

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

Université de BLIDA 1

Faculté des Sciences



Mémoire

Présentée pour l'obtention du diplôme de MASTER

Département de Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Intitulé

Elaboration et caractérisation des nanocomposites  
ZnO-CuO pour leur application dans l'environnement

**Réalisée par :**

TELLAB Dalel

BOUHANGUEL Akram

**Soutenu publiquement le 04-07-2024 devant le jury :**

<b>Nom &amp; Prénom</b>	<b>Qualité</b>	<b>Etablissement de rattachement</b>
<b>Mme M.TALEB</b>	Présidente	Université Saad Dahleb Blida -1-
<b>Mme S.OUIR</b>	Examinatrice	Université Saad Dahleb Blida -1-
<b>Mme S.BRAHIMI</b>	Promotrice	Université Saad Dahleb Blida -1-
<b>Mme A.KEZZIM</b>	Co-promotrice	Université Saad Dahleb Blida -1-

**Année universitaire : 2023-2024**

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

à Mes chers parents,

Pour leurs sacrifices, leur soutien et leur amour.

Que dieu vous comble de bonheur et de santé.

à Mes grands-parents chéris,

Pour leurs prières précieuses qui ont guidé chacun de mes  
pas.

Que dieu vous procure bonne santé et longue vie.

à Mon défunt oncle Amine,

Tu resteras à jamais gravé dans mon cœur.

Que Dieu t'accorde son pardon et sa miséricorde.

à toute ma chère famille,

Pour votre présence et les souvenirs uniques que nous  
partageons ensemble.

à Mon cher binôme Akram, complice de chaque défi,  
Pour ta patience et compréhension.

à Mon cher groupe d'amis 'Hellow',  
Pour les moments de détente et joie.

Et à tous ceux qui m'aiment et j'aime.

Dalel

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail  
à Mes chers parents Mohamed et Widad,  
à Mes chers grands-parents,  
à Mes chères sœurs,  
à Mes chers frères,  
à toute ma chère famille.  
à mon binôme Dilou,  
à mon cher groupe d'amis PIXA et 3TM

'Hala Madrid'

Akram

## Remerciements

Ce mémoire de fin d'études n'aurait pas pu voir le jour sans la contribution de plusieurs personnes auxquels nous voudrions exprimer notre plus profonde gratitude.

Nous tenons tout d'abord à remercier tout particulièrement notre promotrice Madame S. BRAHIMI pour son aide considérable, ses multiples conseils, et pour la confiance qu'elle nous a accordée en acceptant d'encadrer ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Madame A. KEZZIM, pour sa disponibilité, sa rigueur et sa patience.

Nous souhaitons également adresser nos sincères remerciements aux membres du jury Madame M. TALEB, et Madame S. OUIR de nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Enfin, nous exprimons nos plus vifs remerciements à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

## Résumé

Les nanocomposites CuO/ZnO peuvent surmonter les inconvénients des photocatalyseurs utilisés auparavant en raison de leur promotion dans la séparation et le transport de charge, l'absorption de la lumière et la photodégradation des colorants.

Dans cette étude, le CuO et le ZnO ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation. Une série de nanocomposites avec différents rapports ZnO/CuO, à savoir 50 : 50, 25 : 75, et 75 : 25, ont été obtenus via un processus de mélange.

Le diagramme de diffraction des rayons X a confirmé la présence de ZnO wurtzite hexagonal et de CuO monoclinique dans les nanocomposites CuO/ZnO synthétisés.

La microscopie électronique à balayage a montré la dispersion des nanoparticules de ZnO à la surface de CuO.

Tous les échantillons ont été utilisés pour la dégradation photocatalytique du rouge congo (RC) sous irradiation à la lumière. Les échantillons composites ont montré des performances photocatalytiques améliorées par rapport au CuO ou au ZnO vierges. Cette étude visait à examiner l'effet du rapport ZnO/CuO sur leurs performances photocatalytiques. Les résultats ont indiqué que parmi tous les nanocomposites synthétisés et les oxydes vierges, le nanocomposite avec ZnO et CuO dans une proportion de 50 : 50 présente l'activité de photodégradation la plus élevée pour l'élimination du RC.

Le mécanisme photocatalytique de l'oxyde métallique mixte a été proposé et discuté en détail. La caractéristique de photodégradation des nanostructures CuO/ZnO est précieuse pour la dégradation du rouge congo à partir de solutions aqueuses ainsi que pour la purification de l'environnement dans divers domaines.

## ملخص

يمكن للمركبات النانوية CuO/ZnO التغلب على عيوب المحفزات الضوئية المستخدمة حاليًا نظرًا لترويجها في فصل الشحنات ونقلها، وامتصاص الضوء، والتحلل الضوئي للصبغة. في هذه الدراسة، تم تصنيع CuO و ZnO بطريقة الترسيب المشترك. تم الحصول على سلسلة من المركبات النانوية بنسب مختلفة من ZnO/CuO، وهي 50:50، 25:75، و75:25، من خلال عملية الخلط.

أكد نمط حيود الأشعة السينية وجود Wurtzite سداسي ZnO و CuO أحادي الميل في المركبات النانوية CuO/ZnO المركبة.

أظهر الفحص المجهر الإلكتروني تشتت جسيمات ZnO النانوية على سطح CuO. تم استخدام جميع العينات للتحلل الضوئي للكونغو الأحمر (RC) تحت إشعاع الضوء. أظهرت العينات المركبة أداءً محفزًا ضوئيًا محسنًا مقارنةً بالنحاس الأصلي أو أكسيد الزنك. هدفت هذه الدراسة إلى دراسة تأثير نسبة ZnO/CuO على أداء التحفيز الضوئي. أشارت النتائج إلى أنه من بين جميع المركبات النانوية المُصنَّعة والأكاسيد البكر، يُظهر المركب النانوي الذي يحتوي على ZnO و CuO بنسبة 50:50 أعلى نشاط تحلل ضوئي لإزالة RC. تم اقتراح آلية التحفيز الضوئي لأكسيد الفلز المختلط ومناقشتها بالتفصيل. تعد خاصية التحلل الضوئي للهياكل النانوية CuO / ZnO ذات قيمة لتحلل أحمر الكونغو من المحاليل المائية بالإضافة إلى تنقية البيئة في مختلف المجالات.

## Abstract

CuO/ZnO nanocomposites can overcome the drawbacks of previously used photocatalysts due to their enhancement in charge separation and transport, light absorption, and dye photodegradation.

In this study, CuO and ZnO were synthesized via the coprecipitation method. A series of nanocomposites with different ZnO/CuO ratios, namely 50:50, 25:75, and 75:25, were obtained through a mixing process.

X-ray diffraction confirmed the presence of hexagonal wurtzite ZnO and monoclinic CuO in the synthesized CuO/ZnO nanocomposites. Scanning electron microscopy showed the dispersion of ZnO nanoparticles on the surface of CuO.

All samples were used for the photocatalytic degradation of Congo Red under light irradiation. The composite samples exhibited improved photocatalytic performances compared to pristine CuO or ZnO. This study aimed to examine the effect of the ZnO/CuO ratio on their photocatalytic performances. The results indicated that among all synthesized nanocomposites and pristine oxides, the nanocomposite with ZnO and CuO in a 50:50 proportion showed the highest photodegradation activity for removing Congo Red.

The photocatalytic mechanism of the mixed metal oxide was proposed and discussed in detail. The photodegradation characteristic of CuO/ZnO nanostructures is valuable for Congo Red degradation from aqueous solutions as well as environmental purification in various fields.



## **Table de matières**

<b>Dédicace</b>	
<b>Remerciements</b>	
<b>Résumé</b>	
<b>Table de matières</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Recherche bibliographique</b>	
<b>Partie 1 : La pollution des eaux</b>	
<b>I.1.1. Introduction.</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2. Définition.</b>	<b>3</b>
<b>I.1.3. Les sources de pollution.</b>	<b>3</b>
<b>I.1.4. Les polluants.</b>	<b>4</b>
<b>I.1.4.1. Types de polluants.</b>	<b>4</b>
<b>I.1.5. Effets et conséquences de la pollution des eaux.</b>	<b>5</b>
<b>Partie 2 : Les colorants</b>	
<b>I.2.1. Introduction.</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2. Définition.</b>	<b>6</b>
<b>I.2.3. Classification des colorants.</b>	<b>6</b>
<b>I.2.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.</b>	<b>8</b>
<b>I.2.5. Rouge Congo.</b>	<b>8</b>

## **Partie 3 : La Photocatalyse**

<b>I.3.1. Introduction.</b>	<b>10</b>
<b>I.3.2. Définition.</b>	<b>10</b>
<b>I.3.3. Principe de la photocatalyse hétérogène.</b>	<b>11</b>
<b>I.3.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.</b>	<b>12</b>

## **Chapitre II : Les semi-conducteurs**

### **II.1. Les semi-conducteurs.**

<b>II.1.1. Définition.</b>	<b>13</b>
<b>II.1.2. Les semi-conducteurs les plus utilisés.</b>	<b>13</b>
<b>II.1.3. Méthodes d'élaboration du composite ZnO-CuO.</b>	<b>13</b>
<b>II.1.4. La méthode de Co-précipitation.</b>	<b>13</b>
<b>II.1.4.1. Principe.</b>	<b>13</b>
<b>II.1.4.2. Avantages et inconvénients.</b>	<b>14</b>
<b>II.1.5. Notion de gap.</b>	<b>14</b>
<b>II.1.6. Types des semi-conducteurs.</b>	<b>15</b>
<b>II.1.6.1. Semi-conducteur intrinsèque.</b>	<b>15</b>
<b>II.1.6.2. Semi-conducteur extrinsèque.</b>	<b>15</b>
<b>II.1.6.2.1. Semi-conducteur extrinsèque de type P.</b>	<b>15</b>
<b>II.1.6.2.2. Semi-conducteur extrinsèque de type n.</b>	<b>16</b>

### **II.2. L'oxyde de zinc.**

<b>II.2.1. Définition.</b>	<b>16</b>
<b>II.2.2. Propriétés de l'oxyde de zinc.</b>	
- <b>Propriétés physiques.</b>	<b>16</b>
- <b>Propriétés structurales.</b>	<b>17</b>
- <b>Propriétés électroniques et électriques.</b>	<b>19</b>
- <b>Propriétés optiques.</b>	<b>20</b>

<b>II.2.3. Applications de l'oxyde de zinc.</b>	<b>20</b>
---	-----------

### **II.3. L'oxyde de cuivre.**

<b>II.3.1. Définition.</b>	<b>21</b>
----------------------------	-----------

#### **II.3.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique.**

- **Propriétés physiques.** 21
- **Propriétés structurales.** 22
- **Propriétés électroniques et électriques.** 22
- **Propriétés optiques.** 22

<b>II.3.3. Applications de l'oxyde cuivrique.</b>	<b>23</b>
---	-----------

### **II.4. Les nanocomposites ZnO-CuO.**

<b>II.4.1. Définition.</b>	<b>24</b>
----------------------------	-----------

<b>II.4.2. Propriétés des nanocomposites ZnO-CuO.</b>	<b>24</b>
---	-----------

<b>II.4.3. Applications des nanocomposites ZnO-CuO.</b>	<b>24</b>
---	-----------

## **Chapitre III : Matériels et méthodes**

<b>III.1. Introduction.</b>	<b>26</b>
-----------------------------	-----------

<b>III.2. Produits utilisés.</b>	<b>26</b>
----------------------------------	-----------

<b>III.3. Protocole expérimental.</b>	<b>28</b>
---------------------------------------	-----------

<b>III.3.1. Synthèse des catalyseurs.</b>	<b>28</b>
---	-----------

<b>III.3.1.1. Synthèse de l'oxyde de cuivre CuO.</b>	<b>28</b>
--	-----------

<b>III.3.1.2. Synthèse de l'oxyde de zinc ZnO.</b>	<b>29</b>
--	-----------

<b>III.3.1.3. Synthèse du nanocomposite ZnO-CuO.</b>	<b>29</b>
--	-----------

<b>III.3.2. Tests photocatalytiques.</b>	<b>30</b>
--	-----------

<b>III.4. Méthodes de caractérisation.</b>	<b>31</b>
--	-----------

<b>III.4.1. Diffraction des rayons X.</b>	<b>32</b>
---	-----------

<b>III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier couplé à l'ATR.</b>	<b>33</b>
<b>III.4.3. Microscopie électronique à balayage MEB.</b>	<b>34</b>
<b>III.4.4. Réflectance diffuse.</b>	<b>35</b>
<b>III.4.5. Spectroscopie Ultraviolet-Visible.</b>	<b>36</b>

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

<b>IV.1. Introduction.</b>	<b>38</b>
<b>IV.2. Caractérisation physico-chimique du nanocomposite ZnO-CuO.</b>	<b>38</b>
<b>IV.2.1. Diffraction des rayons X.</b>	<b>38</b>
<b>IV.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier couplé à l'ATR.</b>	<b>39</b>
<b>IV.2.3. Microscopie électronique à balayage MEB.</b>	<b>41</b>
<b>IV.2.4. Détermination optique de la valeur de la bande interdite (GaP).</b>	<b>44</b>
<b>IV.3. Etude de l'activité photocatalytique du composite ZnO-CuO.</b>	<b>45</b>
<b>IV.3.1. Photodégradation du Rouge Congo par le composite ZnO-CuO.</b>	<b>45</b>
<b>IV.3.1.1. Effet de % de masse de CuO sur la photodégradation du rouge congo RC.</b>	<b>46</b>
<b>IV.3.1.2. Effet de l'ajout de l'éthanol sur la photodégradation du rouge congo RC.</b>	<b>48</b>
<b>IV.3.1.3. Effet du mode d'exposition sur la photodégradation du rouge congo RC.</b>	<b>50</b>
<b>Conclusions générale.</b>	<b>51</b>

## Liste des figures

Figure I.1 : Rouge Congo (a) : poudre (b) : structure chimique.

