfure de cadmium. Les pics aigus et intenses indiquent que les échantillons sont très cristallins et les nanoparticules ZnO ont une structure cristalline on peut voir que le catalyseur ZnO-CdS (5% massique) montre les mêmes pics de diffraction avec du ZnO pur.

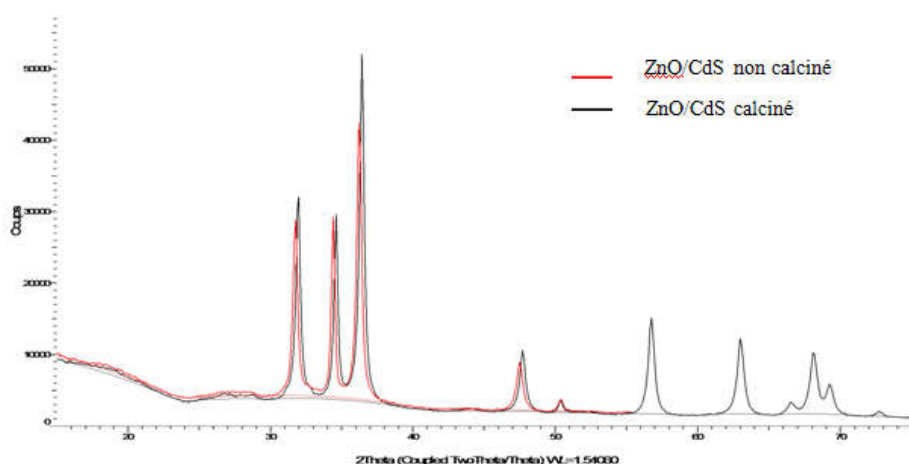


Figure 3.3 : Spectre de diffraction X de nanocomposite de ZnO/CdS : non calciné et calciné à 400°C

3.1.1.3 Les diffractogrammes DRX du CdS pur

La figure 3.4(A) présente le diffractogramme du sulfure de cadmium, ce dernier montre des pics de diffraction à $2\theta = 26,6348^\circ$; $43,9818^\circ$ et $52,1144^\circ$. Tous les pics sont indexés et attribués à la présence du CdS cristallisant dans la phase cubique, ce qui a été observé dans les travaux [34-35].

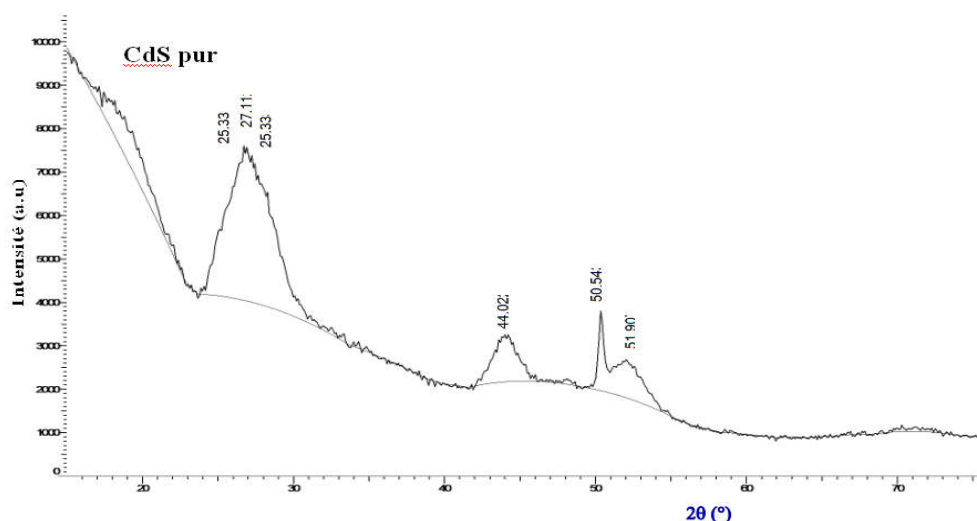


Figure 3.4: Spectre de diffraction X de nanocomposite de CdS.

3.1.2 Analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Nous représentons par les figures 3.5 à 3.6 les spectres infrarouges de ZnO (non calciné et calciné à 400°C) et ZnO/CdS (non calciné et calciné à 400°C), la montmorillonite sodique et les catalyseurs préparés.

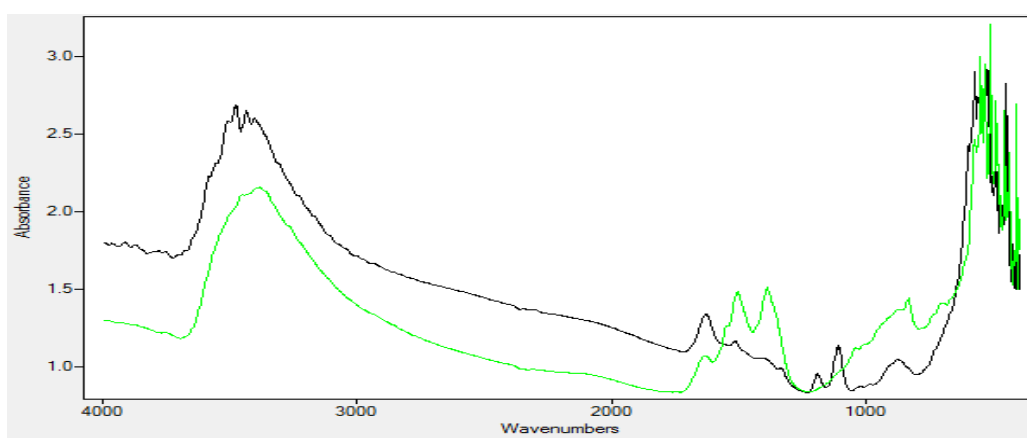


Figure 3.5: Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO/CdS non calciné et calciné à 400°C .

