

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Intitulé du mémoire

**Elaboration d'un matériau nanométrique pour élimination
d'un polluant en milieu aqueux**

Présenté par :

Melle CHAHEB Manel

Encadré par :

Dr. IKERMOUD Dalila

Pr. BENSACIA Nabila

Soutenu publiquement, le 11/07/2023, devant le jury composé de :

Président :

AOUDJ Salah

MCA

Examineur :

ASNAM Amira

MAA

Blida 2023

ملخص:

إن تواجد المعادن الثقيلة كشوارد الكروم Cr(VI) في المحيط خاصة في النفايات السائلة يمثل تلوث بيئي يضر بصحة الإنسان و بالكائنات الحية الأخرى. للتعامل معه هناك عدة طرق لمعالجة المياه التي تحتوي على هذه الشوارد, من بينها التحفيز الضوئي الغير متجانس.

في هذا العمل تم تركيب محفز ضوئي في المخبر و هو أكسيد الزنك ZnO. إستعمل هذا المحفز لإرجاع شوارد الكروم (VI) إلى شوارد الكروم (III) الذي هو أقل سمية وذلك تحت إشعاع فوق البنفسجي. إستخدمت العديد من تقنيات : مطيافية الأشعة المرئية وفوق بنفسجية, المجهر الضوئي, التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و ضيائية فوتونية. **الكلمات الدالة:** أكسيد الزنك, التحفيز الضوئي, الكروم (VI).

RESUME

La présence de métaux lourds tels que les ions de chrome (VI) dans la nature, notamment dans les effluents industriels, représente une pollution de l'environnement qui nuit à la santé humaine et aux autres organismes vivants. Pour y faire face, il existe plusieurs techniques pour traiter les eaux usées chargées de ces ions, tel que la photocatalyse hétérogène.

Dans ce travail, un photocatalyseur a été synthétisé au laboratoire, qui est l'oxyde de zinc (ZnO). Ce catalyseur a été utilisé pour réduire les ions de chrome (VI) aux ions de chrome (III), qui est moins toxique, et cela sous rayonnement ultraviolet. Dans cette étude, on a utilisées plusieurs techniques d'analyse et de caractérisation, telles que : La spectrophotométrie UV-vis, la microscopie optique, la MEB, l'IRTF et la photoluminescence.

Mots clés : ZnO, photocatalyse hétérogène, eaux usées, chrome(VI).

ABSTRACT

The presence of heavy metals such as chromium (VI) ions in nature, especially in industrial effluents, represents environmental pollution that harms human health and other living organisms. To deal with this, there are several techniques for treating wastewater loaded with these ions, such as heterogeneous photocatalysis.

In this work, a photocatalyst was synthesized in the laboratory, which is zinc oxide (ZnO). This catalyst was used to reduce chromium (VI) ions to chromium (III) ions, which is less toxic, under ultraviolet radiation. In this study, several analysis and characterization techniques were used, such as: UV-vis spectrophotometry, optical microscopy, SEM, FTIR and photoluminescence.

Keywords: ZnO, heterogeneous photocatalysis, wastewater, chromium (VI).

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) et plus précisément dans le laboratoire de chimie de la division CCPM3.

En premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma promotrice M^{me} BENSACIA Nabila, Professeur à l'Université de Blida 1, pour ces précieux conseils, ses incessants encouragements.

J'exprime ma gratitude à M^{me} IKERMOUD Dalila, Maitre de recherche au CRTSE, qui m'a accompagnée dans la réalisation de ce travail, ses conseils judicieux et surtout pour sa disponibilité tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier M. AOUDJ Salah, Maitre de conférences à l'Université de Blida 1, pour avoir accepté de présider le jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner ce travail.

Je tiens également à remercier Mme ASNAM Amira, Maitre assistante à l'Université de Blida 1, pour avoir accepté d'être membre de jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner ce travail.

Je remercie toute l'équipe de CCPM3 ainsi que les personnes qui nous ont réalisé les caractérisations : M^{me} M.HECINI, M^{elle} W.ACHOUR, M. A.MANSERI, M. I.BELKHETTAB, M. H.CHERAGA et M. A.TRAD-KHOUDJA.

Un grand merci à mes parents, mes sœurs, mes frères et mon fiancé, qui m'ont toujours soutenue et encouragée. Je dédie ce mémoire à mon grand-père *allah yarhmou* qui souhaitait assister à ma soutenance.

Enfin, Je remercie mes copines YACOUB Amel, ZIAD Nourhane pour l'aide précieuse et les conseils qu'elles m'ont prodiguées tout au long de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	01

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. La photocatalyse	03
1.1.1. Préambule	03
1.1.2. Le principe de la photocatalyse hétérogène	04
1.1.3. Paramètres influençant l'activité photocatalytique	05
1.1.3.1. Influence de la surface spécifique de la taille des particules	05
1.1.3.2. Influence de l'irradiation	06
1.1.3.3. Influence du pH	06
1.1.3.4. Influence de la quantité du photocatalyseur	07
1.1.3.5. Influence de la concentration initiale en polluant	07
1.1.3.6. Influence du flux lumineux	07
1.1.3.7. Influence de la température	07
1.1.3.8. Influence de la turbidité	08
1.1.3.9. Influence de l'oxygène dissout	08
1.1.4. Application de la photocatalyse dans le traitement des eaux usées	08
1.1.5. Le choix du photocatalyseur	09
1.1.6. Méthodes de synthèses des matériaux photocatalytiques	10
1.1.6.1. Méthode de Précipitation	11
1.2. Oxyde de zinc	11
1.2.1. Généralités sur le ZnO	11
1.2.2. Propriétés de l'oxyde de zinc	12
1.2.2.1. Propriétés structurales de ZnO	12
1.2.2.2. Propriétés photocatalytiques	13
1.2.2.3. Structure électronique de bande	14
1.2.2.4. Propriétés de luminescence	14
1.2.2.5. Propriétés électriques	15

1.2.3. Défauts de structure de ZnO	15
1.2.4. Applications de l'oxyde de zinc	16
1.3 Le chrome	17
1.3.1. Généralités sur le chrome	17
1.3.2. Applications industrielles du chrome	17
1.3.3. Caractéristiques physico-chimiques du chrome	18
1.3.4. Chrome trivalents Cr(III)	19
1.3.5. Chrome hexavalent Cr(VI)	19
1.3.6. Sources du chrome (VI)	20
1.3.6.1. Production de chromates	20
1.3.6.2. Stabilisation des cuirs (tannage) et bois	21
1.3.6.3. Industrie des colorants	21
1.3.6.4. Chromage électrolytique	21
1.3.6.5. Industrie du ciment	22
1.3.7. Toxicité du chrome	22
1.3.7.1. Toxicité chez l'homme	22
1.3.7.2. Toxicité chez les plantes	22
1.3.7.3. Toxicité chez les microorganismes	23
1.3.8. Procédés de traitement des effluents chargés en Cr(VI)	23
1.3.8.1. Précipitation chimique	23
1.3.8.2. Traitement biologique	23
1.3.8.3. Adsorption	23
1.3.8.4. Echange d'ions	24
1.3.8.5. Electrocoagulation	24

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Introduction	25
2.2. Réactifs	25
2.3. Synthèse de ZnO	26
2.3.1. Protocole de synthèse de ZnO	26
2.3.2. Traitement thermique de ZnO synthétisé	26
2.4. Etude de l'activité photocatalytique de ZnO	27
2.4.1. Dispositif expérimental du test photocatalytique	27

2.4.2. Mode opératoire	28
2.4.3. pH des solutions	28
2.4.4. Procédure expérimentale des essais photocatalytiques	28
2.4.5. Méthode de mesure et d'analyse	29
2.5. Les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées dans cette étude	30
2.5.1. La spectrophotométrie UV-visible	30
2.5.2. La microscopie optique	31
2.5.3. La microscopie électronique à balayage	31
2.5.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	32

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction	33
3.2. Observation par microscope optique	33
3.3. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage	34
3.4. Caractérisation par la spectroscopie IRTF	35
3.5. Caractérisation par la photoluminescence	36
3.6. Etude de la cinétique de réduction du chrome (VI)	37
Conclusion générale	39
Références	40
Annexes	45

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

Figure 1.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène	05
Figure 1.2 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse par précipitation	12
Figure 1.3 : Différentes structures du ZnO	13
Figure 1.4 : La structure de bande ZnO (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande valence)	14
Figure 1.5 : Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts	16
Figure 1.6 : Diagramme potentiel-pH du chrome	19
Figure 2.1 : (a) Photo de la poudre de ZnO synthétisé après l'étape de séchage ; (b) Photo de la poudre finale de ZnO synthétisé	26
Figure 2.2 : Le four tubulaire utilisé pour le recuit des poudres	27
Figure 2.3 : Dispositif expérimental du procédé photocatalytique	27
Figure 2.4 : Ajustement du pH avec un pH-mètre type HANNA HI 2211	28
Figure 2.5 : Courbe d'étalonnage du chrome hexavalent à $\lambda = 540$ nm	30
Figure 2.6 : Microscope optique « EuromexOxion OX. 3030 »	31
Figure 2.7 : Microscope électronique à balayage du CRTSE	31
Figure 3.1 : Images par microscope optique de la morphologie de la poudre de ZnO	33
Figure 3.2 : Micrographie MEB de ZnO	34
Figure 3.3 : Spectre EDX de la poudre de ZnO	35
Figure 3.4 : Spectre infrarouge de la poudre de ZnO	36
Figure 3.5 : Spectre de la photoluminescence PL du ZnO	37
Figure 3.6 : Variation temporelle de la concentration réduite du chrome (VI)	38

TABLEAUX

Tableau 1.1 : Energie de la bande interdite et la longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs	09
Tableau 2.1 : Les produits chimiques utilisés avec leur formule chimique, leur pureté et le fournisseur	25
Tableau 2.2 : Le volume de la solution mère de chaque concentration préparée	29
Tableau 3.1 : Composition de la poudre de ZnO	35
Tableau 3.2 : Pourcentages de réduction du Cr(VI) en Cr(III)	38

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

ADN : acide désoxyribonucléique

BC : bande de conduction

BV : bande de valence

e^- : électron

E_g : Energie du gap

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

h^+ : trous formé à la surface d'un photocatalyseur lors du passage d'un électron de la BV à la BC

ns : nanoseconde

OH^\bullet : radical hydroxyle

OTC : oxyde transparent conducteur

pH : potentiel hydrogène

PNC : point de charge nulle

POAs : procédés d'oxydation avancée

ROS : espèces réactives d'oxygène

RTA : Réflexion Totale Atténuée

TiO_2 : dioxyde de titane

UTN : unité de turbidité néphélométrique

UV : rayon ultra-violet

UV-A : rayon ultra-violet à des longueurs d'onde situées entre 315-400 nm

UV-B : rayon ultra-violet à des longueurs d'onde situées entre 280-315 nm

UV-C : rayon ultra-violet à des longueurs d'onde situées entre 100-280 nm

ZnO : oxyde de zinc

λ : longueur d'onde

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans notre société, l'environnement subit de nos jours des transformations tant quantitatives que qualitatives qui affectent les ressources naturelles que nous utilisons quotidiennement : réchauffement climatique, affaiblissement de la biodiversité, érosion des sols arables, épuisement probable de certaines ressources minières ou combustibles, raréfaction de l'eau douce, etc. La préservation de la qualité de vie et la protection de notre environnement font partie de nos responsabilités.

Les eaux usées issues des activités humaines en particulier l'activité industrielle est l'un des problèmes environnementaux les plus importants de notre époque dus à la pollution de cette eau causée par différentes classes de substances chimiques et biologiques toxiques. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre. Le traitement des eaux usées dans une station d'épuration comporte une suite d'opérations impliquant à la fois des procédés physiques, chimiques et biologiques ; une des méthodes complémentaires à ces procédés de traitement est la photocatalyse [1].

Le procédé photocatalytique fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'eau. La photocatalyse est basée sur l'action simultanée de photons UV/visibles et d'un photocatalyseur. Ces procédés nécessitent la mise en œuvre d'un catalyseur semi-conducteur, qui est activé par une longueur d'onde appropriée. Un des photocatalyseurs les plus utilisés dans ce domaine est l'oxyde de zinc (ZnO). L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC) ; ce semi-conducteur est utilisé souvent dans le domaine de la photocatalyse en raison de ses propriétés photochimiques uniques, sa non-toxicité et son faible coût. Il nécessite seulement une activation dans le proche UV (325 nm) ou dans le visible pour oxyder ou réduire un grand nombre de polluants dans l'eau [2].

L'industrie des semi-conducteurs utilise des produits chimiques contenant des métaux lourds, plus précisément dans les opérations de fabrication des wafers, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité et des effets cancérigènes pour l'homme. Le chrome VI est l'un des métaux lourds retrouvé dans les effluents de cette industrie. Il est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Pour l'élimination du chrome total, les meilleures techniques offertes sont la coagulation/filtration, l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'adoucissement à la chaux. En

ce qui concerne le chrome (VI), la réduction, la coagulation, la filtration, l'échange d'ions et les techniques membranaires sont les technologies les plus efficaces [3].