Figure I.2 : Caractéristiques du radical  $\text{OH}\bullet$ .

Figure I.3 : Principe de la Photocatalyse.

Figure II.1 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap : a) direct, b) indirect.

Figure II.2 : (a) ZnO naturel, (b) ZnO synthétisé.

Figure II.3 : Les structures cristallines du ZnO (a) cubic rocksalt, (b) cubic zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.

Figure II.4 : L'oxyde cuivrique (CuO).

Figure II.5 : Principe de la photodégradation du RC par le composite ZnO-CuO.

Figure III.1 : Schéma descriptif du protocole de synthèse de la poudre CuO.

Figure III.2 : Schéma descriptif du protocole de synthèse du composite ZnO-CuO par la méthode de co-précipitation.

Figure III.3 : Protocole expérimental de la photodégradation.

Figure III.4 : Principe de la technique Diffraction des rayons X.

Figure III.5 : Principe de fonctionnement de la méthode FTIR-ATR.

Figure III.6 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Figure III.7: Principe de la spectroscopie UV-Vis.

Figure IV.1 : spectre de diffraction X du composite ZnO-CuO.

Figure IV.2 : Spectre IR du CuO.

Figure IV.3 : Spectre IR du ZnO.

Figure IV.4 : Spectre IR du ZnO-CuO.

Figure IV.5 : Images MEB du CuO (a), ZnO (b) et ZnO-CuO (c).

Figure IV.6 : Spectre d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX du nanocomposite ZnO-CuO.

Figure IV.7 : Transition optique du composite ZnO-CuO.

Figure IV.8 : Spectre d'absorption UV-Visible du RC en fonction de la longueur d'onde.

Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage du RC.

Figure IV.10 : Dégradation du Rouge Congo par le composite ZnO-CuO. Insert : % de la masse de CuO.

Figure IV.11 : Le rendement photocatalytique en fonction du % de la masse de CuO dans le composite ZnO-CuO.

Figure IV.12 : Dégradation du Rouge Congo par le composite ZnO-CuO. Insert : présence et absence d'éthanol.

Figure IV.13 : Dégradation du Rouge Congo par le composite ZnO-CuO (50/50) % selon les deux modes d'exposition (lampe et soleil).

## **Liste des tableaux**

Tableau I.1 : Classification chimiques des colorants synthétiques.

Tableau I.2 : Les propriétés physicochimiques du Rouge Congo.

Tableau II.1 : Principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc

Tableau II.2 : Structures cristallines courantes et leur pertinence pour l'oxyde de zinc.

Tableau II.3 : Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO.

Tableau II.4 : Principales propriétés physiques de l'oxyde cuivrique.

Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés au cours de l'expérience.

Tableau III.2 : Les différentes proportions du composite ZnO-CuO élaboré.

Tableau IV.1 : Les valeurs de la taille des cristallites de ZnO et CuO.

Tableau IV.2 : La composition chimique du nanocomposite ZnO-CuO.

Tableau IV.3 : Les valeurs de la bande interdite des différentes proportions du composite ZnO-CuO.

Tableau IV.4 : Les valeurs de l'énergie du gap pour le CuO et ZnO.

## Liste des abréviations

RC : Rouge congo.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

BC : Bande de Conduction.

BI : Bande Interdite.

BV : Bande de Valence.

DRX : Diffraction des Rayons X.

e<sup>-</sup> : électron.

E<sub>g</sub> : Energie de Gap.

eV : électron volt.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

UV-Visible : Spectromètre UV-Visible.

h : constante de Planck ( $6,6260 \times 10^{-34}$ J).

h<sup>+</sup> : trou. K : Kelvin.

POA : Procédés d'Oxydation Avancée.

T : Température.

UV : Ultra-Violet.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

$\nu$  : fréquence de la lumière (Hz).

TCO : Oxyde conducteur transparent.



## **Introduction générale :**

L'accroissement des activités humaines et l'expansion industrielle à grande échelle ont conduit à une augmentation alarmante de la pollution des eaux, posant ainsi une menace sérieuse pour l'équilibre écologique et la santé humaine.

Les rejets industriels tels que : les métaux toxiques, les pesticides, les médicaments et les colorants représentent une des sources majeures de cette pollution. Les industries du textile, des teintures et de l'impression se retrouvent en tête de liste des industries les plus polluantes [1].

En effet, les eaux usées qu'elles génèrent se caractérisent par une forte teneur en polluants, avec environ 15 % de colorants [2].

Dans ce contexte, plusieurs méthodes ont été développées pour traiter les eaux industrielles avant leur déversement dans l'environnement. Parmi celles-ci, on cite : l'électrocoagulation [3], la dégradation enzymatique [4], l'osmose inverse [5], et l'ozonation [6].

La dépollution par la photocatalyse hétérogène est une autre méthode pour le traitement des eaux ayant la réputation d'être une alternative plus "propre et efficace" aux méthodes classiques [7] [8].

Elle permet la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques par la formation de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs tels que les radicaux hydroxyles, reposent sur l'irradiation d'un semi-conducteur par une lumière appropriée, favorisant la formation de paires électron-trou. Ces paires permettent la génération de radicaux libres avec un fort pouvoir oxydant. Divers semi-conducteurs, notamment les composites sont prometteurs pour la dépollution photocatalytique de l'eau [9].

Notre travail s'est focalisé sur la synthèse d'un semi-conducteur ZnO-CuO pour son application spécifique dans la photodégradation d'un colorant nommée Rouge Congo.

La méthodologie adoptée est la suivante :

- 1- Synthèse du composite ZnO-CuO à différentes concentrations.
- 2- Caractérisation de ses composites par différentes méthodes d'analyse à savoir Diffraction RX, FTIR-ATR, MEB, réflectance diffuse et UV-Visible.
- 3- Application en photocatalyse.

Le mémoire est composé de quatre chapitres précédés d'une introduction générale.

Le premier chapitre sera une recherche bibliographique divisée en trois parties :

- La première partie, exposera la problématique de la pollution des eaux, ces sources, et ses effets sur l'environnement.
- La deuxième partie concernera l'étude des colorants et leur impact sur l'environnement.
- La troisième partie se focalisera sur les principes fondamentaux de la photocatalyse.

Le deuxième chapitre est dédié aux semi-conducteurs.

Le troisième chapitre présente la méthode de synthèse du matériau photocatalyseur ZnO-CuO et décrit les diverses techniques de caractérisation.

Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats ainsi qu'à leurs discussions.

Enfin, nous aboutirons à une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail ainsi que quelques perspectives pour la poursuite de cette étude.

## **Chapitre I : Recherche bibliographique.**

### **I.1. Pollution des eaux.**

#### **I.1.1. Introduction :**

L'eau, cette ressource vitale et universelle, est aujourd'hui confrontée à un défi majeur : la pollution.

L'intensification des activités humaines, telles que l'agriculture, l'industrie, l'urbanisation et les déplacements, a entraîné une détérioration alarmante de la qualité de nos eaux. Cette pollution menace non seulement les écosystèmes aquatiques, mais également la santé et le bien-être de millions de personnes à travers le monde. Dans ce contexte, il est impératif d'explorer les diverses sources et formes de pollution de l'eau.

#### **I.1.2. Définition :**

La pollution de l'eau fait référence à la présence de substances nocives ou d'agents polluants dans les ressources en eau, tels que les cours d'eau, les lacs, les océans et les nappes phréatiques. Ces substances comprennent des produits chimiques toxiques, des déchets industriels, des pesticides agricoles, des déchets municipaux, des micro-organismes pathogènes, des excès de nutriments et des particules solides [2] [10].

#### **I.1.3. Les sources de pollution :**

La pollution de l'eau émane de diverses sources, notamment :

- Pollution d'origine domestique : Provenant des eaux usées domestiques, comprenant les détergents, les produits chimiques ménagers et les rejets des systèmes d'égouts.
- Pollution d'origine industrielle : Issu des processus de fabrication, avec des déversements de produits chimiques, de métaux lourds et d'autres substances toxiques [11].
- Pollution agricole : Résultant de l'utilisation intensive d'engrais, de pesticides et de déchets d'élevage, entraînant le ruissellement de contaminants dans les eaux de surface [2].
- Pollution provenant des transports : Comprenant les déversements d'hydrocarbures, les particules de pneus et les métaux provenant des routes, des voitures et des navires [2].

- Pollution provenant des activités de construction : Principalement due au ruissellement de sédiments, de béton et d'autres matériaux de construction dans les eaux de surface [2].
- Pollution naturelle : Bien que moins fréquente, elle peut provenir de sources naturelles telles que les éruptions volcaniques, les dépôts de sédiments et les phénomènes météorologiques extrêmes.

#### **I.1.4. Les polluants :**

Un polluant peut-être défini comme toute substance, énergie ou activité anthropique qui, lors de son introduction dans l'environnement, entraîne des altérations nuisibles à l'équilibre écologique naturel, à la santé humaine ou à d'autres organismes vivants [12].

##### **I.1.4.1. Types de polluants :**

Les polluants de l'eau peuvent être classés en trois catégories principales : chimiques, physiques et biologiques [2] [13].

- Polluants chimiques : Ceux-ci comprennent une large gamme de substances telles que les métaux lourds, les produits chimiques industriels, les pesticides, les hydrocarbures et les colorants.
- Polluants physiques : Ils incluent les sédiments, les solides en suspension, les déchets plastiques, les débris flottants et les déchets marins.
- Polluants biologiques : Ceux-ci sont constitués de micro-organismes tels que les bactéries, les virus, les protozoaires et les parasites. Ils sont généralement associés aux eaux usées domestiques et animales.

#### **I.1.5. Effets et conséquences de la pollution des eaux :**

La pollution des eaux entraîne des conséquences graves sur l'environnement et les êtres vivants :

- Conséquences environnementales :

La sous-oxygénation due aux déchets industriels entraîne une prolifération des plantes aquatiques, réduisant l'oxygénation de l'eau et menant à une baisse de la biodiversité [14].

La turbidité et la coloration de l'eau résultant des déchets industriels altèrent la qualité de l'eau et perturbent son goût [2].

- Conséquences sur les êtres vivants :

Les organismes sont contaminés par ingestion ou inhalation de substances toxiques, provoquant des effets aigus (mortalité immédiate) ou chroniques (maladies, déficiences physiologiques, atteintes à la reproduction).

Certains polluants persistants s'accumulent dans la chaîne alimentaire, affectant en particulier les espèces en haut de la chaîne, dont l'homme [15].

- Conséquences sur l'homme :

L'absorption de substances toxiques par les organismes aquatiques peut exposer l'homme à des substances cancérigènes et à des perturbations hormonales, affectant les fonctions reproductrices et le métabolisme [16] [17].

## **I.2. Les colorants.**

### **I.2.1. Introduction :**

Les colorants utilisés dans des secteurs comme l'industrie textile, alimentaire et chimique sont responsables d'une pollution significative des eaux usées. Leur présence dans les rejets industriels pose des défis considérables en raison de leur persistance, de leur toxicité potentielle et de leur capacité à altérer gravement la qualité des écosystèmes aquatiques. Comprendre l'impact des colorants sur l'environnement et développer des stratégies efficaces pour leur gestion et leur traitement sont essentiels pour préserver la santé des écosystèmes aquatiques et garantir la durabilité des ressources en eau [18].

### **I.2.2. Définition :**

Les colorants, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, sont des substances colorées qui interagissent avec leur environnement en se dissolvant et se dispersant pour le colorer. Leur utilisation vise à fournir une coloration durable aux matériaux ou à teinter certains aliments. Ils possèdent deux caractéristiques spécifiques : la couleur et la capacité à être fixés sur des supports solides, tels que les textiles, par des techniques de teinture ou d'impression [19].

### **I.2.3. Classification des colorants :**

Il existe plusieurs manières de classement des colorants. On s'intéresse beaucoup plus à la classification chimique. Cette dernière est en fonction du groupe chromophore du colorant. Ce dernier est responsable de son absorption de lumière visible et qui donne sa couleur caractéristique. Ce groupe contient généralement des électrons  $\pi$  ( $\pi$ ) conjugués, qui sont capables de subir des transitions électroniques lorsque le colorant est exposé à la lumière visible [20].

Le tableau I.1 regroupe quelques types de colorants à classification chimique.