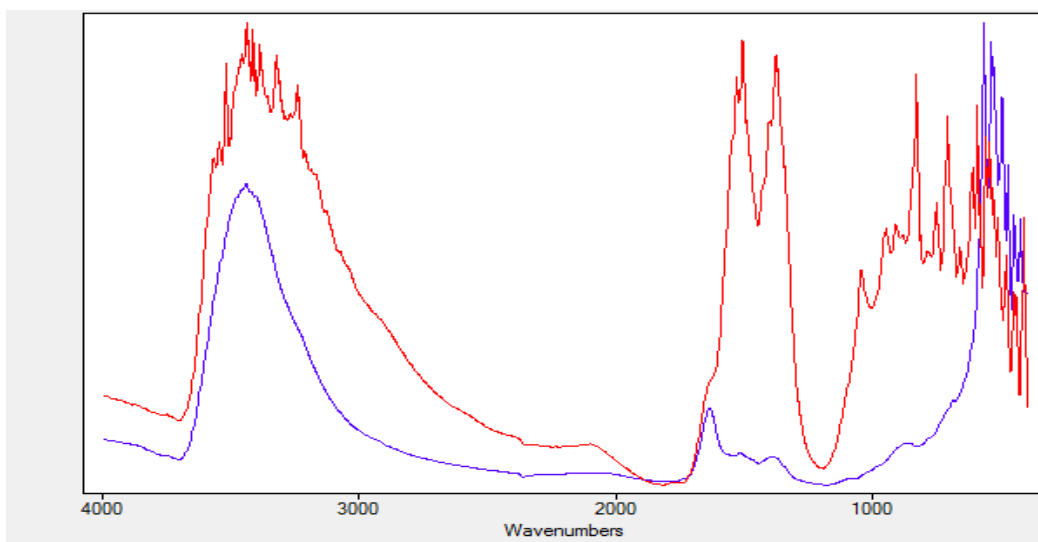


Figure 3.6: Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO seul non calciné et calciné à 400°C.

On remarque que les spectres IR de ZnO non calciné présentent des bandes d'absorption plus importantes que seul calciné avec disparition de grandes parties des bandes relatives à la vibration de la molécule d'eau éliminée au cours de calcination,

- Elargissement de pic dans la gamme de $3432 - 3243 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration de la liaison OH des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules de ZnO.
- Sur le même spectre un épaulement localisé au environ de 1630 cm^{-1} et 2 pics de même intensités situés respectivement à 1507 et 1373 cm^{-1} sont associés avec des vibrations de flexion C=O.
- un ensemble de pics sont visible entre 1040 cm^{-1} peut être attribué au C-O résidu probablement du au CO_2 atmosphérique.
- la bande située à 460 cm^{-1} est corrélée au métal liaison d'oxyde (Zn-O), ce qui confirme la formation de ZnO.
- Les spectres IR de ZnO non calciné présentent des bandes d'adsorption plus importantes que seul calciné avec disparition de grandes parties des bandes relatives à la vibration de la molécule d' H_2O éliminée au cours de calcination,

Cependant, la calcination des nanoparticules d'oxydes de zinc fournit un spectre IRTF moins intense de pics ou la bande située à 3450 cm^{-1} est devenue moins large à la suite de la diminution de la quantité des molécules d'eau adsorbées à la surface du ZnO et par conséquent la présence d'un faible taux de vibration OH.

Par contre les pics enregistrés à 1507, 1373 et entre 1040 et 707 cm^{-1} ont disparu après la calcination confirmant ainsi leurs présences par l'existence d'impuretés sur les nanoparticules de ZnO lors de la synthèse à partir des précurseurs.

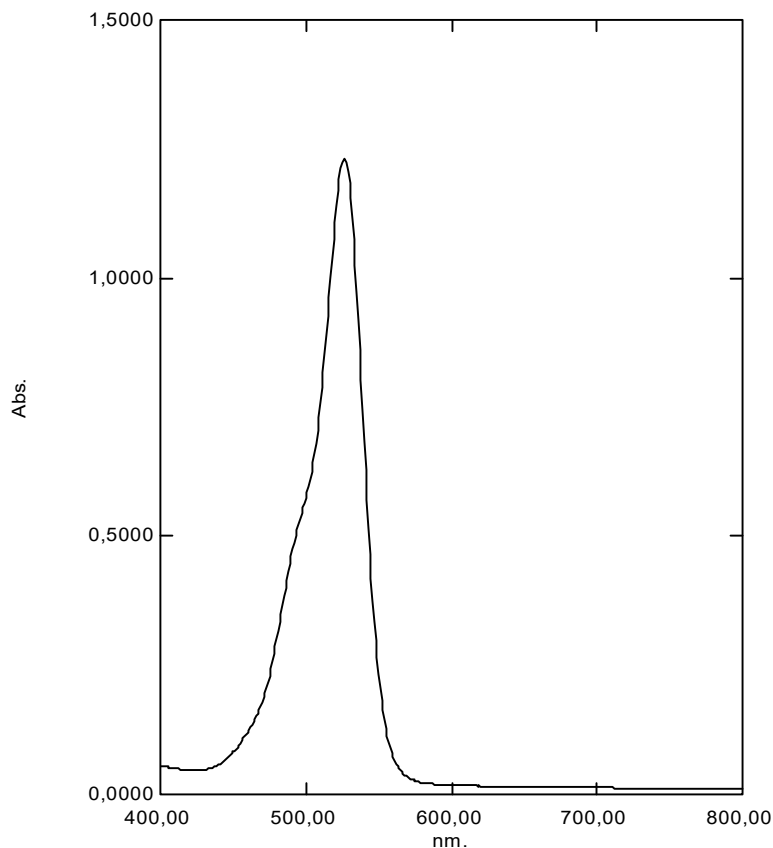
- Les pics restants après calcination surtout ceux présent entre 340 et 460 sont spécifiques aux modes de vibrations de la liaison Zn-O.
- On remarque bien que il ya nouveau bande à 500 cm est due à la fréquence d'étirement de la liaison Cd-S ce qui confirme la formation de CdS.