Notre travail porte sur la réduction du chrome (VI) en solution aqueuse et sous radiation UV, tout en utilisant l'oxyde de zinc sous forme de poudre synthétisé par *Précipitation*.

Ce manuscrit est partagé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique consacrée à la photocatalyse ainsi qu'à l'oxyde de zinc et au chrome.
- Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale suivie de la synthèse du photocatalyseur (ZnO) ainsi que les tests de ce photocatalyseur.
- Dans le dernier chapitre de ce travail, nous exposons les résultats que nous avons obtenus.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résumera les résultats essentiels de cette étude.

CHAPITRE 1
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. La photocatalyse

1.1.1. Préambule

Le terme « photocatalyse » a été introduit dans les années 1930, ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur. En réalité, le terme « photocatalyse » est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée « photocatalyseur ». Dans certaines publications, le terme « photoréaction » est remplacé par « réaction photo-induite » ou par « réaction photo-activée » qui décrit la dégradation de polluants sous l'action de rayons lumineux à la surface d'un catalyseur, de sorte que les composés organiques volatils, les polluants inorganiques et les microorganismes sont éliminés.

La photocatalyse hétérogène proprement dite est apparue dans les années 1972, quand *Fujishima* et *Honda* ont rapporté la décomposition photocatalytique de l'eau sur les électrodes de TiO_2 , ce dernier a été employé avec succès dans la dégradation d'une grande variété de contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les alcanes et alcènes halogénés, les agents tensioactifs, les pesticides, etc [4].

La pollution des eaux est un sujet d'actualité, ce qui génère un nouveau domaine de recherche qui est le traitement des eaux usées afin d'éviter des conséquences d'ordre sanitaires et écologiques néfastes. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes de traitement des effluents afin de résoudre le problème de la pollution des eaux. Différentes méthodes de traitement des eaux polluées sont à ce jour disponibles, telles que l'adsorption, le traitement biologiques, etc.

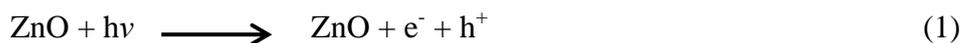
A l'heure actuelle, les procédés d'oxydation avancée (POAs), en particulier « la photocatalyse » se présentent comme une technologie de plus en plus intéressante. Elle offre un grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage, car en général elle permet la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. La photocatalyse permet de réaliser la décomposition de polluants par oxydation ou réduction de la matière sous l'action du rayonnement électromagnétique (principalement UV) en utilisant un matériau semi-conducteur. Cette technique trouve de nombreuses applications dans la vie quotidienne, telle que dans les vitres autonettoyantes, dans la purification de l'eau ou de l'air, etc.

En photocatalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase liquide contenant les réactifs et les produits. Finalement, le terme « photocatalyse » désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur ; elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de la structure du photocatalyseur, engendrant la formation d'agents chimiques responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface.

1.1.2. Le principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse consiste à provoquer, sous l'action d'un rayonnement UV ou solaire la dégradation des matières organiques ou minérales. La réaction chimique est initiée par un semi-conducteur, qui réagit comme catalyseur au contact de ces rayonnements. L'illumination du photocatalyseur provoque la génération d'électrons (e^-) et de trous (h^+) à la surface de celui-ci, ces électrons et ces trous participent aux réactions de réduction ou d'oxydation (Figure 1.1), provoquant ainsi les réactions chimiques ou accélérant celles qui sont à une lente vitesse. Généralement, à la fin de la réaction le photocatalyseur lui-même n'est pas dégradé.

Pour l'assainissement photocatalytique, les électrons de la bande de valence (BV) jouent un rôle important pour la réduction des polluants métalliques, tel que le chrome hexavalent. En fait, les électrons peuvent réduire les ions de Cr(VI) en milieu aqueux (équations (1), (2)) [5] :



La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydation, réduction, transfert d'hydrogène, échanges isotopiques, déposition métallique, destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse. Ce qui implique l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des procédés d'oxydation avancée (POAs). Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes :

1. Transfert des molécules ou des ions de la phase liquide vers la surface du photocatalyseur à travers la couche limite.
2. Adsorption en surface du photocatalyseur.
3. Réaction de la molécule ou de l'ion adsorbé.

4. Désorption des produits de réaction.
5. Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

La figure 1.1 présente le principe de la photocatalyse hétérogène.

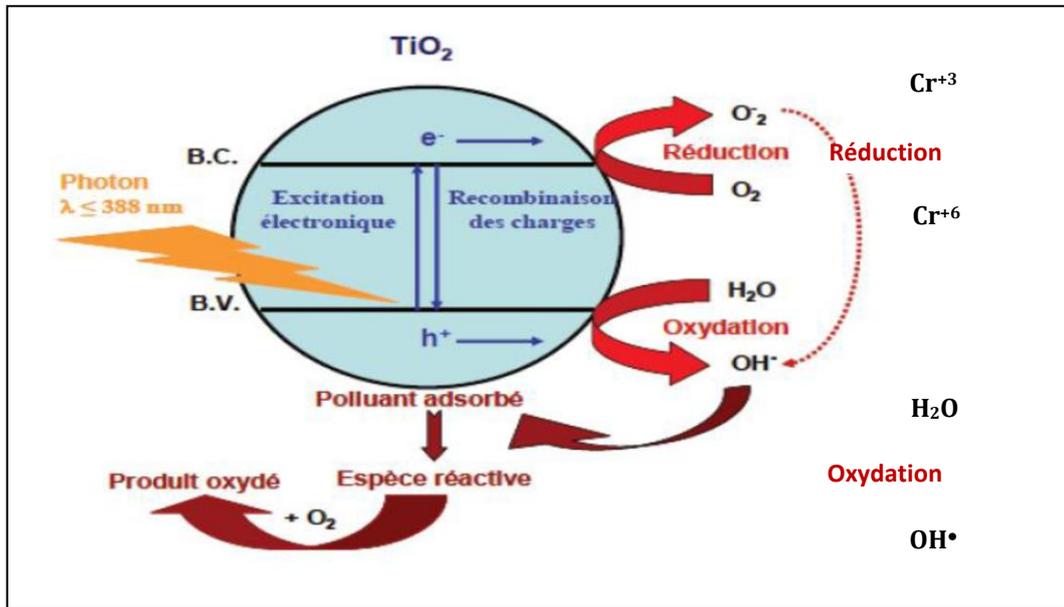


Figure 1.1: Principe de la photocatalyse hétérogène [5].

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion. Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques. Globalement, une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

1.1.3. Paramètres influençant l'activité photocatalytique

L'efficacité de la photo-dégradation des polluants présents dans l'eau dépend de plusieurs facteurs.

1.1.3.1. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules :

La surface spécifique de la poudre du photocatalyseur et la taille des particules sont des facteurs majeurs dans la détermination de l'efficacité photocatalytique. La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. L'activité photocatalytique

augmente avec la diminution de la taille des particules, cela est expliqué par le fait que la diminution de la taille, fait augmenter la surface spécifique et donc le nombre de sites actifs à la surface du semi-conducteur et vice-versa.

1.1.3.2. Influence de l'irradiation :

Les variations de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la longueur d'onde suivent la même allure que le spectre d'absorption du photocatalyseur, avec le seuil fixé par l'énergie de sa bande interdite, la phase cristalline et tout état de modifications de photocatalyseur influence celui-ci. Pour le ZnO des photons d'une longueur d'onde à $\lambda < 380$ nm sont suffisants pour l'activer. Sachant que le spectre électromagnétique UV est classé en fonction de la longueur d'onde d'émission comme UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) et UV-C (100-280 nm) ; dans la plupart des études antérieures, la lumière UV-A fournit des photons d'énergie suffisante pour l'activation d'une large gamme de photocatalyseurs [6].

1.1.3.3. Influence du pH :

Le pH de la solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du photocatalyseur, en particulier les oxydes métalliques. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Charge Nulle (PCN). La surface est positive, négative ou neutre, lorsque le pH est inférieur, supérieur ou égale au pH_{PCN} , respectivement. Le PCN de ZnO est situé entre 9-10 (en unités de pH) [7]. Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ou inorganiques ionisés est très affectée par le pH en raison des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de la surface du catalyseur.

Le pH a aussi une influence sur la taille des particules du photocatalyseur en suspension aqueuse. Aux alentours du PCN, la disparition de la charge de surface du photocatalyseur fait qu'il y ait beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules; ce qui favorise l'agrégation des particules de celui-ci et la formation de leurs clusters [8]. Il en résulte une baisse de la réactivité photocatalytique aux alentours du pH_{PCN} car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges clusters sédimentent plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. En revanche, cette variation de la taille des particules peut être un avantage dans la mesure où elle permet une séparation aisée, par sédimentation ou filtration, du photocatalyseur de la solution traitée.

1.1.3.4. Influence de la quantité du photocatalyseur :

La quantité de catalyseur utilisée affecte le rendement de dégradation des polluants. Plusieurs études ont montré une augmentation du taux de dégradation d'un composé avec l'augmentation de la quantité du catalyseur [9,10]. Cependant, ce taux de dégradation peut accuser une décroissance du fait d'une part, de la difficulté de pénétration du rayonnement et d'autre part, d'une possible diminution des sites d'adsorption disponibles à la surface des catalyseurs. En effet, lorsque la quantité en catalyseur est élevée, les particules de catalyseur auraient tendance à s'agglomérer et ainsi moins de sites d'adsorption seraient disponibles.

1.1.3.5. Influence de la concentration initiale en polluant :

Généralement, la dégradation photocatalytique augmente en diminuant la concentration initiale du polluant, qui peut-être dû aux raisons suivantes [11]:

- Plus la concentration initiale du polluant augmente, la longueur du trajet du photon entrant dans la solution diminue, d'où le nombre de photons atteignant la surface du catalyseur diminue.
- Le nombre de molécules du polluant est d'autant plus élevés que sa concentration augmente, ce qui crée une compétition pour la fixation aux sites actifs du photocatalyseur entre ses molécules.

1.1.3.6. Influence du flux lumineux :

Plusieurs travaux ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux. D'autres expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue à partir d'ordre 1 vers l'ordre 0,5. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH^\bullet). D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [12].

1.1.3.7. Influence de la température :

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques joules/mol) pour une gamme de températures comprises entre 20 °C et 50 °C. Cependant à très faible température (entre -

40 °C et 0 °C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70 °C et 80 °C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Dans ce cas l'adsorption du polluant devient une étape limitante, ce qui diminue la vitesse de dégradation et par conséquent l'adsorption des polluants est défavorisé.

1.1.3.8. Influence de la turbidité :

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux. Leur présence est très préjudiciable au traitement photocatalytique car elles peuvent affecter la pénétration de la lumière UV par une forte diffusion et absorption des rayons. Afin d'assurer une réaction photocatalytique rapide, la turbidité de l'eau doit être maintenue au-dessous de 5 Unité de Turbidité Néphélométrique (UTN) [13, 14].

1.1.3.9. Influence de l'oxygène dissout :

L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant $O_2^{\bullet-}$. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par une simple agitation [15].

1.1.4. Application de la photocatalyse dans le traitement des eaux usées

Actuellement, les procédés de traitement de l'eau utilisée au niveau industriel consistent en des étapes successives de filtration, suivies par une ultime étape de désinfection (le plus souvent une chloration). Le traitement des effluents fait également intervenir des processus biologiques aérobies. Toutefois, lorsque les rejets présentent une faible part biodégradable les traitements biologiques sont peu efficaces ou insuffisants. Il convient alors de les coupler à d'autres procédés d'oxydation chimiques plus énergétiques, tel que la photocatalyse hétérogène qui présente plusieurs avantages [16] :

- La réaction se produit à température ambiante et à pression atmosphérique ;
- Les agents oxydants sont disponibles en grande quantité ;
- Le coût énergétique peut être négligeable si l'énergie solaire est utilisée ;
- C'est une technologie destructive non sélective ;
- Les catalyseurs utilisés sont généralement non toxiques ;
- Les catalyseurs utilisés sont actifs sous différentes formes physiques ;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.

1.1.5. Le choix du photocatalyseur

Plusieurs oxydes et sulfures métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large représentent une grande classe de semi-conducteurs dans le domaine de la photocatalyse tels que : TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SrTiO_3 , SnO_2 et Fe_2O_3 dont leurs principales caractéristiques sont représentées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1. Energie de la bande interdite et la longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [14].

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO₃	3.3	375
CdO	2.1	560
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe₂O₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO₂	3.9	318
SrTiO₃	3.4	365
TiO₂	3.2	390
WO₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber simultanément deux réactifs, qui peuvent être réduits et oxydés par une activation photonique grâce à une absorption efficace ($h\nu \geq E_g$). La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photo-induit vers un substrat adsorbé est gouverné par la position des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Afin de réduire une

espèce chimique, la bande de conduction (BC) du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence (BV) du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme la stabilité et la non-toxicité du semi-conducteur lors de son contact avec le milieu réactionnel et sous irradiation. Plusieurs études ont montré que le CdS et le GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais ils sont instables durant le procédé photocatalytique. TiO₂, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité. Le ZnO de sa part, possède des caractéristiques électriques, optiques, chimiques et catalytiques remarquables. Ces multiples avantages le rendent très approprié dans différents domaines d'applications comme : l'électronique, le photovoltaïque, la photocatalyse, etc.