**Tableau I.1 : Classification chimiques des colorants synthétiques.**

<b>Type de colorants</b>	<b>Description</b>	<b>Exemples</b>
<b>Azoïques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non.</li> <li>- Permettent d'obtenir presque toutes les nuances du spectre allant du jaune au bleu, au vert et même au noir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Jaune acide 36</li> <li>-Rouge congo</li> </ul>
<b>Anthraquinoniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dérivés de l'anthraquinone.</li> <li>- Leur chromophore est un noyau quinonique auquel peuvent être attachés des groupes hydroxyles ou amino.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alizarine</li> <li>- Quinacridone</li> </ul>
<b>Xanthènes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Leur fluorescence intense leur confère une utilisation peu courante en tant que colorants.</li> <li>- Largement utilisés comme marqueurs dans les enquêtes sur les accidents maritimes ou comme traceurs pour suivre les écoulements de rivières souterraines ou les flux de rejets.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rhodamine B</li> <li>- Eosine</li> </ul>
<b>Nitrés et nitrosés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Caractérisés par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur tel qu'un hydroxyle ou un groupe amine.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Jaune de chrome</li> <li>- Rouge de Naphtol</li> </ul>
<b>Phtalocyanines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possèdent une structure complexe.</li> <li>- Synthétisés à partir de la réaction entre le dicyanobenzène et un halogénure métallique (tel que Cu, Ni, Co, Pt, etc.).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bleu phtalocyanine</li> <li>- Vert phtalocyanine</li> </ul>

**I.2.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé :**

L'utilisation des colorants naturels est beaucoup moins polluante que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs lorsqu'ils sont

déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [23].

Ces colorants représentent des impacts dangereux sur la santé, ils peuvent :

- Etre mutagènes.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

Notre travail est basé sur la photodégradation du colorant rouge Congo.

### I.2.5. Rouge Congo :

Le Rouge Congo a été développé pour la première fois au 19e siècle par les chimistes Paul Böttiger et Eugen Baumann en Allemagne. Aujourd'hui, Il est souvent utilisé grâce à sa facilité d'application, son faible coût et ses performances supérieures en matière de teinture [21].

Le Rouge Congo est un colorant organique synthétique. Il appartient à la classe des colorants azoïques, caractérisés par la présence d'un groupe azo (-N=N-) dans leur structure moléculaire [22].

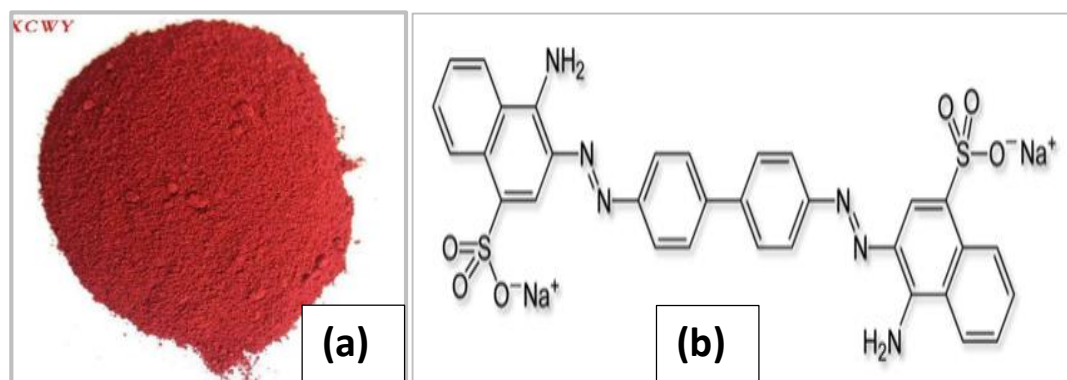


Figure I.1 : Rouge Congo (a) : poudre (b) : structure chimique.



Les propriétés physicochimiques du Rouge Congo sont présentées sur le tableau I.2 :

**Tableau I.2 : Les propriétés physicochimiques du Rouge Congo.**

<b>Formule brute</b>	<b>C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub></b>
<b>Apparence</b>	Solide poudreux rouge foncé à odeur caractéristique
<b>Type</b>	Diazoïque
<b>Masse molaire (g/mole)</b>	696,663
<b>Température de fusion (°C)</b>	< 360
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau, l'éthanol et légèrement dans l'acétone

### I.3. La Photocatalyse.

#### I.3.1. Introduction :

Les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) sont des techniques employées dans le domaine de traitement des eaux. Ces procédés reposent sur la formation des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\bullet$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ ). Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [24].



Figure I.2 : Caractéristiques du radical  $\text{OH}\bullet$  [25].

Parmi les procédés d'oxydation avancés, la photocatalyse hétérogène qui est considérée comme la technique la plus efficace pour la production des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\bullet$  et par conséquent la plus appropriée dans la dépollution des eaux usées [26].

#### I.3.2. Définition :

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur est activé par l'absorption de photons générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite homogène lors d'utilisation des catalyseurs solubles dans la solution réactionnelle, généralement des composés organométalliques ou des complexes métalliques. En revanche la photocatalyse hétérogène utilise un photocatalyseur dans un état physique (solide) différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé

ni altéré. Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée [27]- [28].

### I.3.3. Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse fonctionne en utilisant la lumière pour activer un photocatalyseur, souvent un semi-conducteur tel qu'un oxyde ou un sulfure, capable d'absorber des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à sa largeur de bande interdite ( $h\nu \geq E_g$ ) [29].

Lorsqu'un photon est absorbé par le semi-conducteur, un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi une lacune dans la bande de valence.

L'interaction de cette paire électron-trou avec les espèces d'oxydoréduction présentes dans le milieu entraîne la formation de radicaux libres, responsables de l'oxydation des polluants et de leur élimination [30].

La figure I.3 illustre le principe de la photocatalyse hétérogène.

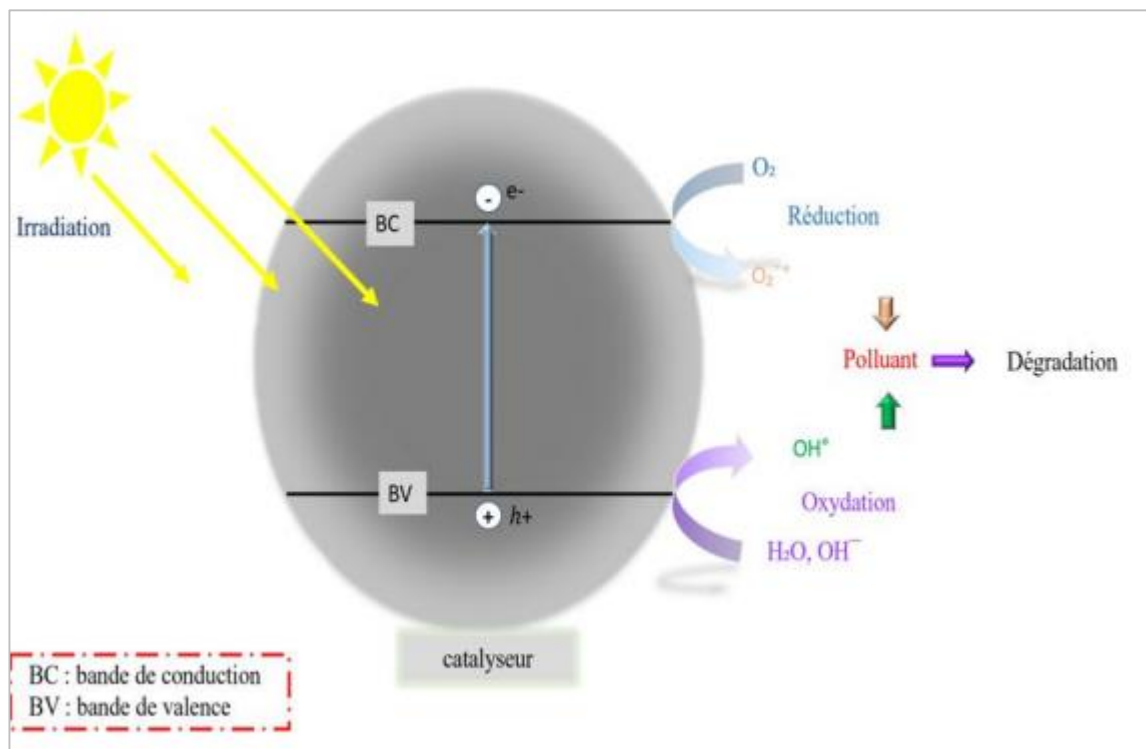


Figure I.3 : Principe de la Photocatalyse.

### **I.3.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse :**

#### **Avantages :**

La photocatalyse présente plusieurs avantages [31], notamment :

- Elle est caractérisée par sa nature destructive et non sélective.
- Elle permet une minéralisation complète des substances polluantes.
- Elle se déroule à température et pression ambiantes.
- Le catalyseur utilisé est non toxique, disponible sous diverses formes physiques et économique.
- Cette technique se révèle efficace même pour des concentrations faibles en polluants et demande une consommation d'énergie minimale.

#### **Inconvénients :**

Comme toute technique, la photocatalyse est limitée par :

- Limitation par le transfert de masse, rendant difficile la récupération du photocatalyseur après la réaction.
- Colmatage des filtres.
- L'efficacité catalytique peut être réduite par la présence d'eaux usées troubles [32].

## **Chapitre II : Les semi-conducteurs.**

### **II.1. Les semi-conducteurs.**

#### **II.1.1. Définition :**

Un semi-conducteur est un matériau qui a une conductivité électrique entre celle d'un conducteur (comme les métaux) et celle d'un isolant (comme le verre). La conductivité électrique d'un semi-conducteur peut être modifiée de manière significative par l'ajout de petites quantités d'impuretés ou par une modification du type de conduction [33].

#### **II.1.2. Les semi-conducteurs les plus utilisés :**

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [34], le sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ) [34], le phosphure de gallium ( $\text{GaP}$ ) [34], le sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ) [34], l'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et le nanocomposite ( $\text{ZnO-CuO}$ ). Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{ZnO-CuO}$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. Le  $\text{ZnO-CuO}$ , au contraire, est stable. Il est très utilisé en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [34].

#### **II.1.3. Méthodes d'élaboration du composite $\text{ZnO-CuO}$ :**

Il existe plusieurs techniques pour élaborer le semi-conducteur  $\text{ZnO-CuO}$ , notamment par voie sol-gel [35], hydrothermale [36], dépôt chimique en phase vapeur [37], l'électrodéposition et la co-précipitation...ect. [38]

Dans ce travail, le semi-conducteur  $\text{ZnO-CuO}$  est élaboré par voie de Co-précipitation.

#### **II.1.4. La méthode de Co-précipitation :**

##### **II.1.4.1. Principe :**

La co-précipitation est une méthode simple, nécessite relativement peu de matériel, qui peut conduire à des grandes quantités de poudre [39].

La co-précipitation consiste à la précipitation simultanée de deux cations métalliques. Une solution contenant l'agent précipitant est ajoutée au mélange des deux solutions contenant les cations métalliques. La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage et puis

séchage. Par la suite le produit obtenu est broyé avant de subir un traitement thermique pour aboutir à l'oxyde voulu [40].

#### **II.1.4.2. Avantages et inconvénients :**

La méthode de Co-précipitation plusieurs avantages :

- Elle ne demande pas de dispositifs compliqués.
- Homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation [41].
- Nécessite pas de solvant organique.
- Faible traitement thermique [42].
- Obtention d'une importante surface spécifique.

Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme :

- La difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs. En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs.
- En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique [41].

#### **II.1.5. Notion de gap :**

Une caractéristique essentielle des semi-conducteurs est la largeur de la bande interdite autrement dit gap d'énergie, souvent abrégé  $E_g$ . Ce paramètre représente la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence ( $E_g = E_B - E_C$ ), sachant que :

- La bande de valence (BV), de plus haute énergie, est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction
- La bande de conduction (BC), de plus basse énergie, les électrons de cette bande sont libres de se déplacer (d'où le nom de conduction)

L'énergie de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde  $E=f(k)$  [43].

La famille des matériaux semi-conducteurs, peut être divisée en deux groupes :

- **Matériaux à Gap direct:**

un semi-conducteur dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde  $k$  (ils coïncident sur la même verticale).

- **Matériaux à Gap indirect:**

Dans ce cas les extremums des bandes de valence et de conduction correspondent à des vecteurs d'onde  $k$  différents (décalés par rapport à la verticale).

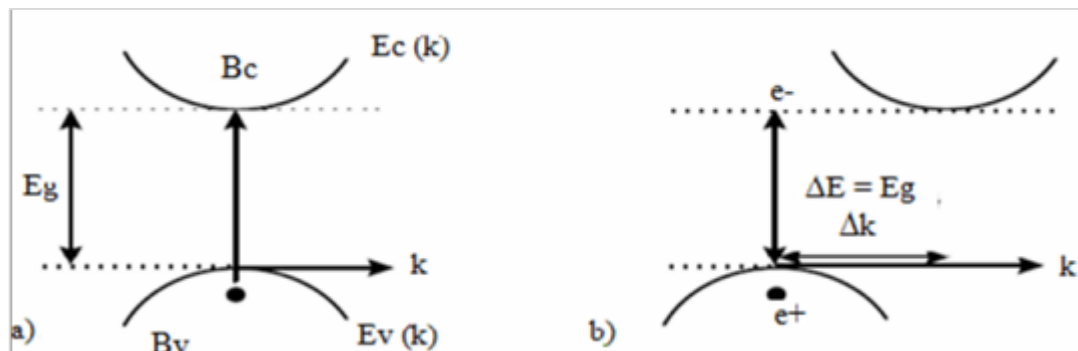


Figure II.1 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap : a) direct, b) indirect.