Le spectre IRTF du produit de dopage de ZnO par le sulfure de cadmium avant et après calcination permet de prédire la limitation de l'influence du dopage sur la structure rigide du matériel minéral

3.2 TEST PRELIMINAIRE

3.2.1 COURBE D'ETALONNGE

La courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G avec une longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$ des différents pH (pH Solution 6, pH=3 et pH=9) est présentée si dessous :



lamda max Rh6-G

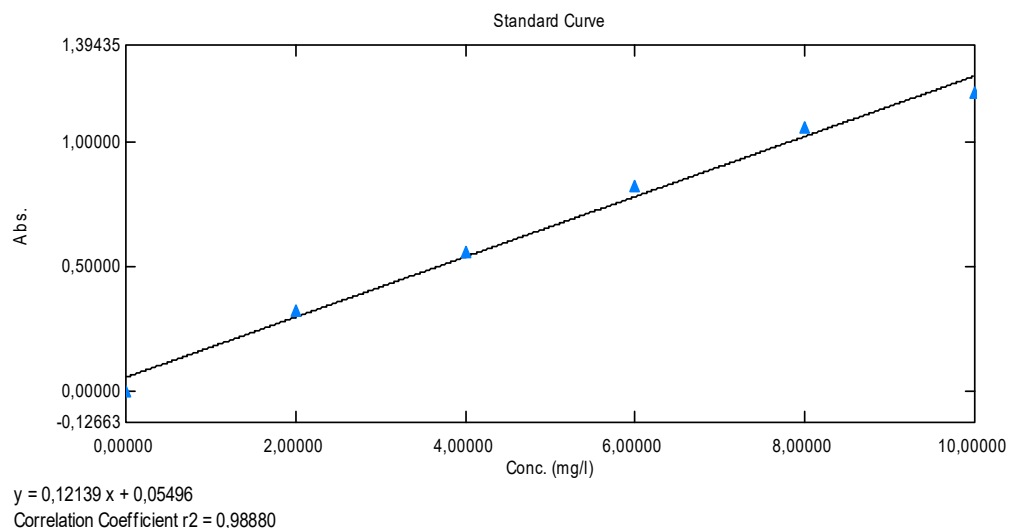


Figure 3.7 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 6

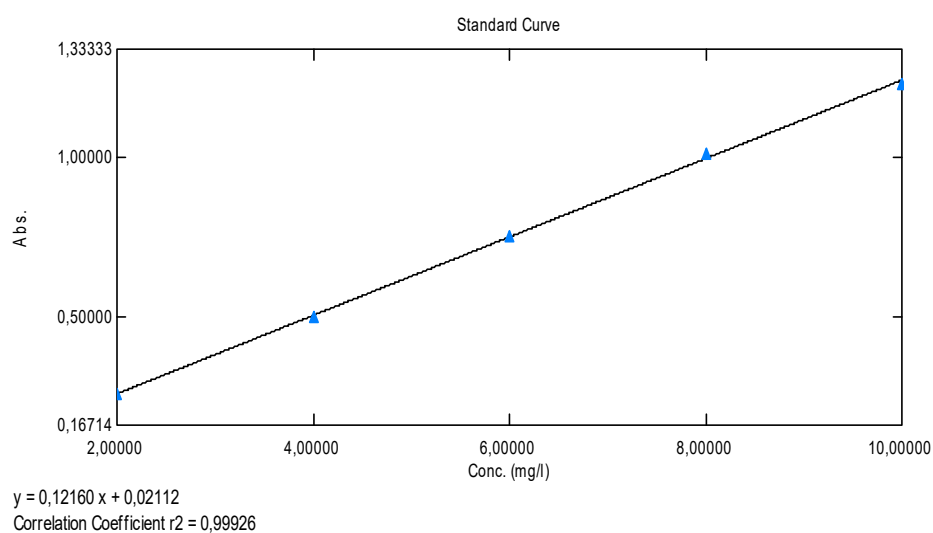


Figure 3.8 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 9

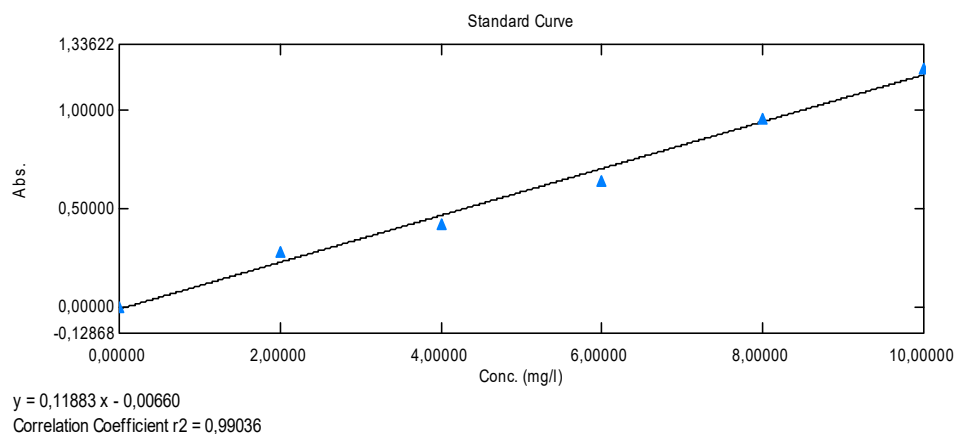


Figure 3.9 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 3

3.2.2 Test de photolyse

Les résultats du test de photolyse du Rhodamine 6G est traitée par L'irradiation de la lampe UV en absence du photocatalyseur. Les résultats de photolyse sont présentés sur la (Figure 3.10)

On a $C/C_0=f(t)$ Où (C : est la concentration de la solution du colorant, C_0 est sa concentration initiale et t le temps d'irradiation).

Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a presque pas de dégradation au cours du temps.

le taux de dégradation du R6G n'est que de 14 % au bout de 3 heures d'irradiation. De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

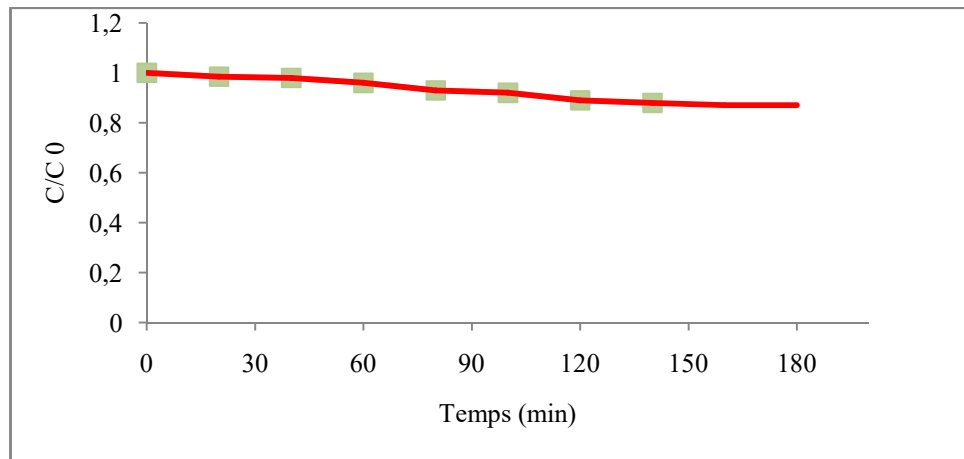


Figure 3.10 : Photolyse du colorant rhodamine 6 G(10 ppm) sous irradiation UV-Vis.

3.2.3 Test d'adsorption

Les figures 3.11 représentent l'adsorption de colorant sous conditions d'obscurité et présence de catalyseur, en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus sur (Figure 3.11) montrent que, que le taux d'adsorption sont faibles, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'une heure. On peut dire, que le catalyseur seul n'arrive pas à dégrader le polluant, donc les rayonnements lumineux sont nécessaires pour aboutir à la dégradation du R6G.

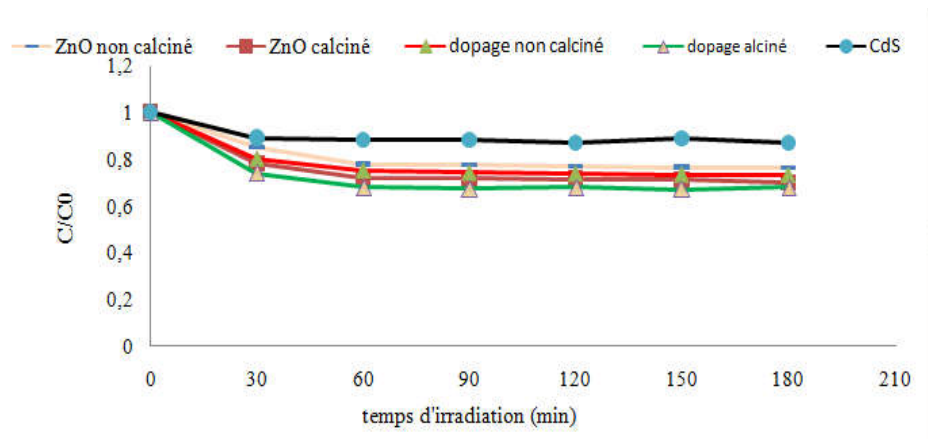


Figure 3.11: Adsorption du Rhodamine 6G pH neutre de concentration 10 mg/l en présence des catalyseurs : CdS, ZnO non calciné , ZnO calciné à 400 °C , ZnO/CdS non calciné , ZnO/CdS calciné à 400 °C.

➤ **Adsorption de Rhodamine6G avec 0,05 g/L de différents catalyseur CdS, ZnO et ZnO/CdS :**

0.05g/L de catalyseur CdS et 10 ppm de **Rhodamine6G** l'adsorption est de 9 %.

0.05g/L de catalyseur ZnO non calciné et 10 ppm de **Rhodamine6G** l'adsorption est de 15%.

0.05g/L de catalyseur ZnO calciné et 10 ppm de **Rhodamine6G** l'adsorption est de 21 %.

0.05g/L de catalyseur CdS- ZnO non calciné et 10 ppm de **Rhodamine6G** l'adsorption est de 19 %.

0.05g/L de catalyseur CdS- ZnO calciné et 10 ppm de **Rhodamine6G** l'adsorption est de 28%.

3.2.4 Les tests photocatalytiques

L'activité photocatalytique des catalyseurs :

Afin d'étudier l'effet de l'augmentation de l'activité photocatalytique par dopage sur la dégradation de polluant, des solutions de R6G sont irradiées à pH= 6,86.

La figure 3.12 montre l'évolution de la dégradation photocatalytique du R6G en fonction du temps en utilisant de catalyseurs (CdS-ZnO) en différents pourcentage de tungstène.

On a utilisé une concentration constante de la solution du colorant qui est 10 mg/l et pH de la solution (6.86), ainsi que celle du catalyseur qui est 0.5g/l. On applique ces conditions sur tous les catalyseurs synthétisés afin de choisir le meilleur photocatalyseur

L'évolution de la concentration du R6G en fonction du temps d'irradiation aux différents pourcentage en catalyseur est représentée sur les figures (3.12)