1.1.6. Méthodes de synthèses des matériaux photocatalytiques

Deux voies sont utilisées pour obtenir des matériaux catalytiques :

- ❖ La voie de synthèse chimique à l'état solide, plus fréquemment utilisé pour préparer des matériaux céramiques en se basant sur une homogénéisation mécanique des précurseurs suivi d'un chauffage. Cette méthode permet de synthétiser des poudres mixtes ou des oxydes complexes. Les réactifs sont généralement des oxydes simples, des carbonates, des nitrates, des sulfates, des oxalates ou des acétates, qui sont mélangés pour avoir un composé souhaité avec une composition stœchiométrique bien définie.
- ❖ La voie de synthèse chimique à l'état liquide, soit par évaporation d'un liquide ou par la précipitation qui s'amorce en ajoutant un réactif chimique à la solution. Les méthodes les plus citées dans la littérature sont :
 - Précipitation et co-précipitation ;
 - Synthèse par décomposition hydrothermale ;
 - Synthèse par évaporation du solvant ;
 - Synthèse par combustion ;

- Procédé sol/gel ;
- Synthèse par sol/gel auto-combustion.

Pour certaines applications, les poudres formées par les voies chimiques sont préférées en raison de leurs meilleures caractéristiques issues d'un bon contrôle de la morphologie, la granulométrie ainsi que la pureté, par rapport à celles formées à l'état solide [18].

1.1.6.1. Méthode de Précipitation :

La précipitation est l'une des méthodes de synthèse les plus simples à mettre en œuvre. Le précipité peut être formé, en ajoutant goutte à goutte, la solution des précurseurs à la solution de précipitant. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par filtration ou par centrifugation [19]. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis traité thermiquement. La précipitation à partir d'une solution implique deux étapes fondamentales : la nucléation de fines particules et la croissance des noyaux. Les caractéristiques de la poudre sont maîtrisées par le contrôle des conditions de réaction afin de gérer la nucléation et la croissance, ainsi que le degré de couplage entre les deux processus [20].

1.2. Oxyde de zinc (ZnO)

1.2.1. Généralités sur le ZnO

L'oxyde de zinc pur ou allié avec d'autres métaux ou oxydes n'a cessé de susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels, à cause du fait qu'il présente des propriétés toujours phénoménales couvrant un très large domaine d'utilisation. Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc étaient axées sur les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau à cause de sa possession d'une multitude de propriétés. Il est en outre important de noter que sa forme est pigmentaire, comme il peut diffuser et absorber fortement les rayonnements ultraviolets.

A l'état solide l'oxyde de zinc se présente sous l'aspect d'une poudre de couleur blanc cassé à jaune pâle inodore. Etant un semi-conducteur, le ZnO possède une large bande interdite directe de l'ordre 3,37 eV à la température ambiante, avec une énergie de liaison excitonique assez élevée de 60 meV. La variation de la couleur dépend des impuretés qu'il contient. Il attire de plus en plus l'attention des chercheurs et ce en raison de son

association unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que : la nontoxicité, les bonnes propriétés optiques, électriques, et piézoélectriques, la stabilité chimique ainsi que son faible coût de production [21]. Cette diversité de propriétés fait que le ZnO trouve de nombreuses applications dans plusieurs domaines comme les dispositifs optoélectroniques, catalytiques, acousto-optiques, piézoélectriques, détecteurs de gaz, etc.

1.2.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

1.2.2.1. Propriétés structurales de ZnO :

Le ZnO existe sous forme naturelle « zincite » (Figure 1.2 (a,b)), mais peut être aussi synthétisé de manière artificielle sous forme massive (Figure 1.2 (c)).



Figure 1.2. Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse par précipitation [22].

C'est un semi-conducteur *II-VI* qui peut se cristalliser selon trois phases (Figure 1.3): la structure **wurtzite**, hexagonale compacte *B4* dont les paramètres de maille sont $a = (3,2475 - 3,2501 \text{ \AA})$ et $c = (5,2042 - 5,2075 \text{ \AA})$. Cette structure qui appartient au groupe d'espace $P6_3 \text{ cm}$, est la plus stable et la plus favorisée dans les conditions normales de température et pression. La structure **blende**, cubique *B3* sur des substrats de symétrie cubique, obtenu sous pressions élevées (environ 9 GPa) dont le paramètre de maille est de $(4,60 - 4,619 \text{ \AA})$. La structure **Rocksalt**, c'est une phase cubique de type NaCl (*B1*), elle est considéré comme une structure métastable sous une grande pression hydrostatique (10-15 GPa), dont le paramètre de maille est de $(4,271 - 4,300 \text{ \AA})$ [23]. Dans la troisième forme, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène disposés aux coins d'un tétraèdre, et vice versa. Dans le cas idéal, sa maille élémentaire comprend deux côtés $a = b = 3,2495 \text{ \AA}$ séparés par un angle de 120° , et un troisième coté $c = 5,2069 \text{ \AA}$. L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b . Ce type de coordination tétraédrique est caractéristique de la liaison covalente, mais on trouve aussi un caractère de liaison de type ionique. En raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1,65 pour le

zinc et 3,44 pour l'oxygène), la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique. Cette spécificité (antinomie) est traduite par un empilement alternatif de plans d'atomes (O^{2-}) chargés négativement, et de (Zn^{2+}) chargés positivement en coordonnées tétraédres dont les atomes sont décalés entre eux par une distance de $u=3/8$ le long de l'axe c .

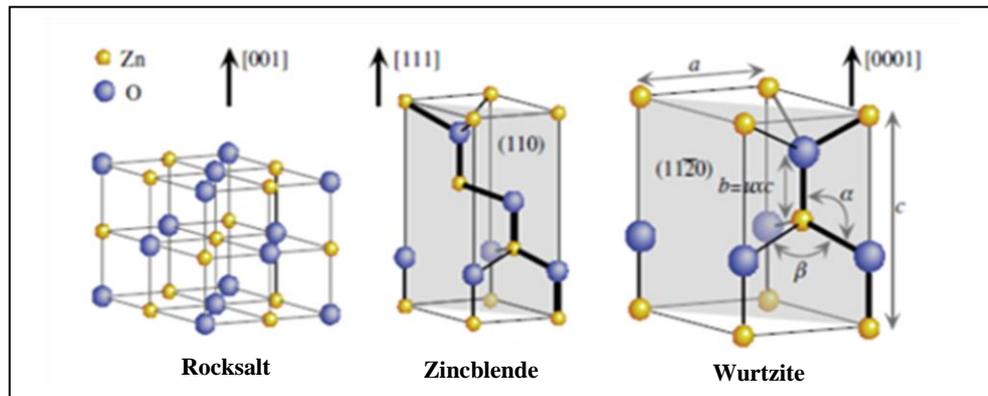


Figure 1.3 : Différentes structures du ZnO [24].

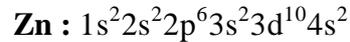
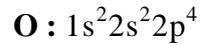
1.2.2.2. Propriétés photocatalytiques :

L'oxyde de zinc possède également des propriétés photocatalytiques. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le ZnO permet d'accélérer la réaction chimique en augmentant considérablement sa vitesse d'avancement. De ce fait, le semi-conducteur aura pour but de conduire à une minéralisation complète du polluant organique via les réactions d'oxydation rapide [25, 26], tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les colorants, les composés pharmaceutiques, les antibiotiques, les composés inorganiques (cyanures, nitrites), ou encore les composés microbiologiques (bactéries, virus, etc.).

L'efficacité photocatalytique du ZnO est principalement liée aux procédés de synthèse. L'efficacité de la dépollution du ZnO dépend non seulement de la surface spécifique des nanostructures, mais aussi de leurs propriétés structurales telles que déterminées par le degré de perfection du réseau cristallin et la concentration des lacunes et les atomes en positions interstitiels, etc. En général, la concentration des défauts de type donneur est plus élevée par rapport à celle des défauts de type accepteur, ce qui permet au ZnO d'être un semi-conducteur de type **n** [27].

1.2.2.3. Structure électronique de bande :

Le ZnO est composé d'atomes de zinc et d'oxygène appartenant aux groupes *IIB* et *VIA* du tableau des éléments périodiques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont comme suit:



Les états **2p** de l'oxygène forment la bande de valence et les états **4s** du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La Figure 1.4 représente la structure de bande du ZnO non dopé. Il existe en réalité six bandes (Γ) résultantes des états **2p** de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états **4s** du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande valence sont situés au point Γ .

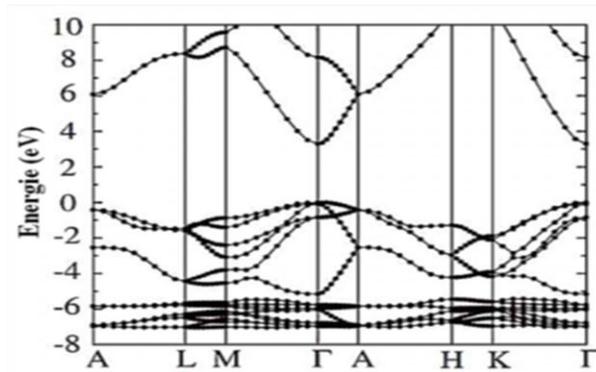


Figure 1.4 : La structure de bande ZnO (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande valence) [28].

La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme massive est de l'ordre de 3,37 eV, ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm [29]. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron de la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV. Ainsi une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence.

1.2.2.4. Propriétés de luminescence :

Les cristaux de ZnO obtenus par diverses méthodes et dont la taille varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques centimètres, possèdent une conductivité de type **n**, c-à-d dire qu'ils contiennent des donneurs peu profonds [27]. Sous l'action d'un bombardement

d'électrons, ou d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) l'oxyde de zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées ; elles vont du proche UV (350nm) au rayonnement (visible) de couleur verte (longueur d'onde proche de 550 nm) [30]. En règle générale, diverses formes de ZnO, telles que les monocristaux, les films et fils minces, les nanocristaux, les aiguilles, etc., présentent deux bandes de luminescence : une bande de courte longueur d'onde, qui est située près du bord d'absorption du cristal, c'est-à-dire la luminescence du bord, et une large bande de grande longueur d'onde, dont le maximum se trouve généralement dans le domaine spectral vert. La luminescence de bordure, dont le maximum est à 3,35 eV et le temps de décroissance à $\sim 0,7$ ns, est de nature excitonique.

1.2.2.5. Propriétés électriques :

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type **n**. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielles, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau. Les propriétés électriques de ZnO peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents si l'on veut la réduire [30].

1.2.3. Défauts de structure dans le ZnO

Malgré une formulation chimique simple, le ZnO présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts de structure dans le matériau. Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « défauts » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène.

Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve notamment :

- Lacunes de zinc notées V_{Zn} : atomes de zinc manquants dans le réseau ainsi que des lacunes d'oxygène V_O .

- Interstitiels : les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle c'est-à-dire des atomes occupant des sites vacants dans la structure de base de ZnO notés respectivement Zn_i et O_i .
- Antisites : les atomes d'oxygène occupants les positions du zinc ou inversement. La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type-**n** si ces niveaux sont proches de la bande de conduction (BC), ou favoriser le type-**p** si ces niveaux sont proches de la bande de valence (BV).

La figure 1.5 indique que l'origine de la conductivité naturelle de type-**n** dans le ZnO n'est pas encore clairement définie et fait l'objet de débats. Le type-**n** a longtemps été principalement attribué à la présence de V_O et de Zn_i [31,32].

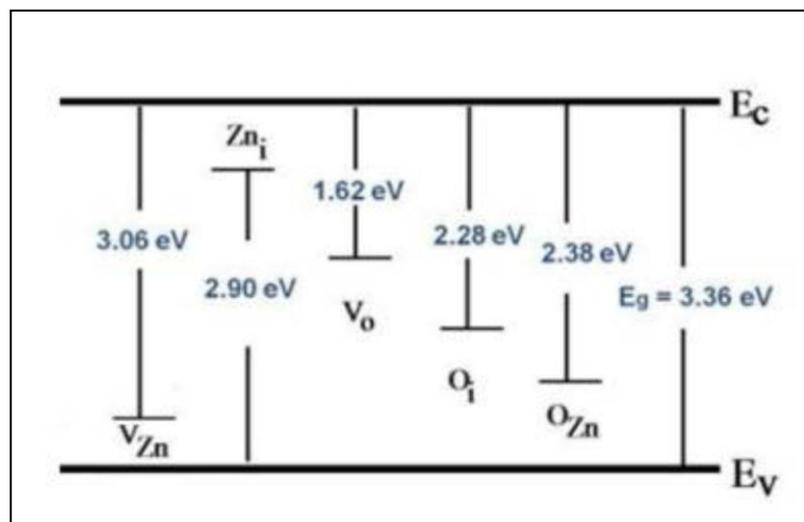


Figure 1.5 : Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts [33].