[44].

## II.1.6. Types des semi-conducteurs :

### II.1.6.1. Semi-conducteur intrinsèque :

Il s'agit d'un semi-conducteur dépourvu de toute impureté (pur). Ils sont caractérisés par une faible conductivité électrique [45].

### II.1.6.2. Semi-conducteur extrinsèque :

Les semi-conducteurs intrinsèques sont des matériaux dopés avec des impuretés soigneusement choisies afin d'améliorer leur conductivité [46].

Selon la valence de l'impureté introduite nous aurons deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

#### II.1.6.2.1. Semi-conducteur extrinsèque de type P :

C'est un semi-conducteur dopé avec des impuretés de type accepteur d'électrons qui créent des trous en excès dans la BV sans qu'il ait d'électrons dans la BC. Ce type de semi-conducteur a pour caractéristiques que Les porteurs de charges majoritaires sont les trous.

### II.1.6.2.2. Semi-conducteur extrinsèque de type n :

Ce type de semi-conducteur contient des impuretés donneuses qui ajoutent des électrons supplémentaires. Sous excitation, ces électrons passent dans la bande de conduction. Ce semi-conducteur de type n se caractérise par la conduction dominée par le mouvement des électrons.

## II.2. L'oxyde de zinc :

### II.2.1. Définition :

Bien qu'il est présent naturellement, la plupart de l'oxyde de zinc est produit par synthèse.

Naturellement, le ZnO existe sous forme d'un minéral appelé zincite, qui est un oxyde de zinc cristallisé. Il se présente sous l'aspect d'un cristal orange.

Chimiquement, le ZnO est un composé inorganique qui se présente sous forme de poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle [47].



Figure II.2 : (a) ZnO naturel, (b) ZnO synthétisé.

L'oxyde de zinc (ZnO) a une large gamme d'applications dans divers domaines en raison de ses propriétés uniques.

### II.2.2. Propriétés de l'oxyde de zinc :

#### - Propriétés physiques :

Le tableau II.1 représente les propriétés physiques de ZnO.

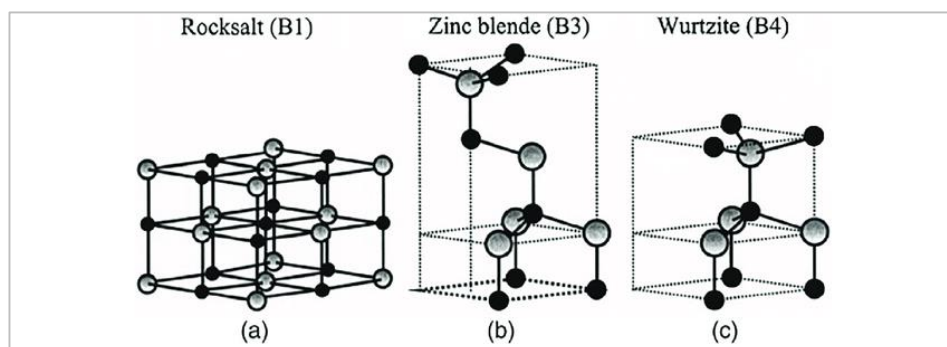


**Tableau II.1 : Principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc [48].**

Propriété	Valeur	Unité
Point de fusion	Environ 1975	°C
Densité	Environ 5,61	-
Masse volumique	Environ 5,61	g/cm <sup>3</sup>
Apparence	Blanc à légèrement jaune	-
Solubilité	Insoluble dans l'eau	-

- **Propriétés structurales :**

L'oxyde de zinc se cristallise selon trois formes : la structure Rocksalt cubique, la structure Zinc Blende et la structure Wurtzite [49].



**Figure II.3 : Les structures cristallines du ZnO (a) cubic rocksalt, (b) cubic zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.**

Le tableau II.2 résume les informations sur les structures cristallines mentionnées au-dessus :

**Tableau II.2 : Structures cristallines courantes et leur pertinence pour l'oxyde de zinc [50].**

<b>Structure cristalline</b>	<b>Description</b>	<b>Exemples</b>	<b>Pertinence pour ZnO</b>
<b>Rocksalt (sel gemme)</b>	Atomes arrangés en un motif cubique avec un atome au centre de chaque face	Chlorure de sodium (NaCl), chlorure de potassium (KCl)	Non couramment observé dans ZnO
<b>Zinc blende</b>	Atomes de deux types différents arrangés en alternance dans une structure cubique	Sphalérite (ZnS), gallium arsenide (GaAs)	Non couramment observé dans ZnO
<b>Wurtzite</b>	Atomes empilés pour former des couches hexagonales compactes, alternant leur orientation	Nitride de gallium (GaN), sulfure de zinc (ZnS)	Souvent observé dans les couches minces d'oxyde de zinc

La structure Wurtzite est la structure la plus stable thermiquement dans les conditions normales de pression et de température. Dans cette dernière, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre décalé par rapport au centre de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe C [51].

Les principales caractéristiques cristallographiques de l'oxyde de zinc sont présentées dans le tableau II.3:

**Tableau II.3 : Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO [9].**

Type de structure	Hexagonale Wurtzite
Paramètre de maille (Å)	a= 3,250, c= 5,207, (c/a = 1,60)
Distance entre plus proches coordinations tétraédriques O <sup>-2</sup> et Zn <sup>+2</sup> (Å)	Suivant l'axe c : d=1,96 Pour les autres directions : d=1,98
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (Å)	Zn : 0,74 O : 1,24

- **Propriétés électroniques et électriques :**

La structure électronique de l'oxygène et du Zinc présente les configurations suivantes :

O : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>.

Zn : [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> .

L'oxygène étant électronégatif donc ayant la tendance à capter deux électrons afin de combler sa dernière couche, d'où les états 2p de l'oxygène forment les états du haut de la bande de valence, pour ce qui est du Zinc qui est électropositif donc ayant tendance à libérer les deux électrons de la couche périphérique donc les états 4s du zinc constituent les niveaux les plus bas de la bande de conduction du semi-conducteur.

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point  $\Gamma$ , confirmant ainsi que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct qui varie de 3.2 eV à 3.39 eV et qui est étroitement dépendant du mode de préparation des dimensions et du dopage [52].

D'une manière générale, l'oxyde de zinc fait partie des semi-conducteurs de type **n** avec une large bande interdite de 3,37 eV et une énergie de liaison d'excitation de 60 MeV.

### - **Propriétés optiques :**

La façon dont la lumière interagit avec la matière, particulièrement avec les électrons, explique les propriétés optiques d'un matériau.

L'oxyde de zinc, faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), illustre bien ce phénomène. Sa transparence dans le spectre visible est due à son large intervalle énergétique, permettant à environ 80 à 90 % de la lumière de le traverser. Son indice de réfraction, qui mesure la vitesse de la lumière dans le matériau par rapport à celle dans le vide, est de 2,0 pour l'oxyde de zinc massif [53].

### **II.2.3. Applications de l'oxyde de zinc :**

Les utilisations de l'oxyde de zinc (ZnO) sont très diverses. On le retrouve déjà dans des domaines comme la catalyse, les varistances ou encore les crèmes solaires, mais ce sont surtout dans les secteurs de l'électronique, de l'optique et de l'électromécanique que ses propriétés semblent les plus prometteuses, nous focalisons par la suite sur ses principaux domaines d'application [38].

**Électronique** : Dans la fabrication de composants électroniques tels que les diodes électroluminescentes (LED), les transistors et les capteurs.

**Optique** : le ZnO est utilisé pour ses revêtements optiques transparents dans le spectre visible. Il est également utilisé dans les dispositifs optoélectroniques comme les capteurs UV et les photodétecteurs.

**Capteurs de gaz** : Il est employé dans la fabrication de capteurs de gaz. Ces capteurs sont utilisés dans diverses applications telles que la surveillance de la qualité de l'air et la détection des gaz toxiques ou inflammables, ainsi que dans les systèmes de contrôle environnemental.

L'oxyde de zinc est également utilisé dans l'industrie cosmétique, dans celle des peintures, dans l'industrie pharmaceutique ainsi que dans l'industrie de l'emballage et du caoutchouc...etc.

## II.3. L'oxyde de cuivre :

### II.3.1. Définition :

L'oxyde de cuivre II, également connu sous le nom d'oxyde cuivrique, est une substance minérale présentant une structure solide et une couleur noire caractéristique. On le retrouve naturellement dans diverses roches où il est appelé ténorite. Chimiquement, l'oxyde de cuivre II résulte de la réaction entre les atomes de cuivre (Cu) et d'oxygène (O) dans un rapport équimolaire de 1:1. Cette réaction produit une liaison chimique stable entre les atomes de cuivre et d'oxygène, formant ainsi une structure cristalline solide qui caractérise l'oxyde de cuivre II [54].

**Remarque** : la mention du chiffre "II" a son importance, car il existe également un autre Oxyde de Cuivre : l'Oxyde de Cuivre I (aussi appelé Oxyde Cuivreux), de formule  $\text{Cu}_2\text{O}$ , dans lequel l'élément Cuivre se trouve dans son état d'Oxydation +I.



Figure II.4 : L'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$ ).

### II.3.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique:

#### - Propriétés physiques :

Le tableau II.4 représente les propriétés physiques de  $\text{CuO}$ .

**Tableau II.4 : Principales propriétés physiques de l'oxyde cuivrique [55].**

<b>Propriété</b>	<b>Valeur</b>	<b>Unité</b>
<b>Point de fusion</b>	Environ 1326	°C
<b>Densité</b>	Environ 6,31	-
<b>Masse volumique</b>	Environ 6,31	g/cm <sup>3</sup>
<b>Apparence</b>	Poudre fine, noire à brun foncé	-
<b>Solubilité</b>	Insoluble dans l'eau réagit avec les acides	-

- **Propriétés structurales :**

L'oxyde de cuivre (CuO) adopte une structure cristalline monoclinique avec un groupe spatial C2/c. Dans cette structure, chaque atome de cuivre est entouré de quatre atomes d'oxygène voisins, et chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes de cuivre. Cette disposition donne lieu à une configuration où les atomes de cuivre se trouvent au centre d'un rectangle formé par les atomes d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont situés au centre d'un tétraèdre constitué par les atomes de cuivre, bien que ce tétraèdre soit déformé [56].

- **Propriétés électroniques et électriques :**

L'oxyde cuivrique est un semi-conducteur de type p avec un band-gap  $E_g$  compris entre 1,2 et 2,01 eV, de grandes variations dans les valeurs de résistance en fonction de la méthode d'élaboration et une faible conductivité.

- **Propriétés optiques :**

Le CuO présente un coefficient d'adsorption élevé ( $\alpha \geq 0,90$ ) et une émittance faible ( $\epsilon \leq 0,2$ ) dans le domaine visible, ainsi qu'un indice de réfraction variant de 1,5 à 3. Ces caractéristiques optiques sont sensibles à plusieurs paramètres, notamment la taille des grains, la température du substrat, l'épaisseur du matériau, la concentration de dopage, la déformation, les caractéristiques structurales, ainsi que les techniques et les conditions de dépôt [57].

### **II.3.3. Applications de l'oxyde cuivrique :**

De nos jours, l'Oxyde de Cuivre II est utilisé dans un certain nombre de domaines d'activité, pour des applications très variées. Par exemple, il est considéré comme un catalyseur pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone, les capteurs de gaz, l'activité antimicrobienne, les cellules photoélectrochimiques et les batteries.

## **II.4 Les nanocomposites ZnO-CuO :**

### **II.4.1. Définition :**

Ces dernières années, les composites d'oxydes métalliques ont été largement étudiés pour leurs nombreuses applications, telles que la photocatalyse, les capteurs, le stockage d'hydrogène et l'optoélectronique. Le nanocomposite d'oxyde de cuivre-oxyde de zinc (CuO-ZnO) a particulièrement retenu l'attention en raison de ses excellentes propriétés catalytiques, électriques, optiques et magnétiques ajustables, ainsi que de son caractère respectueux de l'environnement.

Les nanocomposites ZnO-CuO sont des matériaux hybrides qui combinent des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de cuivre (CuO) dans une seule structure [58].

### **II.4.2. Propriétés des nanocomposites ZnO-CuO :**

Les oxydes ZnO et CuO sont des semi-conducteurs de types n et de type p respectivement, et puisque les bandes de conduction et de valence pour CuO se situent au-dessus de ceux de ZnO, les électrons photogénérés et les trous dans ZnO sont facilement transférés, respectivement, aux bandes de conduction et bande de valence de CuO [59].

L'association de deux oxydes métalliques produit une plus grande surface réactive, qui fournit plus de sites réactifs, et diminue l'énergie de la bande interdite, ce qui améliore son efficacité [60].

### **II.4.3. Applications des nanocomposites ZnO-CuO :**

Les composites ZnO-CuO présentent plusieurs applications intéressantes en raison de la combinaison des caractéristiques de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde de cuivre (CuO) [61].

Notamment :

Capteurs : Utilisation dans les dispositifs capteurs pour détecter divers paramètres Environnementaux (température, d'humidité, etc.).