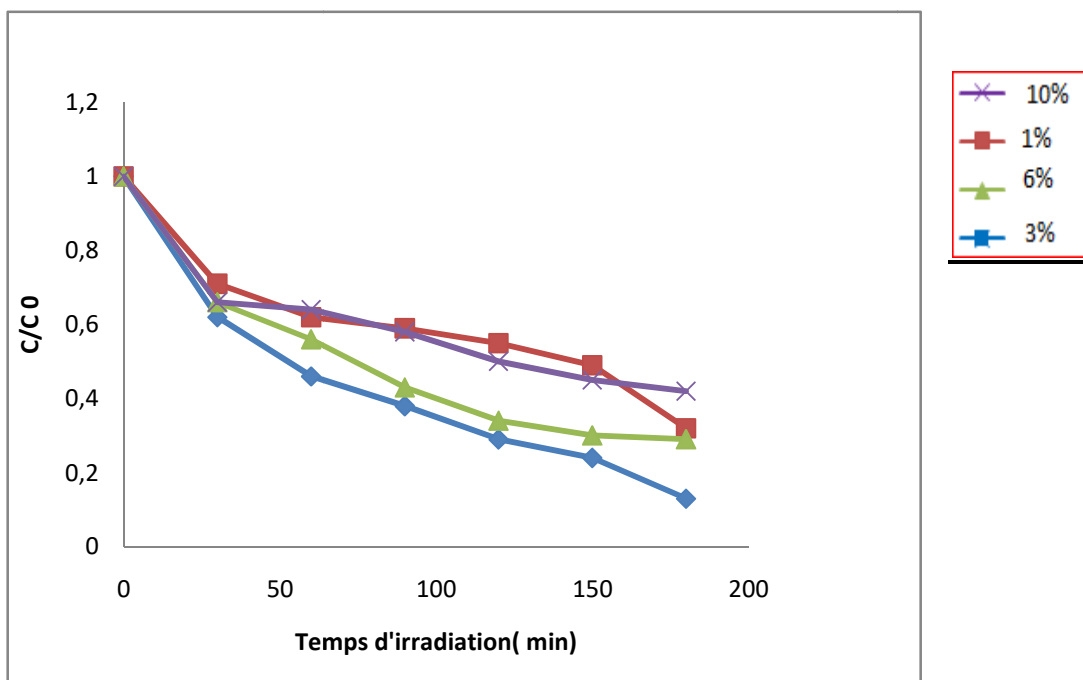


Figure 3.12 : Dégradation photocatalytique de 10 ppm du R6G par différents pourcentages de dopage ZnO-CdS

- ❖ Les taux de dégradation des différents pourcentages de dopage (3%,1%,6%, 10%) : 82%,68%,72%,58% .

D'après ces résultats, nous pouvons constater dégradation du R6G avec le catalyseur (CdS-ZnO) 3% est plus rapide plus complète après trois heures de réaction.

L'activité photocatalytique du nanocomposite synthésie est optimal pour un taux de dopage (CdS/ ZnO) 3% .

Effet de la calcination

La figure (3.13), représente la photodégradation du colorant R6G par le photocatalyseur ZnO, CdS-ZnO calciné et non calciné, calciné dans un four à micro-ondes à 400 °C:

Selon les résultats obtenus et indiqués sur la figure 3.13 on remarque que les meilleurs rendements sont donnés par le catalyseur calciné aux micro-ondes: 91 % et de 65 %, atteint au bout de 3 h.

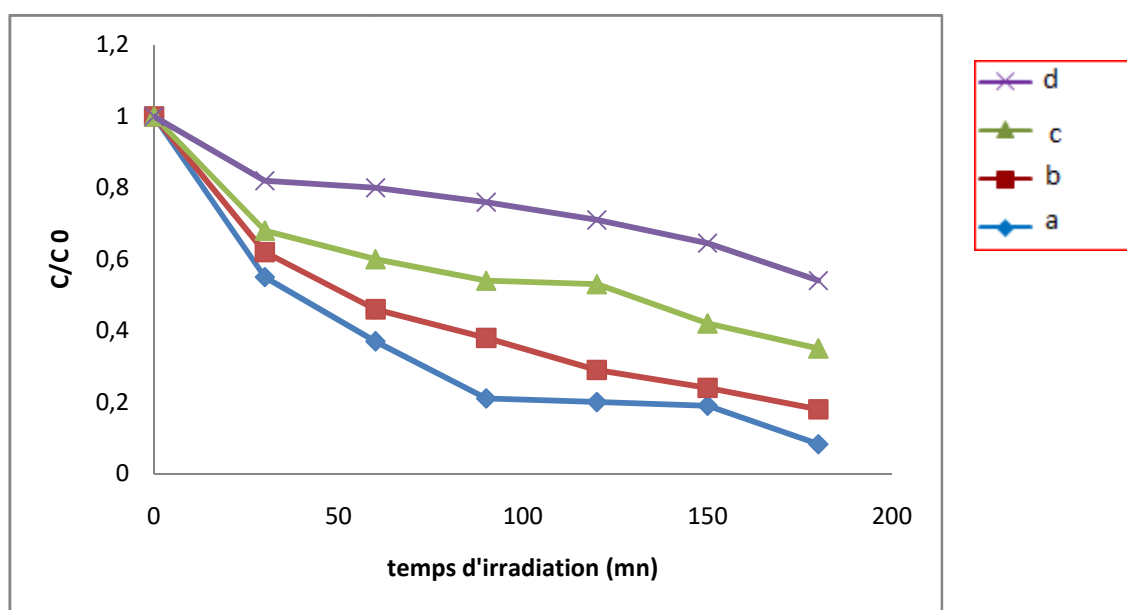


Figure 3.13: Dégradation photocatalytique du R6G pH neutre en présence de CdS/ZnO : (a) calciné 400 °C ;(b)non calciné ;et ZnO (c) calciné 400 °C ;(d) non calciné .

L'influence du pH de la solution

Le pH joue un rôle important aussi bien dans l'adsorption que dans la photodégradation des colorants. Dans ce dernier cas, il intervient dans la génération des radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) entité chimique très oxydante. La photodégradation des colorants à trois pH différents révèle l'effet de ce paramètre sur la cinétique de la photodégradation.

Les courbes représentant la variation de la concentration en fonction du temps d'irradiation à différents pH sont illustrées par les figures .