1.2.4. Applications de l'oxyde de zinc

Le ZnO est actuellement utilisé de plusieurs 100.000 tonnes par an. Par la suite, nous présentons quelques unes des applications actuelles et émergentes. L'oxyde de zinc est utilisé en poudre ou en couche mince, dans certains domaines comme la catalyse ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses [34]. L'industrie du caoutchouc est une grosse consommatrice d'oxyde de zinc, car il permet d'activer le processus de vulcanisation, améliorer la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et il ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup, car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une

meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. L'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [35].

1.3.Le chrome

1.3.1. Généralités sur le chrome

Le chrome est un métal d'origine naturelle très répandu dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes (CrO_3 , FeO), PbCrO_4 et FeCr_2O_4 . Il a été découvert à la fin du *XVIII^{ème}* siècle par le chimiste français *Louis-Nicolas Vauquelin* dans le minerai de plomb appelé crocoïte ou chromate de plomb PbCrO_4 en Sibérie (Russie) [36]. La majorité du chrome provient de minerais dont le plus important et le plus abondant dans la croûte terrestre est la chromite ferreuse FeCr_2O_4 où il se trouve sous la forme trivalente. Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (+VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel.

La dénomination du nom « chrome » vient du mot grec « chroma » signifiant couleur et qui lui a été alors attribué pour la grande diversité des couleurs éclatantes de ses composés. Il fait partie du groupe chimique *VIB*, comprenant également le molybdène et le tungstène qui se caractérisent par des corps simples métalliques qui ont des points de fusion élevés, des pressions de vapeur basses, des faibles coefficients de dilatation thermique. Il se forme sur leur surface, à température ambiante, une couche d'oxyde protectrice entravant souvent les réactions chimiques destructrices. Toutes ces propriétés physiques et chimiques font du chrome l'un des métaux le plus utilisé dans l'industrie [37-39].

1.3.2. Applications industrielles du chrome

Les propriétés réfractaires du chrome et de la chromite sont mises à profit dans l'industrie des matériaux réfractaires et les fonderies. Les matériaux réfractaires sont les briques et les blocs en magnésie de chrome, les granulés chromifères ou contenant de la chromite. Ils sont utilisés pour l'habillage intérieur des chaudières, fours fonctionnant à haute température et dans les hauts-fourneaux. Les sables à chromite sont utilisés en fonderies pour la fabrication des moules. Le chrome est également utilisé pour ses

propriétés réfractaires dans une variété de matériaux dont le verre. Les composés du chrome servent en outre de catalyseurs, le dichromate de potassium est un oxydant puissant utilisé pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire afin d'éliminer toute trace organique, le CrO_2 est utilisé pour la fabrication de bandes magnétiques, le dioxychlorure de Cr (Cl_2CrO_2) est un composé liquide volatil utilisé dans divers procédés de synthèse. Les composés du chrome sont donc ubiquitaires et se rencontrent dans de nombreux matériaux manipulés lors d'activités professionnelles. Si lors du tannage l'exposition est essentiellement au Cr(III), et lors du chromage l'exposition est au Cr(VI) soluble, la plupart des expositions professionnelles combinent les dérivés du Cr(III) et les dérivés du Cr(VI). Le chrome pur est peu employé dans l'industrie.

1.3.3. Caractéristiques physico-chimiques du chrome

Le chrome (Cr) est un métal blanc grisâtre, dur, très résistant à l'usure qui existe pratiquement à tous les niveaux d'oxydation, entre (-II) et (+VI). Les trois valences les plus représentées sont : (0) (métal et alliages), (III) (composés chromiques) et (VI) (chromate CrO_4 , dichromate Cr_2O_7). Le chrome existe également dans des états d'oxydation moins stables comme le Cr(II), le Cr(IV) et le Cr(V). Le chrome est présent naturellement dans l'environnement (environ 0,02% de la croûte terrestre) essentiellement sous forme de Cr(III) dans son principal et seul minerai à valeur économique, la chromite (FeCr_2O_4), qui contient un mélange d'oxydes métalliques. Seule une petite quantité de Cr(VI) se trouve naturellement dans l'environnement, dans la crocoïte (PbCrO_4) et la lopézite ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). La majeure partie du Cr(VI) présent dans l'environnement résulte de l'activité anthropogénique. Dans cet état d'oxydation, il est relativement stable dans l'air et dans l'eau pure, mais il est réduit à l'état trivalent au contact de la matière organique dans le sol, l'eau et par les organismes vivants. La forme métallique pure Cr(0) se produit rarement naturellement, elle est principalement produite à partir des sources anthropogéniques. Les composés du Cr(VI) et Cr(III) diffèrent de par leur solubilité dans l'eau. La majorité des composés trivalents sont peu ou non solubles dans l'eau, certains sont toutefois hydrosolubles comme le sulfate de chrome basique [$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$].

Les propriétés physico-chimiques du Cr(VI) dépendent de la forme chimique dans laquelle se trouve l'ion Cr(VI) et en particulier le cation qui lui est associé (Na, K, Ca, Zn, etc.). La solubilité, propriété particulièrement importante pour la toxicité de ces éléments est donc très variable en fonction de l'élément considéré, de très soluble pour l'oxyde de chrome et le dichromate de sodium, à insoluble pour le chromate de plomb, de baryum ou

de strontium, en passant par des composés à solubilité intermédiaire tels que le chromate et dichromate de potassium, chromate de sodium, chromate de calcium [40-42].

1.3.4. Chrome trivalent Cr(III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Le chrome trivalent Cr(III) est présent dans la nature sous plusieurs formes ioniques peu mobiles : Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former de nombreux complexes avec des ligands organiques ou non organiques. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- , seul l'anion hydroxyde OH^- se complexe de façon significative avec le Cr(III) [39, 40].

1.3.5. Chrome hexavalent Cr(VI)

Les sels de chrome hexavalent sont très solubles dans l'eau et sont utilisés en galvanoplastie pour le traitement de surface sous forme d'acide chromique et de chromate, dans la tannerie, comme fongicide, dans le traitement du bois et comme pigments de peintures très employés dans les peintures spéciales anticorrosion dans l'aéronautique. La spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu. Les variations de ces conditions conduiront à des changements d'états d'oxydation des espèces du chrome. La figure 1. 6 représente le diagramme de spéciation E-pH généralisé pour le chrome en milieu aqueux. Le chrome peut exister sous les degrés d'oxydation allant de 0 à +6. Cependant, dans les systèmes environnementaux le Cr^{3+} est considéré comme la forme la plus stable [41].

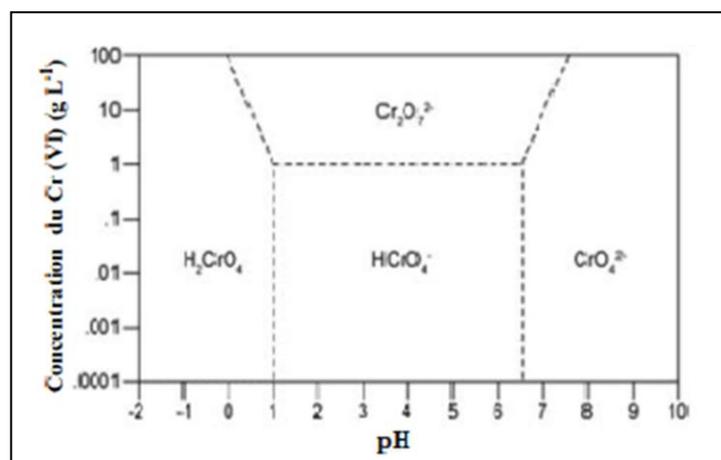
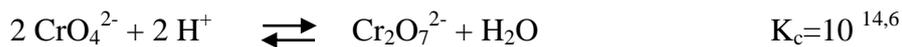


Figure 1.6 : Diagramme potentiel-pH du chrome.

Le chrome hexavalent est un oxydant très puissant. On le retrouve sous des formes d'oxy-anions qui sont très solubles dans l'eau et qui répondent aux équations suivantes selon le pH [46].



La figure 1.6 montre qu'à faibles valeurs de pH, proche de 0, H_2CrO_4 est l'espèce dominante alors qu'entre 0 et 5,9 environ, c'est l'espèce anionique HCrO_4^- qui est majoritaire. Pour des pH > 6, l'ion chromate CrO_4^{2-} est le prédominant. Etant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls les espèces anioniques HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présentes dans les systèmes naturels. Au-dessus d'une concentration de 0,01 M environ (520 mg.L⁻¹), on observe la dimérisation du chromate CrO_4^{2-} en bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ surtout à de faibles valeurs de pH [47, 48].



$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 = 10^{14,6}$$

Dans les eaux polluées par le chrome, l'ion chromate est prédominant, pour une concentration en ions CrO_4^{2-} de l'ordre de 5 mg.L⁻¹ à pH égal à 7, un rapport $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$ de 0,04 est obtenu. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt qu'à celle de l'ion dichromate. La solubilité des sels du chrome (VI) dans l'eau peut être très importante, elle dépend de plusieurs paramètres tel que : le cation auquel il est associé, la concentration et le pH ; ainsi, le chromate de potassium K_2CrO_4 présente une solubilité de 38,96 g.L⁻¹ à 20°C alors que les composés PbCrO_4 , CaCrO_4 et BaCrO_4 présentent des solubilités beaucoup moins importantes de l'ordre de $0,005 \cdot 10^{-3}$ g.L⁻¹ ; 0,2 g.L⁻¹ à 18°C et de $50 \cdot 10^{-3}$ g.L⁻¹ à 25°C, respectivement [48].

1.3.6. Sources du chrome (VI)

1.3.6.1. Production de chromates :

La plupart des produits chimiques à base de Cr (VI) sont produits à partir de dichromate de sodium, composé du chrome le plus commun dans l'industrie. Le dichromate est lui-même fabriqué à partir de chromite par traitement pyro-hydro-métallurgique. Un mélange de chromite broyée et de carbonate ou de sulfate de sodium ou de potassium est grillé et le chromate obtenu est solubilisé par attaque chimique. Les oxydes et les sels de chrome

produits (chromate et dichromate de potassium, chromate de sodium et chromate de plomb, chromate de calcium et trioxyde de chrome) constituent des substances de base de l'industrie chimique. Ce processus expose à de grandes quantités de Cr(VI) [49].

1.3.6.2. Stabilisation des cuirs (tannage) et bois :

Des matériaux tels que le cuir et le bois sont stabilisés par les sels de chrome qui assurent également la fixation d'autres composés comme les teintures, les fongicides et insecticides. Les sels de chrome sont largement utilisés comme agents de tannage des cuirs et dans l'industrie textile. Ce sont des composés du Cr (III) qui sont utilisés, des composés du Cr(VI) se forment dans le cuir par oxydation des Cr(III) [49].

Dans le secteur de traitement du bois, le trioxyde de chrome est utilisé ainsi que le Cr(VI) comme agent de fixation des matières actives, ce qui rend la formulation plus résistante à la lixiviation. Lors du processus d'imprégnation, le caractère réducteur de la cellulose réduit le Cr(VI) en Cr(III).

1.3.6.3. Industrie des colorants :

Les colorants (pigments, teintures) à base de chrome comprennent deux catégories: ceux qui restent sous forme Cr(VI) et ceux qui sont réduits en Cr(III). Dans les colorants au Cr(VI), les principaux cations liés à l'anion chromate sont le plomb, le strontium, le zinc, etc. Lors de la production de ces pigments chromates, le chrome est donc présent sous forme Cr(VI), de même que dans les produits finis, sous une forme pratiquement insoluble. Les colorants à base d'oxyde Cr(III) sont utilisés en produit de beauté, savon, poudre à laver et peintures [50].

1.3.6.4. Chromage électrolytique :

Dans le chromage électrolytique et le traitement de surface, la pièce métallique à recouvrir de chrome est placée comme électrode dans une solution d'acide chromique additionnée d'un acide (généralement acide sulfurique) qui catalyse la réaction de déposition de chrome [49]. Les domaines d'application du chromage dur sont nombreux: l'aéronautique, l'automobile, l'outillage et la forge, les équipements industriels (pales de turbines, vannes, matériels d'exploitation minière et pétrolière), l'industrie agro-alimentaire, le bâtiment (tôles pour bâtiments industriels), l'industrie électrique et électronique (panneaux solaires), composants électroniques et l'industrie du plastique (moules et outils d'extrusion).

1.3.6.5. Industrie du ciment :

Dans le ciment, le chrome est sous forme Cr(VI), il est présent en tant que composant endogène (roche volcanique) et peut-être dans une certaine mesure suite à la lixiviation et à l'abrasion des revêtements réfractaires du four lors du traitement des ciments.