Antimicrobiens : Le CuO, antimicrobien, combiné au ZnO en nanocomposites, crée des matériaux antibactériens efficaces pour les revêtements, emballages alimentaires et autres applications nécessitant une prévention de la croissance microbienne.



Énergie : Intégration dans les dispositifs énergétiques tels que les cellules solaires et les piles à combustible pour catalyser des réactions électrochimiques.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'application du composite ZnO-CuO dans le domaine de la photocatalyse.

- Lorsqu'un catalyseur semi-conducteur est irradié par une lumière dont l'énergie est égale ou supérieure à son gap énergétique ( $E_g$ ), il génère des électrons et des trous. Ces porteurs de charge sont responsables de la formation d'espèces actives fondamentales dans la photodégradation de colorants. Les électrons photoexcités à la bande de conduction réagissent avec l'oxygène adsorbé dans le milieu pour former les radicaux  $O_2^{\bullet-}$  - tandis que les trous présents dans la bande de valence réagissent avec l'eau pour former les radicaux  $OH^{\bullet}$ . Ces espèces produites sont très actives et en présence de colorant conduisent à la dégradation de ce dernier. Les équations suivantes peuvent représenter ce mécanisme de photodégradation:

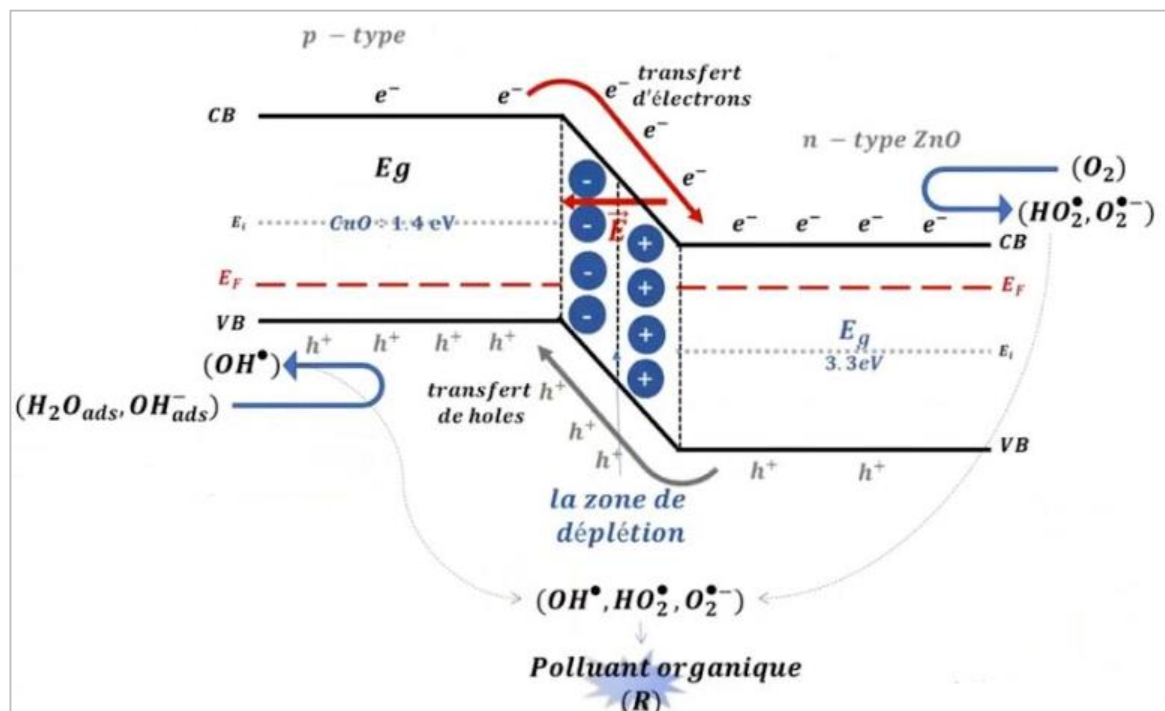


Figure II.5 : Principe de la photodégradation du RC par le nanocomposite ZnO-CuO.

### **III. Matériels et méthodes :**

#### **III.1. Introduction :**

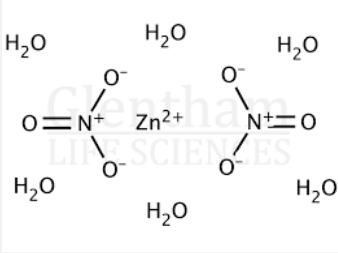
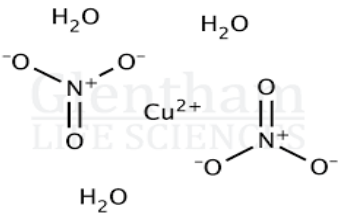
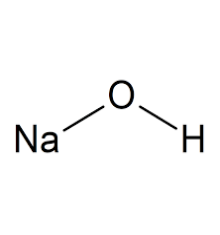
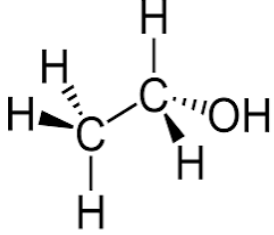
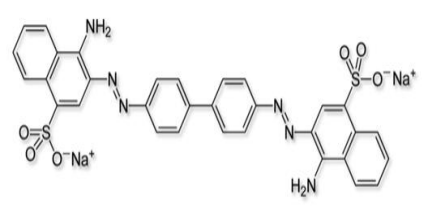
Ce chapitre expose la méthode d'élaboration de l'échantillon étudié dans ce présent travail, ainsi que les techniques de sa caractérisation et le protocole de son application photocatalytique.

Ce chapitre aborde, dans une première partie, les produits et les matériaux utilisés pour la synthèse des catalyseurs, et dans une seconde partie le protocole expérimental suivi, ainsi que les techniques de caractérisation.

#### **III.2. Produits utilisés :**

Tous les produits chimiques utilisés dans la synthèse de l'échantillon ZnO-CuO ainsi que ceux utilisés dans les tests photocatalytiques sont reportés dans le tableau (III.1) suivant :

**Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés au cours de l'expérience.**

Nom du produit	Structure chimique	Propriétés physicochimiques
<p><b>Nitrate de zinc hexahydraté</b></p> <p><b>Formule brute :</b> <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b></p>		<p>M = 297.5 g/ mol</p> <p>T° fusion = 36,4 °C</p> <p>Aspect : cristaux inodores blancs</p> <p>Solubilité : Soluble dans l'eau et l'éthanol</p>
<p><b>Nitrate de cuivre trihydraté</b></p> <p><b>Formule brute :</b> <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b></p>		<p>M = 241.6 g/ mol</p> <p>T° fusion = 114 °C</p> <p>Aspect : cristaux bleus</p> <p>Solubilité : Soluble dans l'eau</p>
<p><b>Hydroxyde de sodium</b></p> <p><b>Formule brute :</b> <b>NaOH</b></p>		<p>M = 39,9 g/ mol</p> <p>pKa = 15.7</p> <p>Aspect : cristaux blancs et opaques</p> <p>Solubilité : Soluble dans l'eau</p>
<p><b>Ethanol</b></p> <p><b>Formule brute :</b> <b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b></p>		<p>M = 46,07 g/ mol</p> <p>T° ébullition = 78°C</p> <p>Aspect : cristaux inodores blancs</p> <p>Solubilité : Soluble dans l'eau et l'éthanol</p>
<p><b>Rouge Congo</b></p> <p><b>Formule brute :</b> <b>C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub></b></p>		<p>M = 696.7 g/ mol</p> <p>T° fusion = dès 360°C</p> <p>Aspect : poudre rouge foncé</p> <p>Solubilité : Soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool</p>

### III.3. Protocole expérimental :

#### III.3.1. Synthèse des catalyseurs :

Les semi-conducteurs ont été élaborés par voie de Co-précipitation.

##### III.3.1.1. Synthèse de l'oxyde de cuivre CuO :

La synthèse de 10 g de CuO passe par les étapes suivantes :

Une quantité de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est dissoute dans de l'eau distillée dans un bêcher à une température ambiante.

Une solution de NaOH a été ajoutée dans le bêcher contenant notre solution jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 11.

Pour éliminer les impuretés, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à un pH égal à 7, puis séché dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12h.

Après broyage, la poudre obtenue subit un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h.

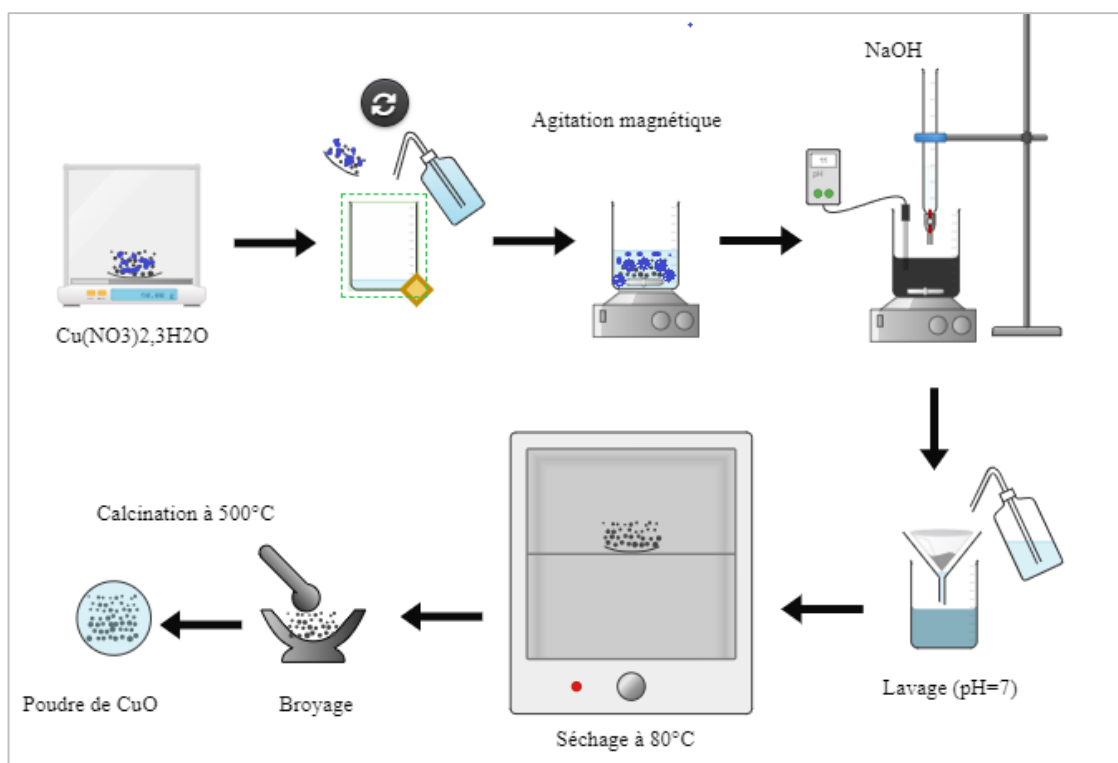


Figure III.1 : Schéma descriptif du protocole de synthèse de la poudre CuO.

### III.3.1.2. Synthèse de l'oxyde de zinc ZnO :

La synthèse de 10 g de ZnO passe par les étapes suivantes :

Une quantité de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est dissoute dans de l'eau distillée dans un bêcher à une température ambiante.

Une solution de NaOH a été ajoutée dans le bêcher contenant notre solution jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 11. Cette étape est responsable de la précipitation de la solution.

Pour éliminer les impuretés, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à un pH égal à 7, puis séché dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12h.

Après broyage, la poudre obtenue subit un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h.

✚ Le protocole de synthèse de la poudre de ZnO est le même que celui de la poudre de CuO.

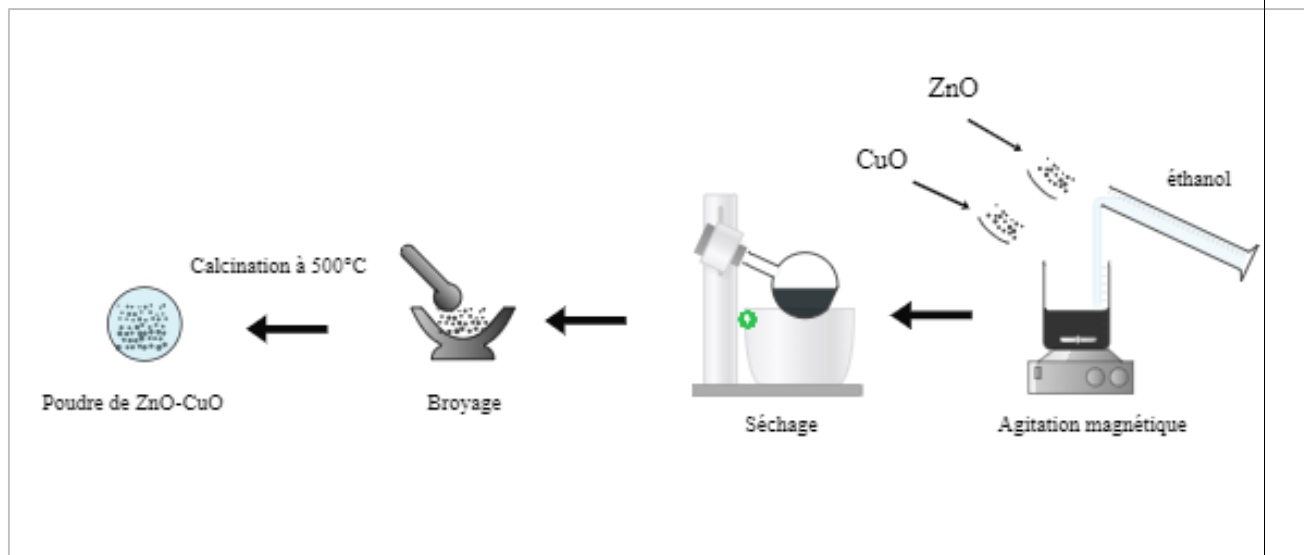
### III.3.1.3. Synthèse du nanocomposite ZnO-CuO :

Le nanocomposite ZnO-CuO a été synthétisé à différentes proportions :

**Tableau III.2 : Les différentes proportions du composite ZnO-CuO élaboré.**

	<b>ZnO</b>	<b>CuO</b>
<b>ZnO-CuO (1 :1)</b>	50%	50%
<b>ZnO-CuO (3 :1)</b>	75%	25%
<b>ZnO-CuO (1 :3)</b>	25%	75%

Le protocole d'élaboration du composite ZnO-CuO consiste à mélanger la poudre de CuO avec la poudre de ZnO dans les différentes proportions citées en dessus, en ajoutant un volume d'éthanol. Après séchage et broyage, le composite ZnO-CuO formé est soumis à un traitement thermique (calcination) à  $500^\circ\text{C}$ .