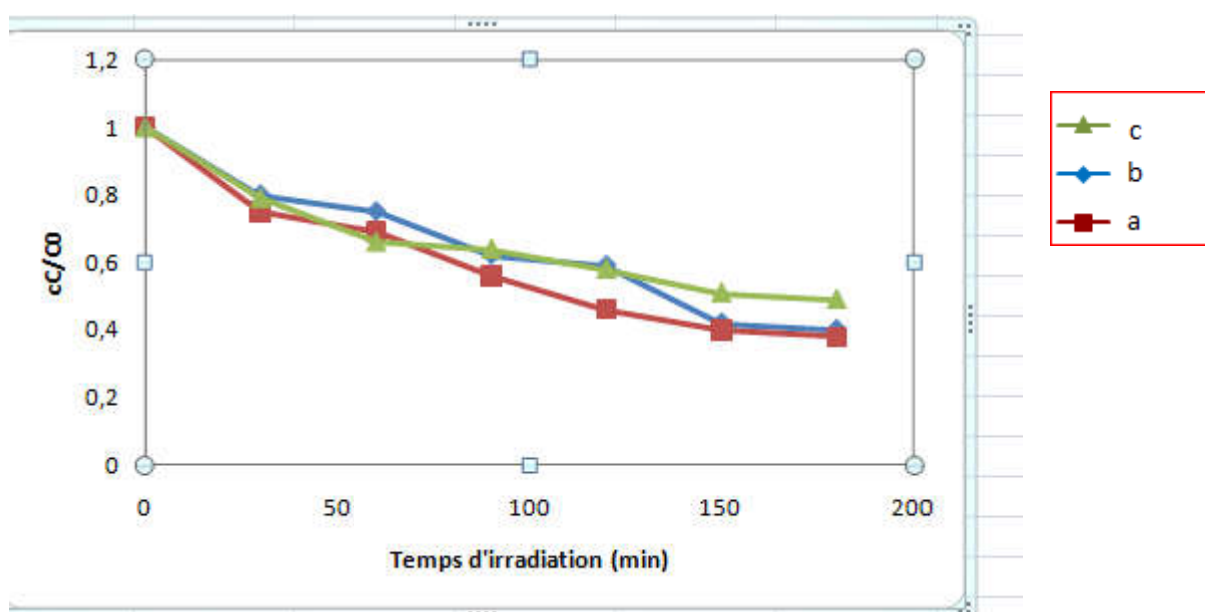


Figure 3.14 : dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO non calciné et pH=9(a),pH=3(c),pH=6.86(b)

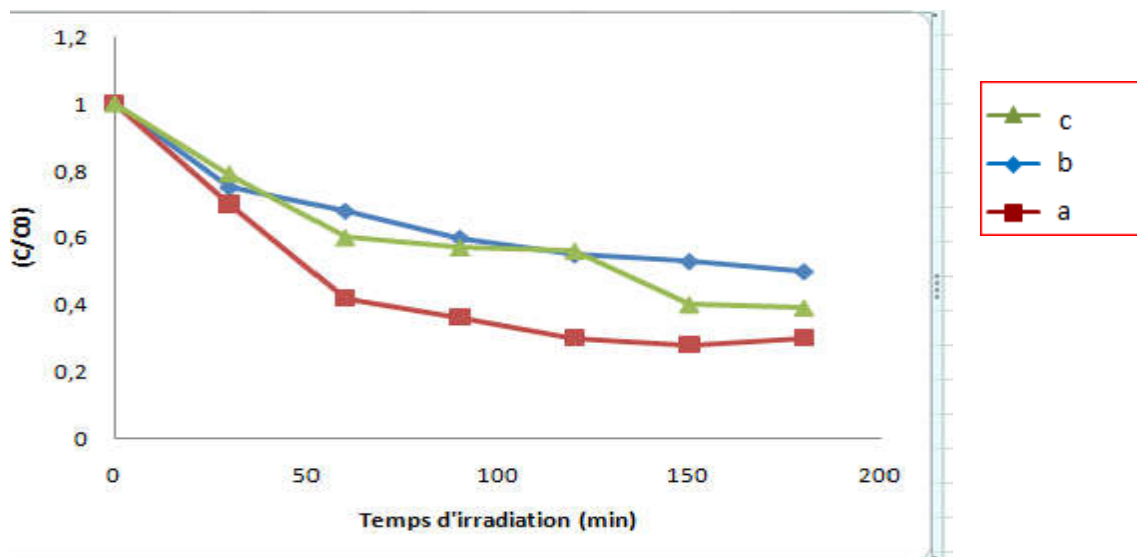


Figure 3.15: dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO calciné à 400 °C et pH=9(a),pH=6,86(b) ,pH=3(c).

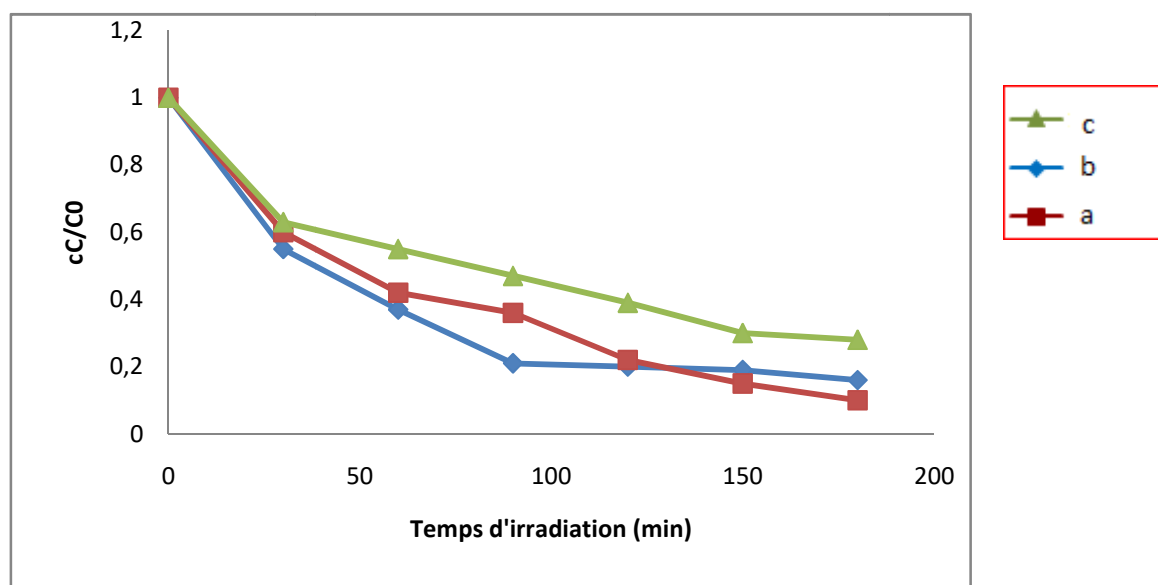


Figure 3.16 : dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO/CdS non calciné et pH=9(a),pH=3(c) ,pH=6.86(b)