1.3.7. Toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend de son état de valence mais également de sa concentration, à l'état de trace. Il s'agit d'un oligo-élément essentiel pour les êtres vivants (homme, animaux), c'est la forme Cr (III) qui est la forme nutritionnelle, certains chercheurs ont reporté que le Cr (III) est nécessaire pour améliorer la sensibilité au glucose et à l'insuline, car les faibles niveaux de Cr (III) sont associés à une résistance à l'insuline, il est moins toxique à cause de l'imperméabilité des membranes cellulaires des eucaryotes et des procaryotes. La forme hexavalente Cr (VI) est plus toxique, et elle est responsable des effets néfastes (cancérogène, tératogène, mutagène), ce qui en fait une forme chimique très dangereuse sur les systèmes biologiques. Sa toxicité est liée à sa capacité de franchir les membranes cellulaires (solubilité et mobilité) ainsi, des dommages sur la membrane cellulaire des eucaryotes et des procaryotes sont induites par stress oxydatif.

1.3.7.1. Toxicité chez l'homme :

L'exposition de l'homme au Cr (VI) soit par inhalation, ingestion ou par contact cutané provoque des conséquences graves. Une fois le Cr (VI) dans l'organisme, il est réduit par des molécules intracellulaires enzymatiques ou non enzymatiques à un état d'oxydation inférieur : Cr (V), Cr (IV) et par la suite en Cr (III), ces produits intermédiaires permettent une production importante des espèces réactives d'oxygène (ROS), ces dernières causent des dommages aux protéines cellulaires, aux lipides et à l'ADN [51].

1.3.7.2. Toxicité chez les plantes :

Le chrome n'est pas considéré comme un oligo-élément essentiel pour les plantes, il est classé toxique pour les végétaux, et n'a aucun rôle dans le métabolisme des plantes. Il n'existe pas de système spécifique pour la pénétration du Cr dans les plantes, cependant, il profite des transporteurs utilisés pour l'absorption des métaux essentiels, comme les transporteurs d'anions : fer, phosphore, sulfate, etc. Les principaux effets du Cr sur les plantes sont : une inhibition de la germination, un retard de la croissance, des aberrations morphologiques et ultra-structurales, des altérations biochimiques et physiologiques.

1.3.7.3. Toxicité chez les microorganismes :

Le chrome n'est pas un oligo-élément essentiel pour les microorganismes. Le Cr (VI) notamment sous forme chromate (CrO_4^{2-}) est responsable de l'inhibition du transport membranaire des sulfates et provoque des dommages oxydatifs aux biomolécules des cellules bactériennes. Sa toxicité est principalement due à sa capacité de pénétrer au cytoplasme dans lequel il exerce son effet toxique (mutagène). Le chrome étant un métal transitoire, il forme des radicaux libres responsables du stress oxydatif, ces derniers provoquent des endommagements pour la membrane, l'ADN et les mitochondries chez les microorganismes, arrivant même à la mort des cellules.

1.3.8. Procédés de traitement des effluents chargés en Cr(VI)

Il existe plusieurs procédés de traitement des effluents chargés en métaux polluants, parmi les procédés utilisés dans la récupération et l'élimination du chrome hexavalent nous citons : la précipitation chimique, le traitement biologique, l'adsorption, l'échange d'ion, l'électrocoagulation, l'extraction liquide-liquide, les procédés membranaires, etc.

1.3.8.1. Précipitation chimique :

La précipitation chimique est le procédé le plus communément utilisé pour réduire la teneur en métaux lourds des effluents. Bien que la plupart des métaux lourds précipitent complètement après ajustement du pH autour de la neutralité, le chrome(VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction en chrome(III) est donc nécessaire et est en général effectuée par addition du dioxyde de soufre gazeux (SO_2) à pH bas ou par ajout de bisulfite de sodium (NaHSO_3) ou métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

1.3.8.2. Traitement biologique :

Plusieurs matériaux biologiques comme les algues, les moisissures, les micro-algues, les champignons, les bactéries, les coquilles, la canne à sucre et divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités à adsorber le chrome [52-54].

1.3.8.3. Adsorption :

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux à fixer sur leur surface des substances dissoutes. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. Le chitosane, a été également utilisé pour

l'élimination du chrome (VI) à partir des eaux usées. D'autre part, des chercheurs ont utilisé la bauxite traitée pour retirer le chrome (VI) des solutions aqueuses [55].

1.3.8.4. Echange d'ions :

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles échangeables avec d'autres ions provenant de la solution à traiter. Les résines anioniques sont les plus utilisées pour récupérer le Cr(VI).

1.3.8.5. Electrocoagulation :

L'utilisation de l'électricité au traitement des eaux a été proposée au Royaume-Uni en 1889. La première application de l'électrocoagulation sur l'eau de consommation a été réalisée à grande échelle aux États-Unis en 1946 [56]. Au 20^{ème} siècle, ce procédé a connu des succès limités. Ceci est dû au manque d'études de génie chimique destinées à son application, à la conception des équipements aux modèles de procédés liés à cette technologie [57]. Cependant, avec le progrès des processus électrochimiques et l'augmentation des restrictions environnementales sur le traitement des eaux usées, cette technique a connu un regain d'intérêt. L'électrocoagulation a pris un nouvel essor grâce à son efficacité à éliminer divers polluants contenus dans les effluents et son optimisation afin de minimiser la consommation énergétique lors des traitements d'effluents à importants débits.

CHAPITRE 2
PARTIE EXPERIMENTALE

2.1.Introduction

Dans le but d'éviter la redondance, nous avons choisi de regrouper les produits utilisés et les méthodes mises en œuvre dans cette étude dans ce chapitre. Ce travail a été réalisé au niveau de la division Croissance Cristalline des Semi-conducteurs et Procédés Métallurgiques (CCPM3) au niveau de Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Le photocatalyseur synthétisé au laboratoire a été caractérisé par différentes techniques telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) et la photoluminescence (PL). Cependant, l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO ainsi synthétisé a été testée par des essais de réduction du chrome hexavalent (Cr^{+6}) dans des solutions synthétiques sous illumination UV-A.

2.2.Réactifs

Tous les produits chimiques utilisés comme réactifs dans cette étude sont présentés dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Les produits chimiques utilisés avec leur formule chimique, leur pureté et le fournisseur.

Produits chimiques	Formule chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Acétate de zinc dihydraté	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$	99,8-100	Honeywell Fluka TM
Acide sulfurique	H_2SO_4	98	BIOCHEM
Dichromate de potassium	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	99,9	BIOCHEM
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	BIOCHEM
1,5 - Diphenyl-carbazide	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	+ 97	Alfa Aesar

2.3.Synthèse de ZnO

2.3.1.Protocole de synthèse de ZnO

La synthèse des nanoparticules de ZnO a été réalisée comme suit : une quantité nécessaire d'acétate de zinc dihydraté [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] a été mise dans 100 mL d'eau distillée afin d'avoir la solution d'acétate de zinc à une concentration de 0,5 M, la solution ainsi préparée est mise sous agitation pendant 30 min. En parallèle une autre solution ayant un volume de 100 mL de NaOH à 1 M a été préparée et mise également sous agitation pendant 30 min. Une fois les 30 min sont écoulées, on rajoute la solution de NaOH à la solution d'acétate de zinc et on continue l'agitation pendant 120 min. Après l'étape d'agitation, on laisse la solution dans le bûcher bien fermé pendant 48 heures à température ambiante, le temps suffisant pour terminer les réactions chimiques de formation de la poudre de ZnO. La solution obtenue est centrifugée à une vitesse de 5000 tours/min, la poudre obtenue a été séchée à 80 °C pendant 24 heures. Après l'étape de séchage la poudre de ZnO obtenue (figure 2.1a) a subi un traitement thermique afin de renforcer le réseau cristallin. Après l'étape de traitement thermique, la poudre a été réduite en fines particules à l'aide d'un mortier en agate (figure 2.1b).



Figure 2.1 : (a) Photo de la poudre de ZnO synthétisé après l'étape de séchage ;
(b) Photo de la poudre finale de ZnO synthétisé.

2.3.2. Traitement thermique de ZnO synthétisé

L'étape de *traitement thermique* appelé également « *recuit* » est une étape très importante dans la détermination des phases cristallines de l'oxyde obtenu. Pour avoir l'oxyde de zinc bien cristallisé et pur, la poudre après le séchage a subi un recuit ; cette étape nous a permis d'éliminer toutes traces de fonctions organiques et de vapeur d'eau. Ce traitement thermique a été réalisé dans un four tubulaire de marque « Nobertherm » (Figure

2.2), en utilisant des creusets en céramique supportant des températures élevées. Ce four est constitué d'éléments chauffants et de programmeurs de température. Ces derniers assurent une température uniforme dans le four pouvant atteindre 1100 °C. Dans ces conditions, les nanopoudres obtenues sont calcinées pendant 2^h30 sous air à 700 °C, ce palier est atteint avec une vitesse de montée de 5 °C/min. L'étape de refroidissement a été obtenue par inertie.



Figure 2.2 : Le four tubulaire utilisé pour le recuit des poudres.

2.4. Etude de l'activité photocatalytique de ZnO

2.4.1. Dispositif expérimental du test photocatalytique

Dans l'étude la photoréduction du chrome (VI), une installation équipée d'un réacteur de volume 50 mL contenant la solution à traiter, placé à une distance de 15 cm de la lampe UV (Figure 2.3). Le dispositif est protégé par un cache couvert d'aluminium de l'intérieur et de l'extérieur afin d'empêcher la pénétration du rayonnement solaire ainsi que pour se protéger des rayons UV.



Figure 2.3 : Dispositif expérimental du précédé photocatalytique.

2.4.2. Mode opératoire

- *Préparation d'une solution de chrome(VI) de 5 mg/L*

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit à l'aide d'une pipette 5 mL de la solution étalon de chrome (VI) à la concentration 100 mg/L, puis on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- *Préparation d'une solution de NaOH 0,5 N*

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on fait dissoudre 2,0 g d'hydroxyde de sodium dans environ 80 mL d'eau distillée et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution peut être conservée pendant 6 mois.

- *Préparation d'une solution d'acide sulfurique 2 N*

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on verse lentement 28 mL de H₂SO₄ dans environ 450 mL d'eau distillée, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec le même solvant.

- *Préparation d'une solution de 1,5-diphénylcarbazine*

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on fait dissoudre 250 mg de 1,5-diphénylcarbazine dans environ 45 mL d'acétone, puis on complète au trait de jauge avec de l'acétone. Il est important de conserver cette solution dans un contenant en verre marron.

2.4.3. pH des solutions

Le pH des solutions dans cette étude est mesuré par un pH-mètre de type HANNA HI2211 (Figure 2.4). Le pH est ajusté à l'aide de solutions acides et basiques : H₂SO₄ et NaOH respectivement. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons.



Figure 2.4 : Ajustement du pH avec un pH-mètre type HANNA HI 2211.

2.4.4. Procédure expérimentale des essais photocatalytiques

Les essais ont été effectués en réacteur fermé. Pour chaque essai, une masse de ZnO égale à 50 mg est mise dans un bêcher de 50 mL contenant la solution de chrome

hexavalent à traiter ayant une concentration initiale en chrome = 5 mgL^{-1} , dont le pH de la solution est égale à 2. Cette solution préparée est mise sous agitation dans le noir pendant 30 min afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre le polluant et le semi-conducteur. Après l'étape d'adsorption le bêcher est alors mis sous irradiation UV, selon le temps de réaction déterminé pour chaque essai. Après l'écoulement du temps de réaction, un échantillon est pris à l'aide d'une seringue puis filtré.

2.4.5. Méthodes de mesure et d'analyse

Les solutions étalons de chrome (VI) de 3, 4, 5, 6 et 7 mg/L sont préparées à partir d'une solution mère de concentration de 100 (mg/L) comme le montre le tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : Le volume de la solution mère de chaque concentration préparée.

Concentration de la solution étalon préparée (mg/L)	Volume de la solution mère pris (uL)	Volume final (mL)
3	750	25
4	1000	25
5	1250	25
6	1500	25
7	1750	25

Pour le dosage du Cr(VI), on met dans le tube à essai (tout en agitant après chaque addition) : 1 mL d'échantillon (ou d'étalon), 4 mL d'acide sulfurique (2N), 0,2 mL de la solution de diphénylcarbazine et 4,8 mL d'eau distillée ; on effectue la lecture après un temps allant de 5 à 10 min. Avec la préparation d'un témoin contenant juste 6 mL d'eau distillée et 4 mL d'acide sulfurique. Lors du dosage, le chrome hexavalent réagit avec le diphényle-carbazide pour former en milieu acide un complexe rose à violet.

Après avoir ajusté la longueur d'onde du spectrophotomètre à 540 nm et après l'avoir mis en mode d'étalonnage, on fait passer les échantillons pour le dosage. Avant toute série d'analyse, une courbe d'étalonnage du chrome (VI) (Figure 2.5) est établie, en utilisant des étalons allant de 0,3 à 0,7 mg/L. Les résultats sont exprimés en termes de concentration réduite (C/C_0) mais également en termes de taux de réduction (efficacité de traitement R) qui est donné par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100$$

2.5. Les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées dans cette étude

2.5.1. La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est utilisée pour suivre l'évolution de la réduction du Cr(VI) en présence de ZnO/UV. Dans la pratique, le spectromètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Les mesures d'absorbances des solutions du Cr(VI), à différents temps de réaction ont été suivies par le spectrophotomètre SHIMADZU 1900i. L'appareil réalise une mesure de l'intensité de la lumière après son passage au travers d'une cuve contenant la solution à étudier. L'intensité de la lumière émise (I_0) est connue. A partir de la mesure de l'intensité de la lumière transmise (I), l'appareil donne l'absorbance (A) selon la loi de Beer-Lambert qui s'écrit comme suit :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.l.C$$

Où

A : l'absorbance de l'entité chimique ;

C : la concentration de cette entité dans la solution ;

ϵ : le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à la substance chimique ;

l : la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré (la solution).