**Figure III.2 : Schéma descriptif du protocole de synthèse du composite ZnO-CuO par la méthode de co-précipitation.**

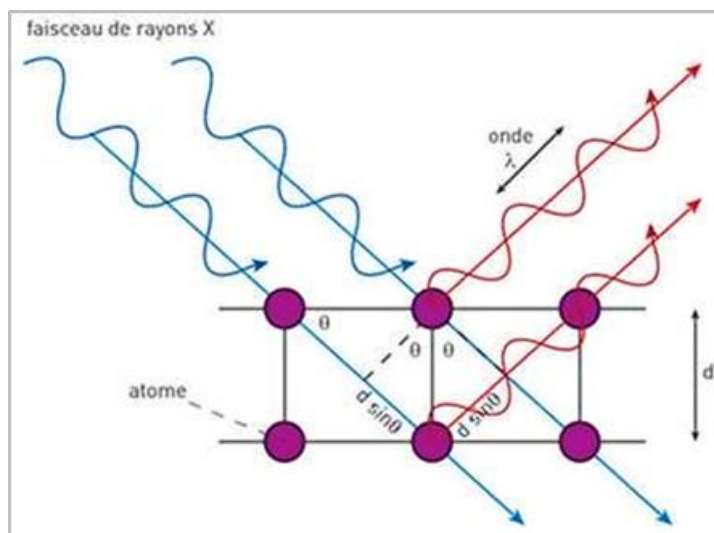
### **III.4. Méthodes de caractérisation :**

La caractérisation des différentes poudres a été réalisée par la diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR (FTIR-ATR), Microscopie électronique à balayage (MEB), réflectance diffuse et la Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).

#### **III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :**

La diffraction des rayons X est une technique, qui permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon et d'identifier les phases présentes ainsi que leur nature.

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle  $\theta$ , et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon, ensuite on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  [62] [63].



**Figure III.3 : Principe de la technique Diffraction des rayons X.**

Le faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{EqIII.1}$$

Avec :

n: nombre de plans.

$\lambda$  : Longueur d'onde (la lumière incidente ( $A^\circ$ )).

d : Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (Distance interréticulaire) ( $A^\circ$ ).

$\theta$  : Angle de réflexion ou de diffraction - L'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans ( $\theta^\circ$ ).

**- Procédure expérimentale :**

L'analyse a été réalisée avec un appareil Rigaku SmartLab, équipé d'une source de rayonnement au cuivre Cu  $K\alpha_1$  avec  $\lambda = 1,5406 A^\circ$ , pour un intervalle d'angle  $2\theta$  allant de  $5$  à  $80^\circ$ . On pose l'échantillon sur un porte-échantillon adapté au Rigaku SmartLab, en veillant à obtenir une couche fine et uniforme.

### III.4.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR (FTIR-ATR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec la méthode de réflectance totale atténuée (ATR) est une technique largement employée dans la caractérisation des matériaux, offrant une méthode non destructive pour analyser leur composition.

Dans l'échantillonnage ATR, on utilise un cristal spécial tel que le diamant, le germanium ou le zinc séléniure pour analyser les échantillons. Lorsque la lumière infrarouge traverse ce cristal et atteint l'échantillon, elle rebondit plusieurs fois entre le cristal et l'échantillon. À chaque rebond, une petite partie de la lumière pénètre dans l'échantillon, mais elle ne va pas très loin, restant près de la surface. Cette partie de la lumière forme ce qu'on appelle une "onde évanescente". La distance que cette onde peut parcourir dans l'échantillon dépend de la différence entre les propriétés de la lumière dans le cristal et celles dans l'échantillon. En d'autres termes, elle explore la surface de l'échantillon sans s'y immerger profondément [64].

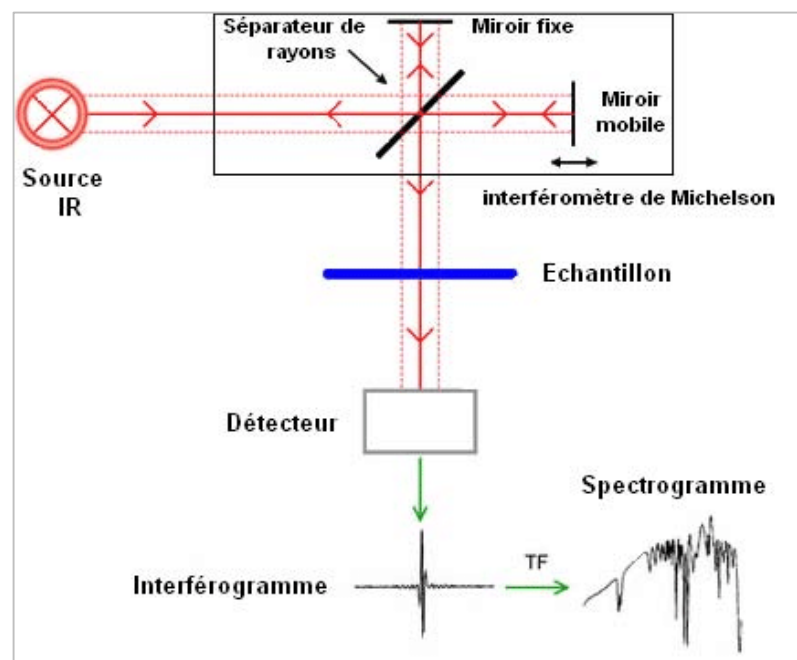


Figure III.4 : Principe de fonctionnement de la méthode FTIR-ATR.



#### - Procédure expérimentale :

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre (NICOLET s10) du laboratoire de chimie des produits naturels et biomolécules en mode de réflexion totale atténuée (ATR), dans la gamme spectrale comprise entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$ . Quelques mg de chaque échantillon ont été déposés directement sur la cellule dans leur état naturel sans aucune préparation au préalable.

#### III.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante utilisée dans de nombreux domaines, y compris la recherche en matériaux, la biologie, la géologie, et d'autres domaines scientifiques et industriels. Elle permet d'observer la morphologie et la structure, ce qui fournit des informations précieuses pour la compréhension des propriétés et du comportement des matériaux.

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons qui est dirigé vers l'échantillon à étudier. Lorsque les électrons interagissent avec la surface de l'échantillon, plusieurs types de signaux sont émis, qui sont détectés et convertis en images. Ces images fournissent des détails sur la topographie, la composition chimique et la structure cristalline de l'échantillon, permettant une analyse approfondie [62].

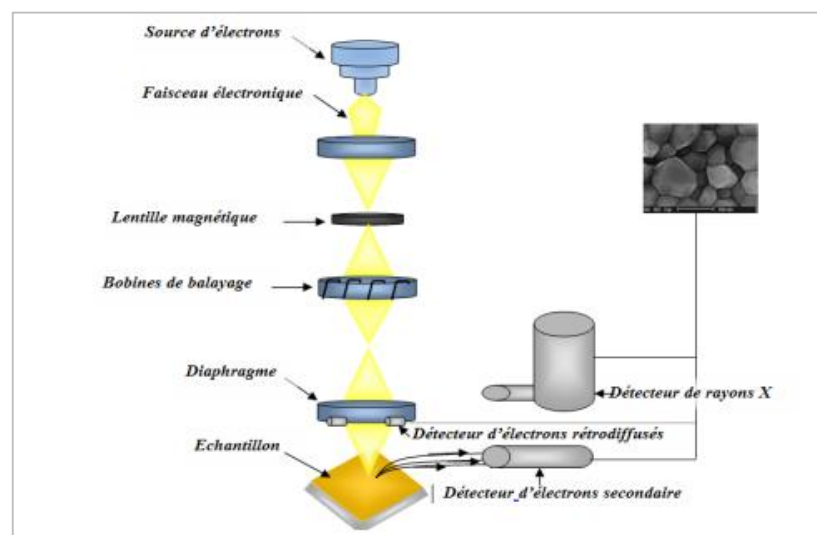


Figure III.5 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

- **Procédure expérimental :**

L'observation par microscope électronique à balayage (MEB) des échantillon de ZnO, CuO et le nanocomposite ZnO-CuO a été obtenue avec le microscope QUANTA 650 équipé d'un système d'analyse EDX, au niveau du laboratoire des procédés énergétiques et nanotechnologie avec une résolution de 50nm, en mode balayage sous différentes tensions d'accélération (15 et 20 Kv). Une petite quantité de nos échantillons a été fixé sur les porte-échantillons du microscope directement.

**III.4.4. Réflectance diffuse :**

L'analyse de la réflectance diffuse par spectrophotométrie UV-Visible est une méthode traditionnelle utilisée pour déterminer les caractéristiques optiques des matériaux solides. Elle permet d'évaluer l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ), une mesure cruciale liée à la structure de bande du matériau et donc à ses propriétés fondamentales.

Ce procédé repose sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau de lumière d'une seule longueur d'onde. Par la suite, l'échantillon émet des rayons réfléchis et des rayons diffus non directifs. Une sphère d'intégration collecte tous les rayons diffusés et les dirige ensuite vers le détecteur UV-Visible sous forme de rayons unidirectionnels [65].

L'énergie de la bande interdite ou gap ( $E_g$ ) est déterminée à partir du tracé de  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de  $h\nu$ . où  $h\nu$  est l'énergie des photons et  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique défini à partir de la réflectance diffuse ( $R$ ) par la relation :

$$\alpha = (1 - R)^2 / 2R \quad \text{Eq III.2}$$

### III.5. Tests Photocatalytiques :

Pour enclencher la photo-dégradation du colorant, il est nécessaire d'exposer notre solution à une source de lumière, pour sa réalisation, on a choisi de tester deux modes d'exposition différentes :

- Une exposition à une lampe visible de sodium (200 watts).
- Une exposition au soleil.

Lors de cette étape les tests ont été réalisés pour chaque poudre préparée, avec une concentration de rouge congo (20mg/l), sous les deux différents modes d'exposition.

60 mg de poudre de catalyseur est ajouté à 200 ml d'une solution de rouge congo de concentration de 10 mg/l, à un pH égal à 7. Ensuite, l'ensemble est placé dans l'obscurité et agité magnétiquement pendant 60 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption entre le catalyseur et R.C. Une fois la durée écoulée la solution est exposée à une irradiation lumineuse selon les deux modes d'exposition différents, pendant 90min, en réalisant des prélèvements chaque 30min. Les solutions sont centrifugés pendant 6 minutes à une vitesse de 6000 tr/min ensuite analysées par spectroscopie UV-Vis pour déterminer les absorbances et calculer le rendement de photodégradation.

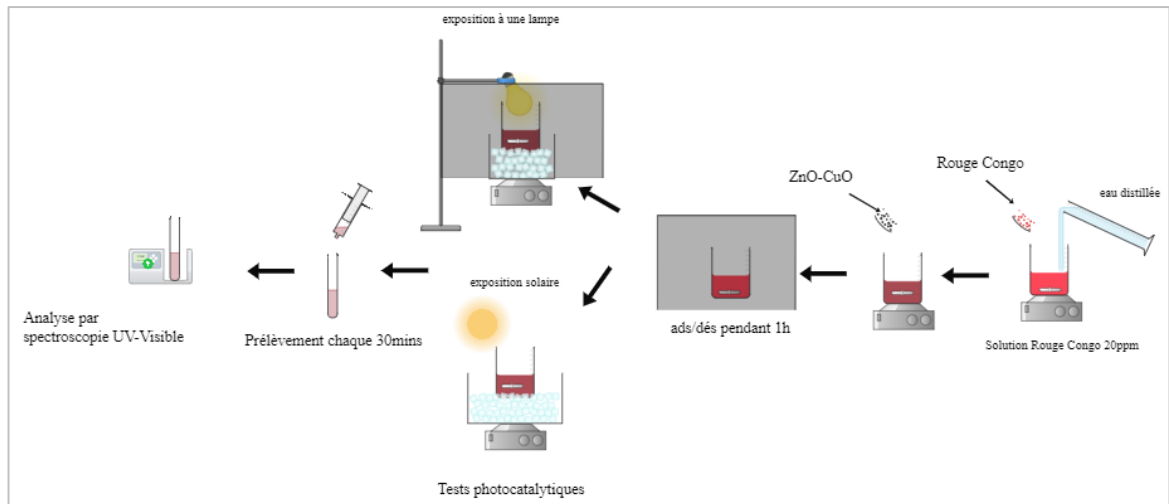
Les pourcentages de dégradation du rouge congo, ont été calculés à l'aide de l'équation suivante :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad \text{EqIII.3}$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg/L).