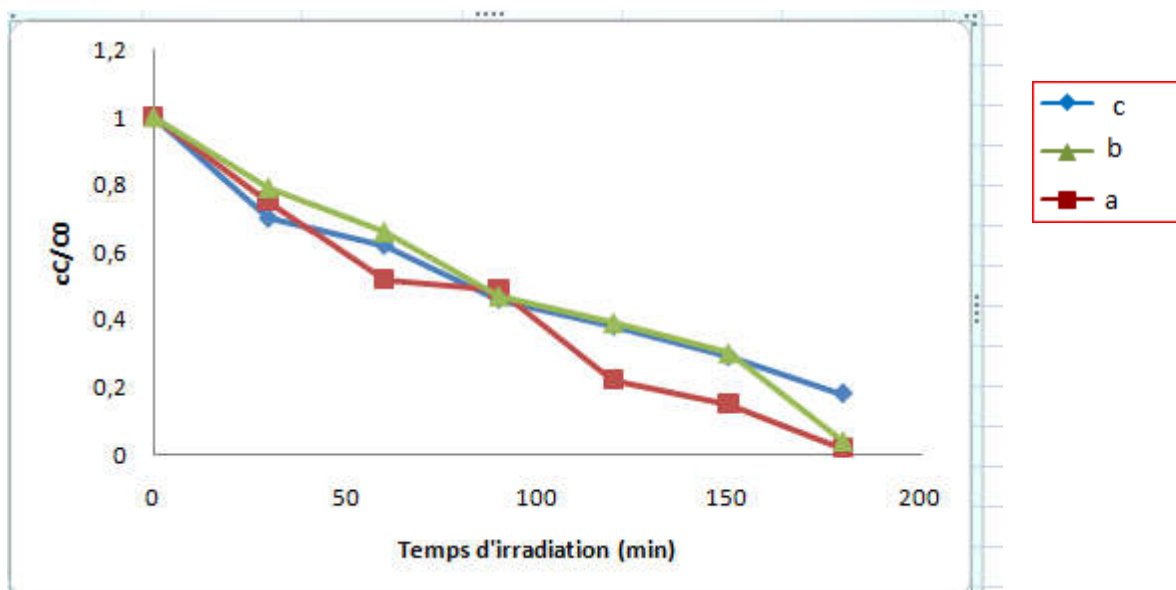


Figure 3.17: dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO/CdS calciné à 400 °C et pH=9(a), pH=6,86(b) , pH=3(c)

Tableau 3.1: Rendements de la dégradation photocatalytique

Photocatalyseur	Rendement (%)
(CdS/ZnO) calciné pH=9	91%
pH=3	88%
pH=6.86	90%
(CdS/ZnO) non calciné pH=9	90 %
pH=3	82%
pH=6.86	85%
ZnO calciné pH=9	70%
pH=3	65%
pH=6.86	69%
ZnO calciné pH=9	80%
pH=3	68%
pH=6.86	75%

Le changement du pH possède un effet bien marqué et confirmé dans tous les travaux cités dans la littérature spécialisée dans les procédés d'oxydation avancés et particulièrement celle qui traite la photocatalyse hétérogène. En plus de l'influence du pH sur le processus photocatalytique et sur l'adsorption, il conditionne la présence du polluant entre l'état moléculaire et la fraction ionisée.

Nos résultats montrent que le pH de la solution a une influence remarquable sur la dégradation photocatalytique du colorant. On constate que le taux de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation du pH.

D'après les résultats obtenus, on remarque que la photodégradation est favorisée à pH basique (pH=9), que ce soit avec ZnO seul ou ZnO dopé (sans et avec calcination).

CONCLUSION

- 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.
- L'objectif principal de ce travail est l'élimination photocatalytique du polluant pharmaceutique Rhodamine6G en utilisant des photocatalyseurs à base d'oxyde de Zinc et Sulfure de Cadmium (ZnO/CdS)
- Pour cela on a utilisé la méthode précipitation pour la synthèse de ZnO et le dopage de ZnO par le CdS, l'utilisation de la Rhodamine 6G comme polluant modèle à savoir la concentration de la Rhodamine 6G(C=10 mg/l) et la concentration du catalyseur 1 g/l nous a permis d'étudier la cinétique de dégradation de ce dernier en présence de nos semi-conducteurs,
- Les tests d'adsorption et de photolyse ont montré que les taux de dégradation du R6G sont faibles, ce qui nécessite le recours à un catalyseur adéquat avec l'intégration des rayonnements lumineux pour atteindre la minéralisation du polluant.
- les tests photocatalytique réalisés sur la Rhodamine 6G montrent bien que la cinétique de dégradation de R6G en présence de ZnO dopé au CdS calciné à 400°C est bien meilleur.
- Pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques et structurales des catalyseurs obtenus on a caractérisés par DRX et FTIR. La caractérisation par DRX nous a montré la phase (wurtzite) la forme la plus active de ZnO.
- Nous comptons également à améliorer la synthèse des photo-catalyseurs pour les rendre plus actifs dans le domaine du visible.