La courbe d'étalonnage obtenue dans notre étude est représentée par la figure 2.5.

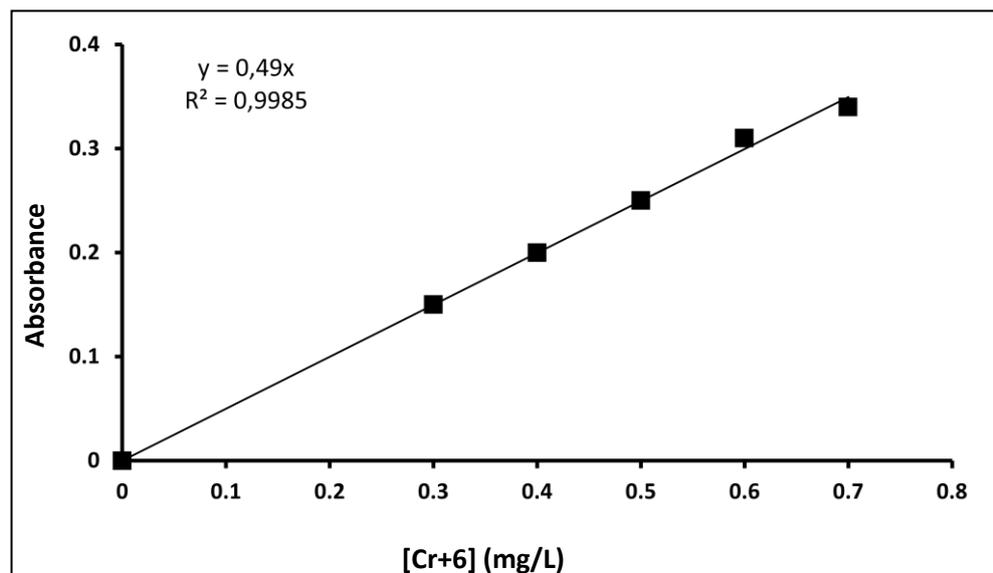


Figure 2.5 : Courbe d'étalonnage du chrome hexavalent à $\lambda = 540$ nm.

2.5.2. La microscopie optique:

Le microscope optique utilisé pour la photographie des poudres de ZnO est de type "Euromex Oxion-OX.3030" (Figure 2.6). Il se base sur des lentilles pour obtenir une image agrandie des échantillons.



Figure 2.6 : Microscope optique « EuromexOxion OX. 3030 ».

2.5.3. La microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips SEM 505- JOEL JSM-7610F Plus (Figure 2.7). Les conditions d'analyses utilisées sont : 1 et 2 kV comme tension d'accélération, avec une distance de travail optimale de 3,1 mm.



Figure 2.7 : Microscope électronique à balayage du CRTSE.

Le microscope électronique à balayage de CRTSE est équipé d'un analyseur EDS (Microanalyse par Energie Dispersive des rayons X). En effet, les photons X émis par les atomes sont triés au niveau du détecteur, il est donc possible d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique. De plus, le comptage de photons en fonction de leurs énergies permet une analyse quantitative. Les spectres EDS obtenus permettent une analyse élémentaire qualitative et quantitative des entités présentes dans les poudres de ZnO.

2.5.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La technique IRTF utilisée dans cette étude est la Réflexion Totale Atténuée (RTA) ou (ATR) en anglais. Tous les spectres ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre infrarouge de marque Thermo-Nicolet, de modèle NEXUS 870. Les spectres ont été enregistrés à une résolution de 4 cm^{-1} , avec un nombre de scans égal à 10, dans la plage de $4000\text{ à }500\text{ cm}^{-1}$.

CHAPITRE 3
RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude. La préparation des nanoparticules de ZnO par la méthode de *Précipitation*, ainsi que les propriétés structurales, morphologiques et optiques seront discutées. En plus de cela, l'activité photocatalytique de la poudre synthétisée sera évaluée par la réduction du Cr(VI) en chrome (III).

3.2. Observation par microscope optique

L'utilisation du microscope optique comme technique de caractérisation, nous a permis de visualiser la surface de la poudre de ZnO synthétisée à des résolutions de : 10, 20, 50 et 100 μm . Les images obtenues sont représentées par la figure (3.1).

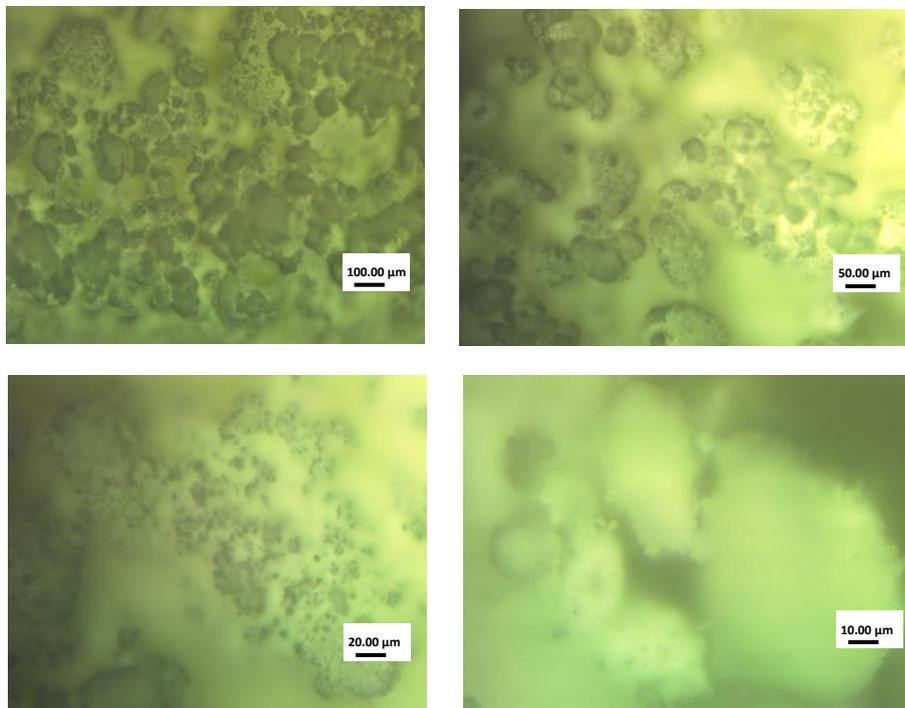


Figure 3.1 : Images par microscope optique de la morphologie de la poudre de ZnO.

D'après la figure 3.1, les deux images de résolutions 50 et 100 μm montrent que la surface de la poudre de ZnO n'est pas homogène, la poudre est sous forme de flocons, cette forme d'agglomération des grains de ZnO est observée même en élevant l'agrandissement aux résolutions 10 et 20 μm .

3.3. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage

L'observation par le microscope électronique à balayage de la poudre de ZnO a permis d'étudier sa morphologie à différents agrandissements (x5 000, x10 000, x25 000 et x50 000). Ce même appareil est muni d'un spectroscope d'analyse des rayons X dispersive en énergie (EDS) qui permet d'avoir la composition chimique de la matière analysée.

Les images de MEB de la figure 3.2 montrent clairement que la forme et la taille de l'ensemble des grains ne sont pas homogènes, avec une forme de bâtonnet pour la plus part des grains (agrandissement X25000). Certains auteurs ont obtenu des grains de formes de : fleurs, tiges, nanotubes ou nanoplaques et aussi sous forme des clusters [58, 59].

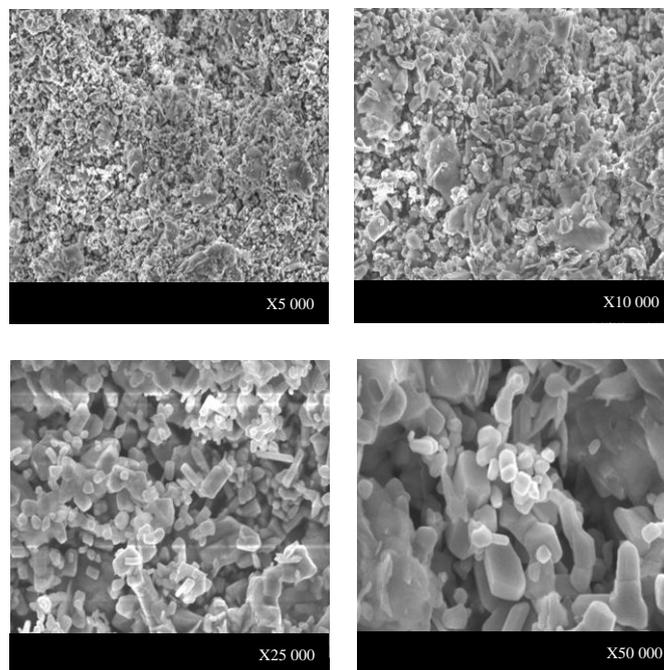


Figure 3.2 : Micrographies MEB de ZnO.

La spectroscopie d'analyse des rayons X dispersive en énergie (EDS) réalisée sur cette même poudre révèle la présence de zinc (Zn) et d'oxygène (O) avec des pics d'intensité importante apparus à 1,0 keV et 0,5 keV, respectivement, ces deux éléments constituant l'oxyde de zinc confirmant ainsi la composition et la pureté de la poudre (Figure 3.3). Quant au premier pic apparu dans les environs de 0,3 keV, il est beaucoup plus attribué aux impuretés de carbone presque toujours présent sur les spectres EDS et non pas aux résidus de synthèse car la poudre a subi un recuit à une température très élevée, dont tout résidu contenant du carbone a été éliminé à cette étape.

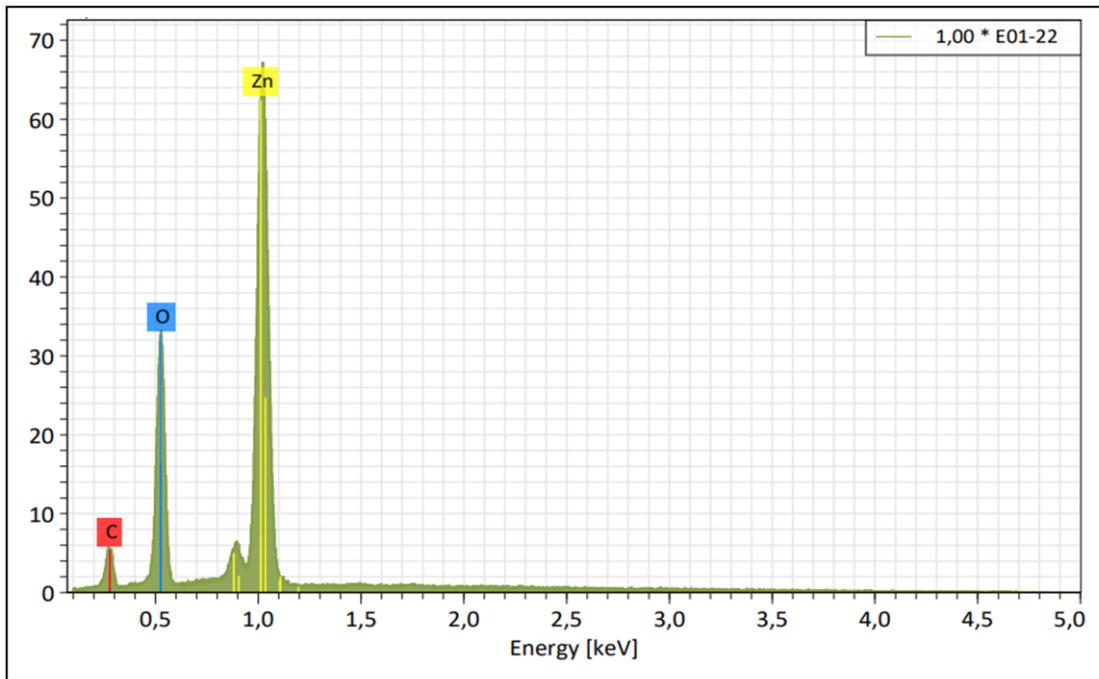


Figure 3.3 : Spectre EDS de la poudre de ZnO.

Le tableau 3.1 montre que le pourcentage atomique en oxygène est 51,42% et le pourcentage atomique en zinc est 36,56%, cette différence de pourcentage atomique est due à des carences d'atomes de zinc dans le ZnO appelé « défaut de structure ».

Tableau 3.1 : Composition de la poudre de ZnO.