$C$  : Concentration au temps  $t$  (mg/L).

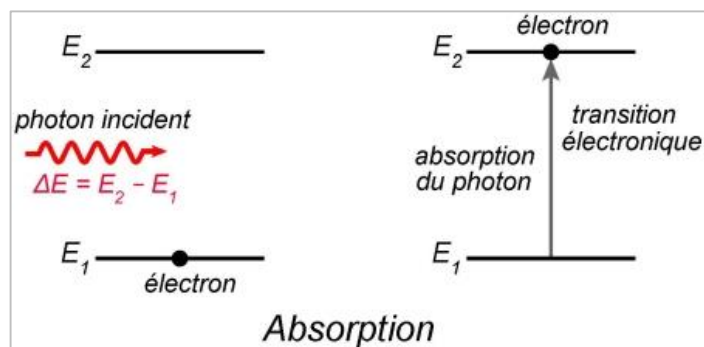


**Figure III.6 : Protocole expérimental de la photodégradation.**

### III.5.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis) :

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation, elle permet d'analyser les interactions entre la lumière et la matière, fournissant des informations cruciales sur les propriétés optiques (comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique...) des échantillons sans les endommager.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 400 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 400 nm [66].



**Figure III.7: Principe de la spectroscopie UV-Vis.**

- **Procédure expérimental :**

Nous avons mesuré l'absorbance de nos échantillons, en utilisant un spectrophotomètre Agilent type « Cary 5000 UV VIS NIR ». On verse chaque échantillon dans la cuve de l'appareil sans aucune dilution, et on lit les résultats obtenus.

## Chapitre IV : Résultats et discussions.

### IV.1. Introduction :

De manière générale, l'élaboration des matériaux de haute qualité et contrôler leur structure, leur morphologie et leurs propriétés optiques est un défi très important.

Ce travail a pour objectif, l'étude de la dégradation d'un polluant organique le Rouge congo par la méthode de photocatalyse, à l'aide du semi-conducteur ZnO-CuO élaboré.

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs, à la caractérisation des matériaux, et à la photodégradation du rouge congo.

### IV.2. Caractérisation physico-chimique du nanocomposite ZnO-CuO :

#### IV.2.1. Diffraction des Rayons X :

La figure IV.1 représente le diffractogramme des rayons X du composite ZnO-CuO.

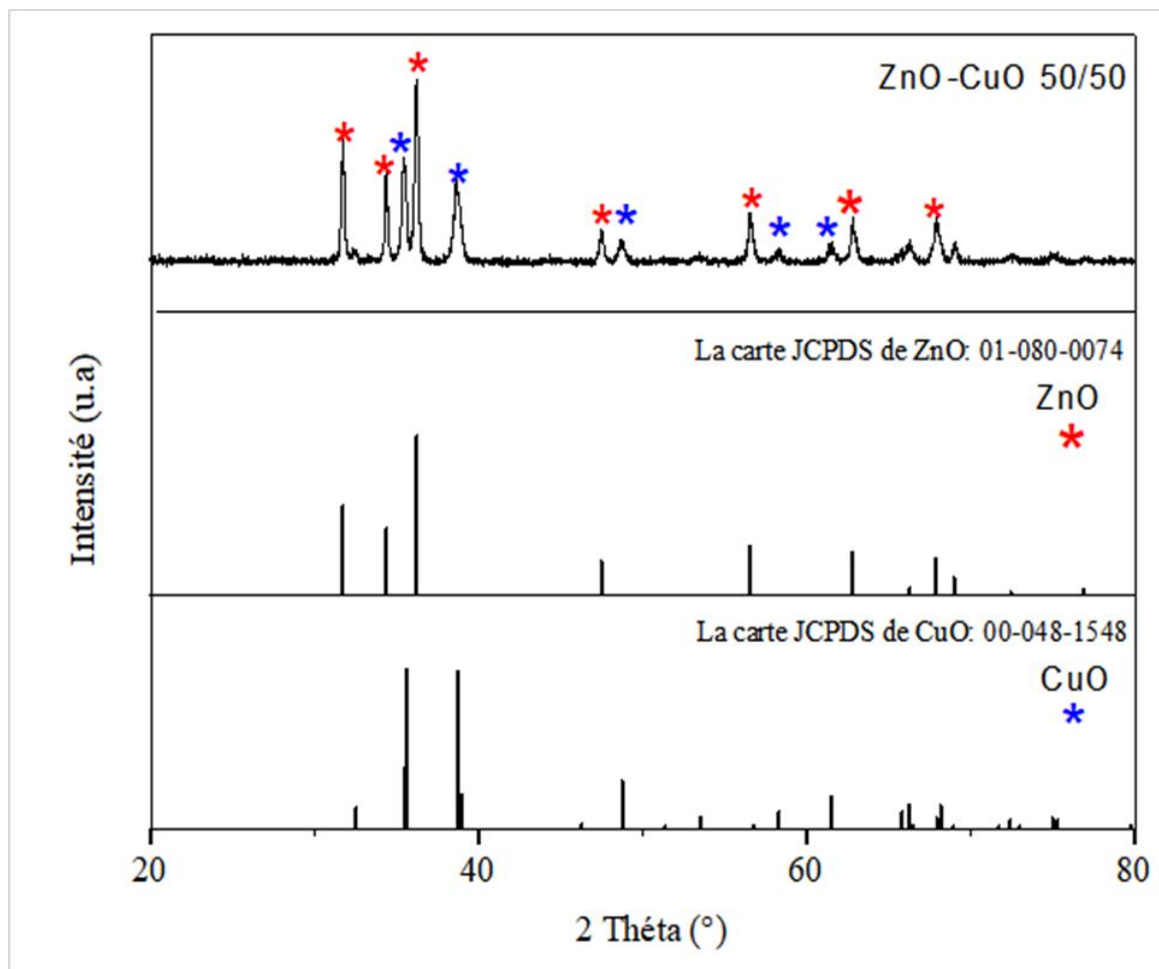


Figure IV.1 : Diffractogramme de diffraction X du composite ZnO-CuO.

On observe la présence de trois pics principaux de la structure Wurtzite du ZnO, situés à 31.65° (plan (100)), 34.43° (plan (002)) et 36.25° (plan (101)), et d'autres pics attribués à la structure monoclinique du CuO situés à 35.5° (plan (11-1)), 38.81° (plan (111)) et 45.35° (plan (20-2)) et ce par comparaison avec la base de données (JCPDS, 01-080-0074) et (JCPDS, 00-048-1548). La présence des pics caractéristiques de ZnO et CuO indique la formation des deux phases ZnO et CuO séparées et qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les deux oxydes pendant tout le processus.

On remarque que les pics attribués à la structure du ZnO sont plus intenses que ceux de la structure du CuO. La comparaison des spectres, de CuO pur, ZnO pur et ZnO-CuO montre que l'association de ZnO diminue l'intensité des pics de diffraction du CuO. Ceci indique que l'ajout de ZnO entraîne une diminution de la cristallinité de la couche de CuO.

 Taille des cristallites :

La taille des cristallites (D) peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense, en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = (0.9 \lambda) / (\beta \cos \theta) \quad \text{Eq IV.1}$$

où :

d : la taille moyenne des cristallites

$\beta$ : largeur des pics à mi-hauteur

$\theta$ : l'angle du pic de diffraction mesuré

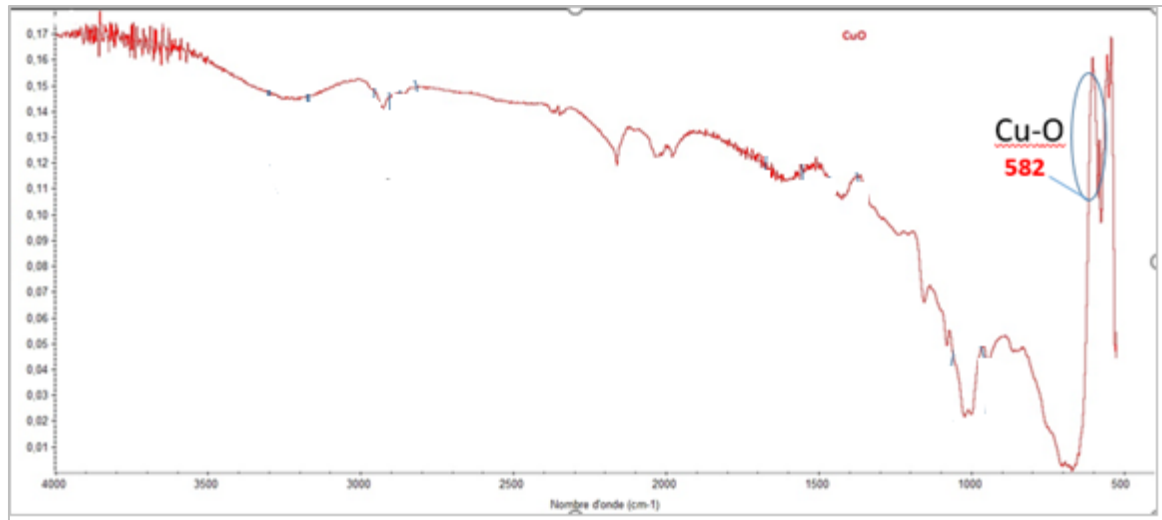
$\lambda$ : la longueur d'onde de la radiation des rayons x utilisée (Å)

Les spectres DRX, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des cristallites de l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 : Les valeurs de la taille des cristallites de ZnO et CuO.**

échantillons	Largeur mi-hauteur ( $\beta$ )	D(nm)
<b>CuO</b>	0.15213	56.7
<b>ZnO</b>	0.25672	56.8

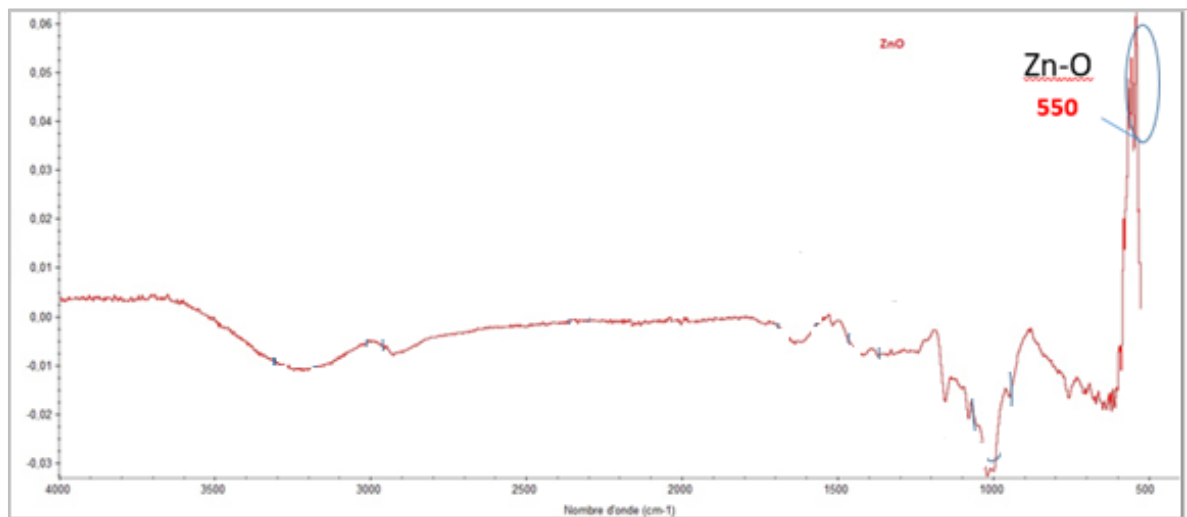
#### IV.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR (FTIR-ATR) :



**Figure IV.2 : Spectre IR du CuO.**

Le spectre IR de CuO est présenté dans la figure ( IV.2). Les bandes atteintes en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  sont principalement corrélées à la liaison métal-oxygène. La bande intense a été observée à 582 en raison de l'existence de la liaison Cu-O.

On observe d'autres bandes : la bande observée à  $3300\text{ cm}^{-1}$  est principalement liée à la bande du groupe hydroxyle OH. Cela décrit que la surface des nanoparticules a absorbé les molécules d'eau de l'environnement.