LISTE D'ABRIVIATION

POA :	Procédés d'oxydation avancée
UV :	Ultra-violet
DRX :	Diffraction des rayons X
Ppm :	Partie par million
DCO :	demande chimique en oxygène
OH° :	radicaux hydroxyles
TiO ₂ :	L'oxyde de titane
CdS :	sulfure de cadmium
ZnO :	L'oxyde de zinc
C :	la concentration molaire du R6G
L :	Litre
n :	Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction
K :	la constante de vitesse K
λ :	Longueur d'onde du rayonnement utilisé
d_{hkl} :	Distance inter planaire entre les plans réticulaires la famille (hkl)
ICDD :	International Centre for Diffraction Data
λ_{Max} :	Longuer d'onde maximale (nm)
T :	température(K)
t:	temps(s)
h :	Heure
g :	Gramme
ml :	Millilitre
mg :	Milligramme
min :	minute

REFERENCES

- [1]. Arslan et al. 2001. Arslan, I. et Balcioglu, A.I. (1999). « Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes » : A comparative study, *Dyes and pigments*, 43, 95-108.
- [2]. Nadjat Hadj Salah « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe » : Thèse doctorat, Université Grenoble Alpes, 2012.
- [3]. 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.
- [4] .Gumy, D., Rincon, A. G., Hajdu, R., Pulgarin, C., “Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water:Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study”, *Solar Energy*, V. 80, (2006), 1376-1381.
- [5].ZIDANI LEILA « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse – comparaison avec d’autres procédés d’oxydation avances (POAs) » : Thèse magistère, université BATNA,
- [6]. Mohamed C. Edelaoui, Nihal Oturan, Mehmet A. Oturan, Yann Padellec, Alain Bermond, Kacem El Kacemi, « Degradation of diuron by the electro-Fenton process » : *Journal: Environmental Chemistry Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 233-236, 2003
- [7].Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B., Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, V. 17, (1988), 513-886.
- [8].Khalifaoui, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., Oturan, N., Oturan, M. A., “Electrochemical oxidation of the xanthene dye rhodamine 6G by electrochemical advanced oxidation using Pt and BDD anodes”, *Current organic chemistry*, V. 16, (2012), 2083-2090.

- [9].Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M. A. Dachraoui, M., "Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study", Chemosphere, V. 73 n° 5, (2008), 678-684.
- [10] http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD_Catalyse/pdf/10-Herrmann%20-07-06-15-mep-Cor-V.pdf
- [11] .François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais « 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.
- [12] .S.E. Chitour. Chimie de surface, introduction à la catalyse, 2^{ème} Edition OPU,1981.
- [13].Fauquembergue, R.; "Sciences des Matériaux.Physique des Composants", Cours Poly technique de Lille, (2005).
- [14].http://thesesups.upstlse.fr/871/1/Haddou_Menana.pdf
- [15]. Biju Mani Rajbongshi, S.K. Samdarshi «Cds-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.
- [16].Agnieszka Kołodziejczak - 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.
- [17]. K .L. Chopra . S. Major, and D.K . Panday, Thin Solid Films , 102 , 102-105 ,1983.
- [18]. J. Jousot , Dubien , Nouveau Traité de Chimie Minérale , Vol. 5, Masson , Cie , Paris, 1962.
- [19]. A.F. Kohn , G. Ceder , D. Morgon , C.G. Van de Walle , Phys. Rev.B., 61, 15019 ,2000 .

- [20] .Wang , N , Cai , Y , et Zhang , R , Growth of nanowires , Materials Science and Engineering : R : Reports ,60(1-6), pp. 1–51, 2008.
- [21] .Souria smmar , élaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins , Thèse de Doctorat , Université Annaba , 2011.
- [22] .Tolbert , S. H. et A livisatos , A . P, Size dependence of a first order Solid-Solid phase transition ,The wurtzite to rock salt transformation in CdSe nano crystals , Science, 265(5170), pp. 373–376, 1994.
- [23] .Z . Ben Ayadi , L . El Mir, K. Djessas , S. Alaya , Thin Solid Films 517 6305–6309, 2009.
- [24]. H . Kavak , E. S. Tuzemen , L.N. Ozbayraktar , R . Esen, Vacuum 83 ,540–543, 2009.
- [25] . K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, N. S. Thampi and K. Krishan ; J. Mater. Sci., 32 (1997) 4837.
- [26]. Thambidurai, M., Murugan, N., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., Vasantha, S., Balasundaraprabhu, R., “Influence of the Cd/S Molar Ratio on the Optical and Structural Properties of Nanocrystalline CdS Thin Films”, J. Mater. Sci. Technol, V. 26 (3), (2010), 193-199.
- [27]. Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati « Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des sciences de l’eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, p. 209-238, 2011
- [28]. Zidani, L., “Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d’autres procédés d’oxydation avancés(POAs)”, mémoire de magister, Chimie de l’eau/dessalement et environnement, Université de Batna, algerie, (2009), 4-36.
- [29]. Hao, O.J.; Kim, H. & Chang, P.C. « Decolorization of wastewater. Critical Reviews in Environmental » : Science and Technology, Vol.30, pp. 449-505, (2000).

- [30].Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J « Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes » : *Chemosphere*, 52 967–973 (2003).
- [31].López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M.,Mechanism« of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry » : *Anal. Biochem*, 335 135–149 (2004).
- [32]. Hammami, S., “Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels”, thèse de doctorat, Géomatériaux, Université Tunis El Manar, Tunisie, et de l'Université Paris-Est, France, (12 Décembre 2008), 6-12.
- [33]. Tansil, N.C., Li, Y., Teng, C. P., Zhang, S., Win, K, Y., Chen, X., Liu, X. Y., Han, M.Y., « Intrinsically colored and luminescent silk » : *Advanced Materials*, V. 23, (2011), 1463-1466.
- [34] .Yang, Y.J., “The thioglycerol catalyzed reaction of metal salts and elemental sulfur: A new approach for the preparation of nanocrystalline metal sulfides”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*,V. 276, (2006) 192–196.
- [35] .Yang, H., Huang, C., Li, X., Shi, R., Zhang, K., “Luminescent and photocatalytic properties of cadmium sulfide nanoparticles synthesized via microwave irradiation”, *Materials Chemistry and Physics*, V. 90,(2005), 155–158.