Elément	A Raie	Net	Mass. [%]	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur abs. [%] (2 sigma)	erreur abs. [%] (3 sigma)
oxygène	8 K-Serie	39838	31,93	24,50	51,42	3,86	7,72	11,57
zinc	30L-Serie	12186392	78,78	71,20	36,56	5,43	10,86	16,29
carbone	6 K-Serie	5150	5,61	4,30	12,03	0,90	1,80	2,69
Total :			130,32	100,00	100,00			

3.4. Caractérisation par la spectroscopie IRTF

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR est utilisée dans le but de déterminer les différentes vibrations du réseau de l'échantillon préparé, dont le spectre obtenu est représenté dans la figure 3.4. Le domaine d'analyse est compris entre les nombres d'onde allant de 4000 à 500 nm.

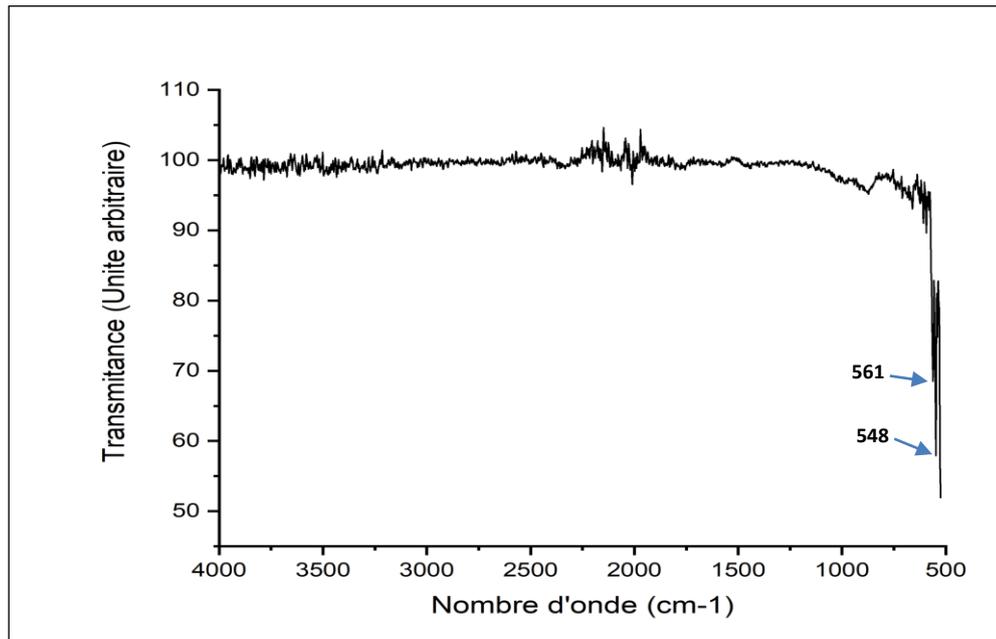


Figure 3.4 : Spectre infrarouge de la poudre de ZnO.

Le spectre de la figure 3.4 a permis de révéler la présence de deux bandes caractéristiques à 548 cm^{-1} et à 561 cm^{-1} qui sont relatives aux vibrations de la liaison Zn-O du ZnO, car selon la littérature toutes les bandes relatives aux vibrations de la liaison Zn-O sont situées entre $400\text{ et }500\text{ cm}^{-1}$ [60, 61]. Cette technique a montré l'absence de bandes de vibrations entre les nombres d'ondes 4000 cm^{-1} et 700 cm^{-1} , ce qui confirme l'élaboration des nanostructures de ZnO avec grande pureté.

3.5. Caractérisation par la photoluminescence

Pour évaluer la qualité cristalline d'oxyde du zinc synthétisé, une mesure photoluminescence (PL) a été faite à température ambiante, en utilisant comme source d'émission un laser He-Cd émettant dans l'UV à 325 nm . Le spectre de PL d'oxyde du zinc est présenté sur la figure 3.5.

Un 1^{er} pic à 389 nm est observé, correspondant à l'émission attribué à la bande interdite d'émission du ZnO [62], dont le calcul de la bande interdite de ZnO synthétisé est réalisé ci-dessous. Le pic situé 442 nm est relatif au rayonnement laser qui n'a pas été absorbé par le matériau analysé. Les pics situés à $403, 414, 471, 480, 492, 502, 508, 537$ et 588 nm sont tous attribués aux défauts intrinsèques tels que, les vacances du zinc, les interstitiels du zinc, les vacances d'oxygènes, les interstitiels d'oxygènes et les antisites du zinc [63,64].

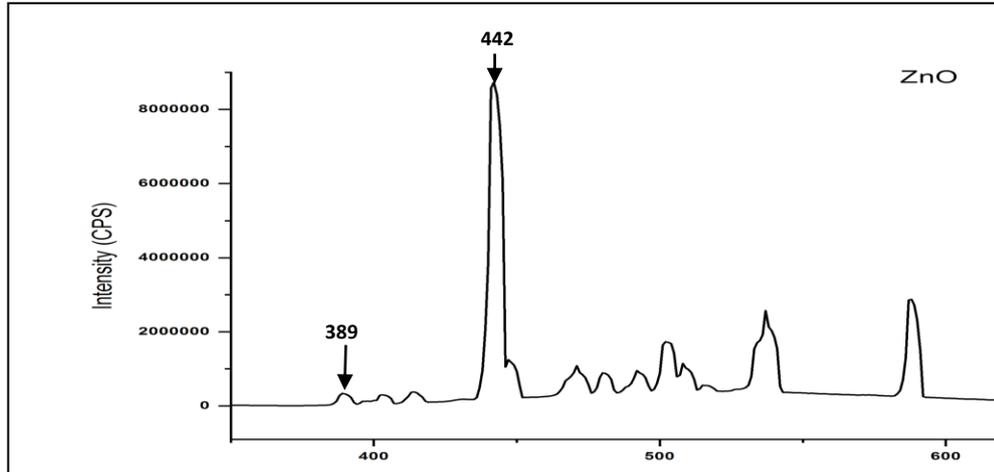


Figure 3.5: Spectre de la photoluminescence du ZnO.

Afin de valoriser les propriétés optiques de ZnO, une détermination de l'écart énergétique du photocatalyseur a été effectuée :

Le calcul de l'énergie du gap expérimentalement à partir des résultats de la spectrophotométrie de luminescence est effectué de la manière suivante:

$$E_g = h \cdot C / \lambda$$

Où:

E_g : Energie de la bande interdite (en joule ou en eV);

h : Constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s;

C : vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹;

λ : Longueur d'onde correspondant au passage de l'électron de la B.V à la B. C (en nm).

ZnO_λ = 389 nm, **E_g** = $5,11 \cdot 10^{-19}$ J = 3,19 eV.

Sachant que, selon la littérature, l'écart énergétique de ZnO obtenue par la loi de *Max Planck* est de 3,2 eV, donc l'oxyde de zinc a été synthétisé avec succès.

3.6. Etude de la cinétique de réduction du chrome (VI)

Les essais ont été réalisés avec des solutions de concentration initiale en chrome (VI) de 5 mg/L avec 50 mL de volume, une vitesse d'agitation égale à 500 tours/min et en présence de 1 g/L du catalyseur. Les résultats obtenus à différents temps d'irradiation sont illustrés dans la figure 3.6.

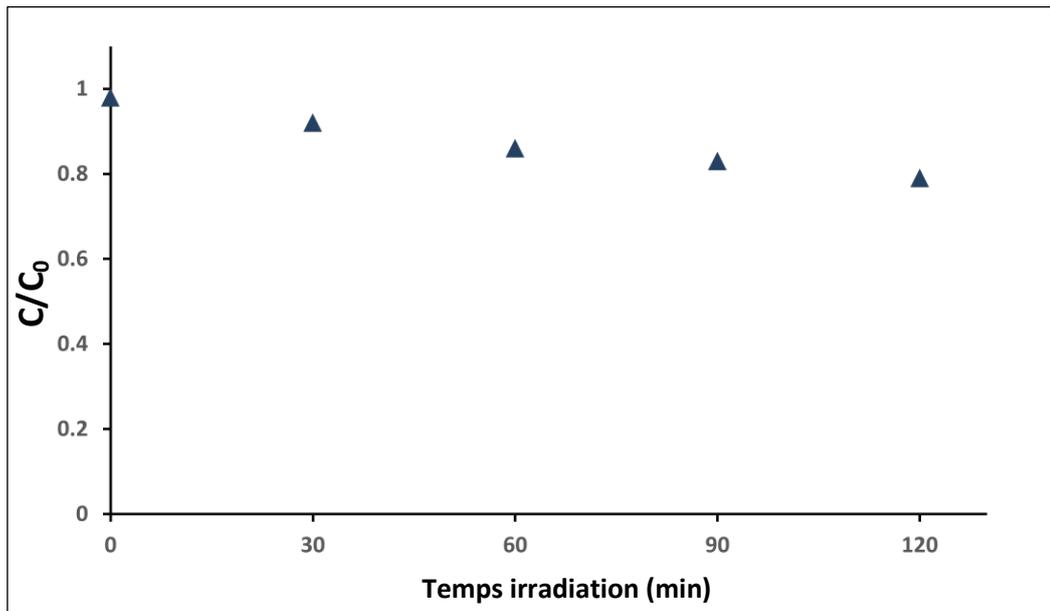


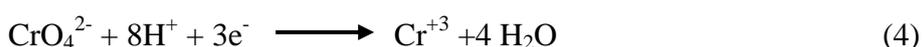
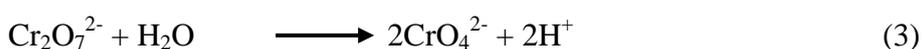
Figure 3.6 : Variation temporelle de la concentration réduite du chrome (VI) ;
(pH= 2, [ZnO]= 1 g/L, [Cr (VI)]₀= 5 mg/L).

De la figure 3.6, on peut constater que l'allure de la courbe est décroissante d'une façon continue, ce qui est due à la réduction du Cr (VI) en Cr (III) par le ZnO. Un taux d'abattement obtenu après 120 min de temps de réaction atteignant 22,45% (Tableau 3.3). Ce taux de réduction est plus ou moins bas, dû à la nécessité d'optimiser les conditions opératoires (le pH de la solution, la concentration du polluant, la masse du photocatalyseur, etc.). Il peut être bas également à cause de la non homogénéité des nanoparticules de ZnO, telle qu'il a été montré par la microscopie électronique à balayage.

Tableau 3.2 : Pourcentages de réduction du Cr(VI) en Cr(III).

Temps (min)	0	30	60	90	120
R (%)	0	7,35	11,86	17,27	22,45

Sous un éclairage UV et en milieu acide, le chrome (VI) a été photo catalytiquement réduit en chrome (III) par les électrons photogénérés dans la bande de conduction de l'oxyde de zinc comme le montrent les équations (3) et (4) :



CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé par voie de *Précipitation* du ZnO. Cette méthode est considérée comme une des plus simples méthodes de synthèse de ce photocatalyseur. Nous avons également testé l'activité photocatalytique de ZnO dans la réduction du chrome hexavalent sous rayons UV.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de notre échantillon : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage muni d'un spectroscope d'analyse des rayons X dispersive en énergie et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ainsi que la spectroscopie de photoluminescence. Pour l'étude de l'activité photocatalytique, on a utilisé la spectrophotométrie UV-visible.

Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont les suivants :

- La microscopie optique a montré que :
 - La surface de la poudre de ZnO n'est pas homogène, dont les grains ne sont pas visibles au grand agrandissement mais on peut les voir rassemblés sous forme de flocons.
- La microscopie électronique à balayage a montré que :
 - Les grains composant la poudre de ZnO sont de forme et de taille hétérogènes, avec une forme de bâtonnet pour la plupart.
 - La présence des différentes formes des nanoparticules de ZnO peut être due aux différentes phases cristallographiques.
- La spectroscopie d'analyse des rayons X dispersive en énergie a montré que :
 - La poudre de ZnO synthétisé est composée majoritairement de zinc et d'oxygène, confirmant ainsi la composition et la pureté de la poudre synthétisée.
 - Le pourcentage atomique d'oxygène est plus grand que celui de zinc, due au défaut de structure.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré :
 - La présence de deux bandes caractéristiques attribuées à la vibration de la liaison métal-oxygène Zn-O confirmant que la poudre obtenue est du ZnO.
- Le suivi de la cinétique de réduction du chrome (VI) par la spectrophotométrie UV-visible a montré que le ZnO ainsi synthétisé a réduit le Cr(VI) en Cr(III) sous la lumière UV d'une manière plus ou moins acceptable.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Maref N., « Traitement et épuration des eaux », Cours et exercices, 2019-2020. Site consulté le 06/04/2023. Disponible à l'adresse : https://www.univ-sba.dz/ft/images/Polycopie/Polycopi%C3%A9_cours_Maref.pdf
- [2] Naas-Bakha Y., « Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz », Thèse de Doctorat, Université d'Oran, (2013).
- [3] Chaabna I., « Etude de l'élimination des ions Cr(VI) par des procédés physico-chimiques : Application aux eaux de chromage », Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2017).
- [4] Lafjah M., « Matériaux photocatalytiques à base de TiO₂ et de zéolithe Béta », Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Université de Strasbourg, Algérie-France, (2011).
- [5] Rakotoarison A., « Synthèse de nanoparticule de dioxyde de titane (TiO₂) pour la photocatalyse : application à la décomposition des polluants organiques », Mémoire de Master, Université d'Antananarivo, Madagascar, (2018).
- [6] Hoang N. T., Tran A. T. K., Hoang M. H., Nguyen T. T. H. et Bui X. T., « Synergistic effect of TiO₂ /chitosan/glycerol photocatalyst on color and COD removal from a dyeing and textile secondary effluent », *Environmental Technology & Innovation*, vol. 21, (2020), 101255.
- [7] Zulakha Z., Rida F. et Jong-Oh K., « Experimental studies on water matrix and influence of textile effluents on photocatalytic degradation of organic wastewater using Fe-TiO₂ nanotubes : Towards commercial application », *Environmental Research*, vol. 197, (2021), 1111.
- [8] Rajput H., Changotra R., Sangal K. V. et Dhir A., « Photoelectrocatalytic treatment of recalcitrant compounds and bleach stage pulp and paper mill effluent using Au-TiO₂ nanotube electrode », *Chemical Engineering Journal*, vol. 408, (2020), 127287.
- [9] Silva C. P., Pereira D., Calisto V., Martins M. A., Otero M., Esteves V. I. et Lima D. L. D., « Biochar-TiO₂ magnetic nanocomposites for photocatalytic solar-driven removal of antibiotics from aquaculture effluents, *Journal of Environmental Management*, vol. 294, (2021), 112937.
- [10] Hoong N., « Adoption of TiO₂-photocatalysis for palm oil mill effluent (POME) treatment: Strengths, weaknesses, opportunities, threats (SWOT) and its practicality against traditional treatment in Malaysia », *Chemosphere*, vol. 270, (2021), 129378.
- [11] Alim S. A., Rao, T. S., Raju I. M., Kumar M. R., Lakshmi et Divya K.V., « Fabrication of visible light driven nano structured Copper, Boron codoped TiO₂ for photocatalytic removal of Lissamine Green B », *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 23, (2019), 92-103.
- [12] Achour R., « L'effet de la température de calcination sur les propriétés des couches minces TiO₂ élaboré par voie sol-gel », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2020).

- [13] Fraoucene H., « Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales des TiO₂ nanotube », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2014).
- [14] Bouhadoun S., « Synthèse de Nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photo catalyse », Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, France, (2015).
- [15] Twesme T. M., Tompkins D. T., Anderson M. A. et Root T. W., « Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes : Observations with ZrO-TiO₂ supported thin films », *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 64, n° 3-4, (2006), 53-160.
- [16] Harstrick A., Kut O. M. et Heinzle E., « TiO₂-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor », *Environmental Science & Technology*, vol. 30, (1996), 817-824.
- [17] Ortega-Liébana M. C., Sánchez-López E., Hidalgo-Carrillo J., Marinas A., Marinas J. M. et Urbano F. J., « A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis », *Applied Catalysis B*, vol. 127, (2012), 316-322.
- [18] Chakrabarti S., Chaudhuri B., Bhattacharjee S., Ray A. K. et Dutta B. K., « Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst », *Chemical Engineering Journal*, Vol. 153, (2009), 86-93.
- [19] Carp O., « Photo induced reactivity of titanium dioxide », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, n°1-2, (2004), 33-177.
- [20] Goudjil T., « Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2013).
- [21] Pardis S., « Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser : Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI, France, (2011).
- [22] Cherif Y., « Etude des propriétés diélectrique électrique et optique de la composition Zn_{1-x} Fe_x O synthétisée par voie sol-gel », Mémoire de Master, Université de Tizi Ouzou, (2014).
- [23] Bokhimi X., Morales A., Aguilar M., Toledo-Antonio J. A. et Pedraza F., « Local order in titania polymorphs », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, n° 12, (2001), 1279-1287.
- [24] Di Paola A., Bellardita M. et Palmisano L., « Brookite, the last known TiO₂ photocatalyst », *Catalysts*, vol. 3, (2013), 36-73.
- [25] Ben Atia R., « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé sol-gel : l'effet de la température du recuit », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2016).
- [26] Hanini F., « Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différents techniques », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2014).

- [27] Diebold U., « The surface science of titanium dioxide », Surface Science Reports, vol. 48, (2003), 53-229.
- [28] Lemounes K., « Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) élaborées par voie Sol-Gel (spin coating) : L'effet des différents catalyseurs », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [29] Mechri F., « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ effets des conditions préparatoires », Mémoire Master, Université Kasdi Merbah, Ouargla, (2014).
- [30] Ait Ali Yahia S., « Elaboration et caractérisation de nanotubes de TiO₂ », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012).
- [31] Xiaoyun C., Dong-Hau K. et Dongfang L., « N-doped mesoporous TiO₂ nanoparticles synthesized by using biological renewable nanocrystalline cellulose as template for the degradation of pollutants under visible and sun light », Chemical Engineering Journal, vol 295, (July 2016), 192-200.
- [32] Jia H., Dong M., Yuan Z., Chen J., Gong Z. et Shao J., « Deep eutectic solvent electrolysis for preparing N and P co-doped titanium dioxide for rapid photodegradation of dyestuff and antibiotic », Ceramics International, vol. 47, n° 16, (August 2021), 23249-23258.
- [33] Boulkadra F., « Synthèse et caractérisation des nano-poudres de dioxyde de titane TiO₂: Etude de l'effet de dopage », Mémoire de Magister, Université Mohammed Seddik Benyahia, Jijel, (2012).
- [34] Ben Achour M., « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2011).
- [35] Bessekhoud Y., « Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ at K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques/ TiO₂ », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, France, (2003).
- [36] Ouerghi O., Geesi M. H., Ibnouf E. O., Ansari M. J., Alam P., Ammar Elsanousi A., Kaiba A. et Riad Y., « Sol-gel synthesized rutile TiO₂ nanoparticles loaded with cardamom essential oil: Enhanced antibacterial activity », Journal of Drug Delivery Science and Technology, vol. 64, (2021), 102581.
- [37] Galeano L., Valencia S., Restrepo G. et Marín J. M., « Dry-co-grinding of doped TiO₂ with nitrogen, silicon or selenium for enhanced photocatalytic activity under UV/visible and visible light irradiation for environmental applications », Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 91, (March 2019), 47-57.
- [38] Ilie A. G., Scarisoreanu M., Elena D., Dumitrache F., Banici A., Fleaca C., Vasile E. et Mihailescu I., « Study of phase development and thermal stability in as synthesized TiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis: ethylene uptake and oxygen enrichment », Applied Surface Science, vol. 427, (January 2018), 798-806.
- [39] Delgado-Diaz D., Hernandez-Ramirez A., Guzman-Mar J. L., M. Villanueva-Rodriguez M., Maya-Trevino L. et Hinojosa-Reyes L., « N-S codoped TiO₂

- synthesized by microwave precipitation method ; Effective photocatalytic performance for the removal of organoarsenic compounds », *Engineering*, vol. 9, n° 6, (2021), 106683.
- [40] Lafont U., « Oxydes de titane mésoporeux : Synthèse, caractérisation et modification de surface », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France, (2003).
- [41] Mamaghani A. H., Haghghat F. et Lee C., « Hydrothermal/Solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance », *Chemosphere*, vol. 219, (March 2019), 804-825.
- [42] D. H. Kim, H. S. Park et K. S. Lee, « Synthesis of novel TiO₂ by mechanical alloying and heat treatment-derived nanocomposite of TiO₂ and NiTiO₃ », *Catalysis Letters*, vol. 106, (2006), 22-33.
- [43] Anuradha T. V. et Ranganathan S., « Nanocrystalline TiO₂ by three different synthetic approaches : A comparison », *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, n°3, (2007), 263-269.
- [44] Cassaignon S., Koelsch M. et Jolivet J. -P . « Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: Thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid », *Journal of Materials Science*, Vol. 42, 2007, 6689-6695.
- [45] Zhang Y., Li G., Jin Y., Zhang J. et Zhang L., « Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires », *Chemical Physics Letters*, vol. 365, 2002, 300-304.
- [46] Khizir H. A. et Tariq Abdul-Hammed Abbas, « Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods as sensing membrane for extended-gate field-effect transistor (EGFET) pH sensing applications », *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 333, (January 2022), 113231.
- [47] Al-Haji, L. A., Ismail A. A., Al-Hazza, A., Ahmed S.A., Alsaïdi M., Almutawa F. et Bumajdad A., « Impact of calcination of hydrothermally synthesized TiO₂ nanowires on their photocatalytic efficiency », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1200, (January 2020), 127153.
- [48] Viet P. V., Huy T. H., You S. -J., Hieu L. V. et Thi C. M., « Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic activity of silicon doped TiO₂ nanotubes », *Superlattices and Microstructures*, vol. 123, (November 2018), 447-455.
- [49] Zhang D., Qi J., Ma J. et Cheng H., « Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, (2002), 3677-3680.
- [50] Keswani R. K., Ghodke H., Sarkar D., Khilar K. C. et Srinivasa R. S., « Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion », *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 369, n°1-3, (October 2010), 75-81.

- [51] Site consulté le 06/04/2023. Disponible à l'adresse : https://www.swisstph.ch/fileadmin/user_upload/SwissTPH/Topics/Human_Biomonitoring/Chromium-VI-factsheet-HBM4EU_FR.pdf
- [52] Lei Y., Ahang L. D. et J. C. Fan, « Fabrication, characterization and Raman study of TiO₂ nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃ », *Chemical Physics Letters*, vol. 338, n° 4-6, (2001), 231-236.
- [53] Liu S. et Huang K., « Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminium substrate », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85, n° 1, 2005, 125-131.
- [54] Baillon F., « Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions titane-sulfate ; influence des ultrasons sur la précipitation », Thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris, France, (2002).
- [55] Bouzianni A., « Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique des matériaux à base de tungstène », Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, Maroc, (2016).
- [56] Livage J., Sanchez C. et Babonneau F., « In chemistry of advanced materials », Edition Interrance and M. Hampden-Smith (Wiley-VCH, New York), (1998), 389.
- [57] Laghrib S., « Synthèse des films minces de : SnO₂-SnO₂ par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas 1, Sétif, (2018).
- [58] Chantal K., « Elaboration et caractérisation des structures cœur-coquille à base de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France, (2017).
- [59] Tymoszuk A., Wojnarowicz J., « Zinc Oxide and Zinc Oxide Nanoparticles Impact on In Vitro Germination and Seedling Growth in *Allium cepa* L », *Materials*, vol. 13, (2020), 2784-2800.
- [60] Bouchebbah H. et Rabiai K., « Caractérisation de nanostructures de ZnO élaborés à différentes pressions et températures », Mémoire de Master, Université Abderhmane Mira, Bejaia, (2021).
- [61] Abdoun S. et Achiche R., « Synthèse de nanocomposites à base de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications à la photodégradation photocatalytique », Mémoire de Master, Université Larbi Ben Mhidi, Oum El Bouaghi, (2021).
- [62] Scherrer P., « Estimation of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles by Means of Röntgen », *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften*, vol.2, (2018), 96-100.
- [63] Dalchiele E. A., Giorgi P., Marotti R. E., Martín F., Ramos-Barrado J. R., Ayouci R. et Leinen D., « Electrodeposition of ZnO Thin Films on n-Si (100) », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol.70, (2001), 245 – 254.
- [64] Chen C. C., Nasrallah M. M. et Anderson H.U., « Synthesis and Characterization of (CeO₂)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2} Thin Films from Polymeric Precursors », *Journal of The Electrochemical Society*, vol.140, (1993), 3555.

Annexes

Matériel, verrerie et consommable

A. Matériel :

Le tableau (a) présente les différents matériels utilisés dans cette étude.

Tableau (a) : Les différents matériels utilisés dans cette étude.

Désignation	Marque
Spectrophotomètre UV-Vis	SHIMADZU - UV-1900i
Balance	SHIMADZU- AUW220D
Centrifugeuse	Thermo Scientific Heraeus Labofuge 200
Distillateur	GFL 2001/4
Lampe UV-A, $\lambda = 370$ nm	NARVA LT 0,73 ; 60 cm de longueur
pH-mètre	HANNA HI 2211
Agitateur magnétique	STUART-SB162
Micro pipette (s)	250 uL et 500 uL

B. Verrerie et consommable :

Le consommable et la verrerie utilisés dans cette étude sont représentés dans le tableau (b) :

Tableau (b) : La verrerie et le consommable utilisés dans cette étude.

Verrerie et consommable	Caractéristique
Béchers	50 mL et 30 mL
Fioles	100 mL, 50 mL et 25 mL
Pipettes	10 mL, 5 mL et 1 mL
Filtres seringue	Ø 0,45 µm
Pissettes	500 mL
Pro-pipettes	10 mL
Tubes à essais	20 mL
Spatules	/
Portoir	/
Barreaux magnétiques	/
Seringues	/
Mortier en agate	/

C. Spectre d'émission de la lampe UV utilisée dans cette étude