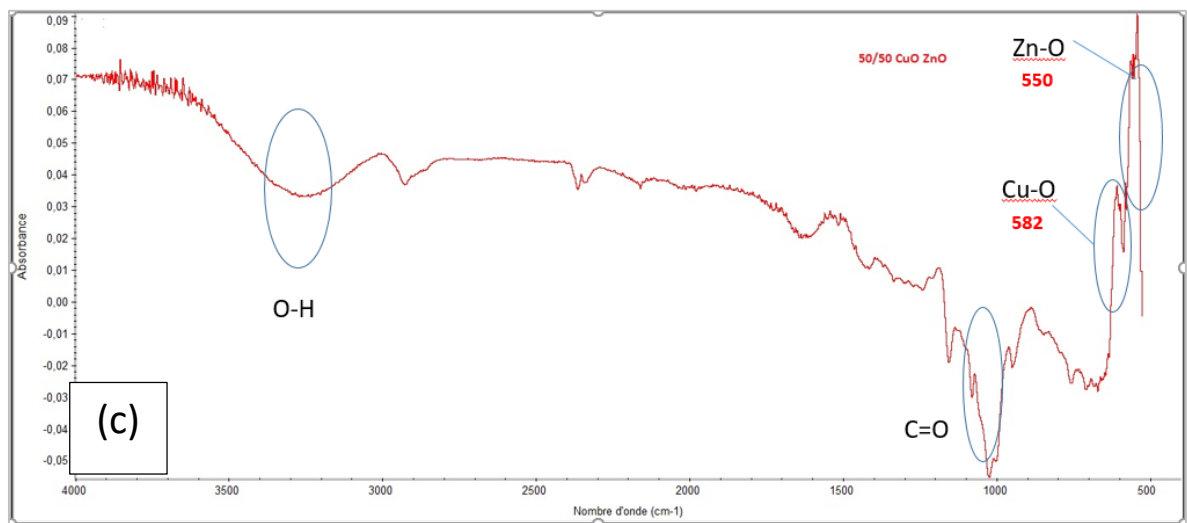


**Figure IV.3 : Spectre IR du ZnO.**



Le spectre IR de ZnO (figure (IV.3)) montre clairement l'existence d'un mode de vibration situé à 450-650  $\text{cm}^{-1}$ . Ce mode est lié à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O. L'apparition de cette bande d'absorption confirme la formation de la phase wurtzite de ZnO.

On observe aussi d'autres bandes, notamment : une large bande d'absorption localisée autour de 3350  $\text{cm}^{-1}$  est assigné aux liaisons OH, qui peut être due à l'humidité.



**Figure IV.4 : Spectre IR du ZnO-CuO.**

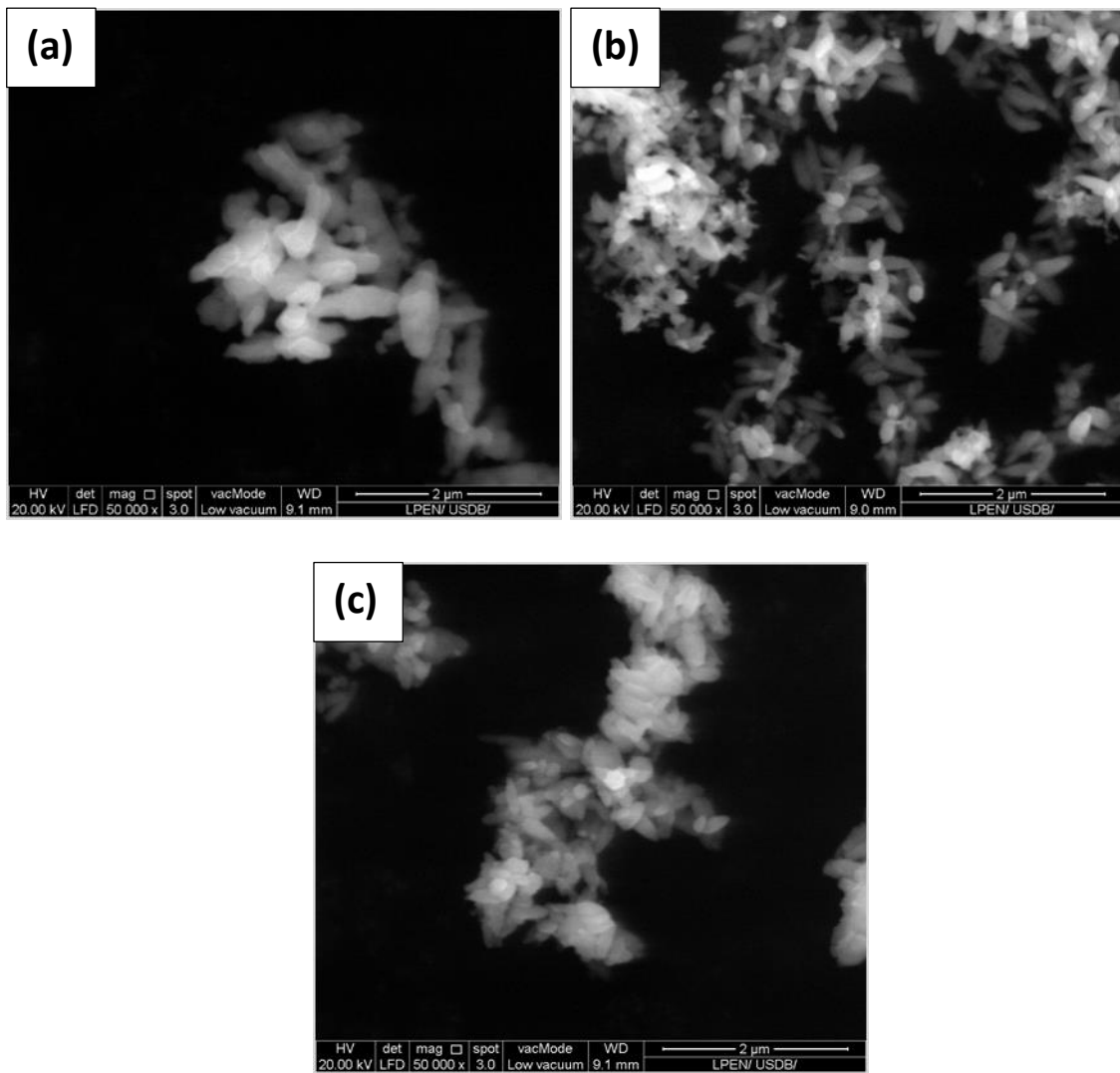
Le spectre IR du composite ZnO-CuO est présenté dans la figure (IV.4). Les bandes caractéristiques sont situées à 450-650  $\text{cm}^{-1}$  et 529-582  $\text{cm}^{-1}$ , elles sont liées à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O et à la vibration d'élongation de la liaison Cu-O respectivement.

On observe d'autres bandes liées : aux vibrations d'étirement du groupe carboxylique (1100  $\text{cm}^{-1}$ ), aux liaisons OH (3300  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **IV.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La caractéristique la plus importante de l'analyse MEB est d'obtenir des informations sur la structure et la morphologie.

Comme vous pouvez le voir sur les figures (a), (b) et (c), les grains sont de l'ordre nanométriques en utilisant un grossissement d'observation (\*50000).



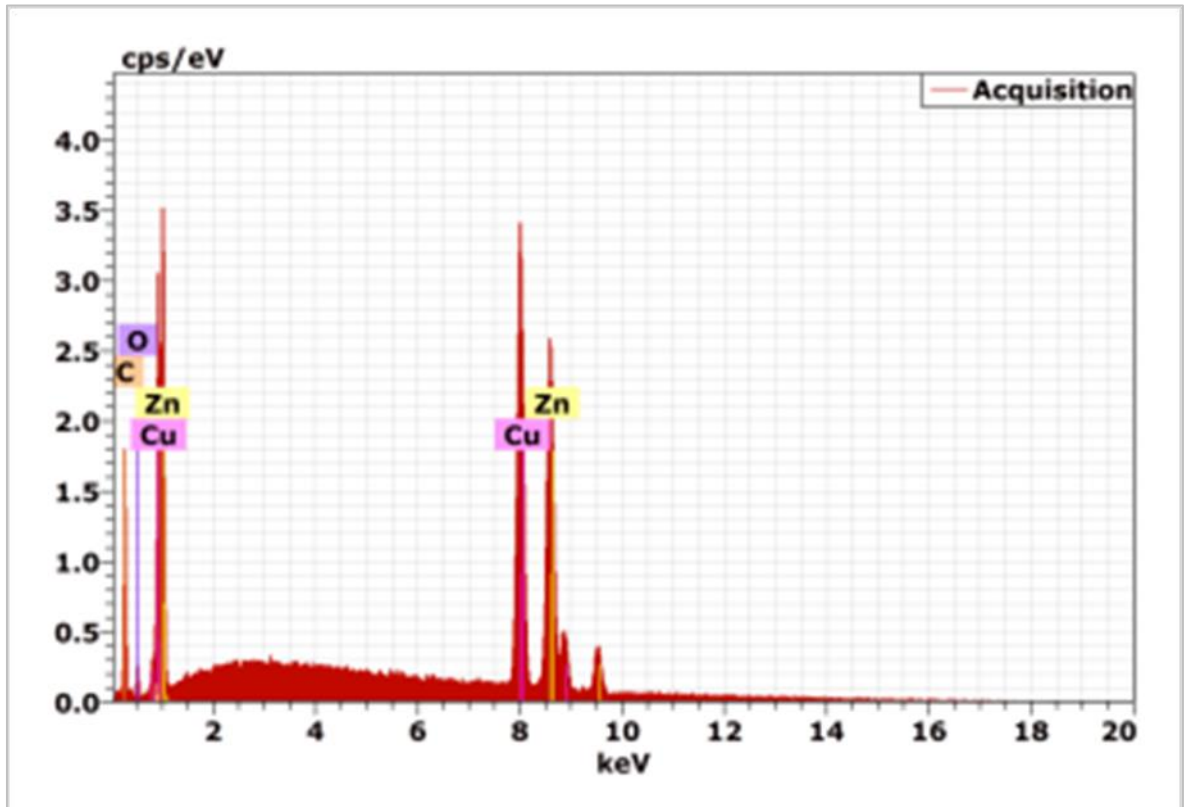
**Figure IV.5 : Images MEB du CuO (a), ZnO (b) et ZnO-CuO (c).**

Les images (a) et (b) représentent CuO et ZnO respectivement, révèlent des grains blancs sous forme de bâtonnées pour le CuO et sphérique pour le ZnO, de différentes tailles de l'ordre de 50-60 nm.

L'image (c) représente ZnO-CuO, révèlent des gros grains blancs de différentes tailles de l'ordre de 100-110 nm, ce grossissement de la taille de la particule par rapport aux images (a) et (b) est dû à l'association de ZnO avec CuO.

Afin de compléter l'étude présentée ci-dessus, la composition chimique du nanocomposite ZnO-CuO élaboré a été étudiée localement par analyse dispersive en énergie (EDX).

La figure (IV.6) montre les pourcentages de Zn, Cu et O dans le composite ZnO-CuO.



**Figure IV.6 : Spectre d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX du nanocomposite ZnO-CuO.**

On remarque que le composite contient du zinc, du cuivre et de l'oxygène. On note la présence du pic lié au carbone qui provient au fond de la cellule.

**Tableau IV.2 : La composition chimique du nanocomposite ZnO-CuO.**

	<b>Cuivre</b>	<b>Zinc</b>	<b>Oxygène</b>	<b>Carbone</b>
<b>%</b>	38.51	39.24	0.72	21.53
<b>massique</b>				

#### IV.2.4. Détermination optique de la largeur de la bande interdite:

La largeur de la bande interdite  $E_g$  est déterminée à partir du tracé de  $(h\nu\alpha)^n$  en fonction de  $h\nu$ . L'exposant  $n$  est égal à 2 pour les transitions directes et  $n= 1/2$  pour les transitions indirectes.

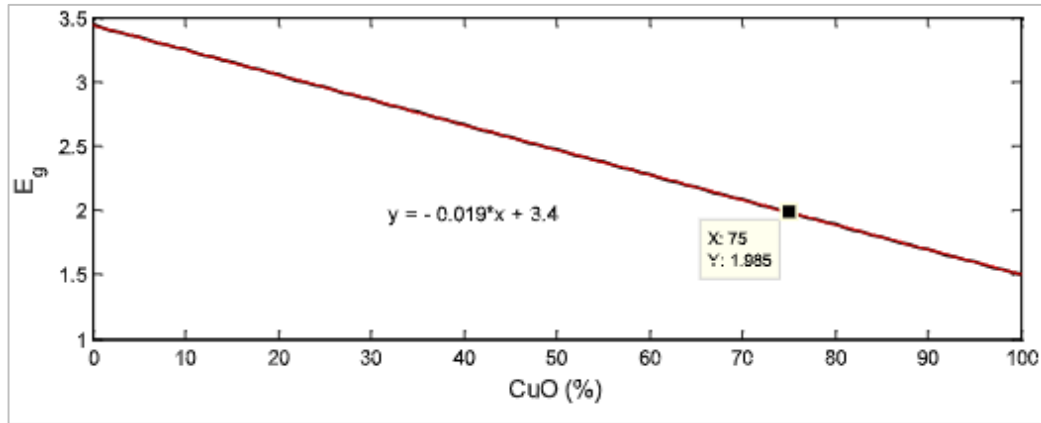


Figure IV.7 : Transition optique du composite ZnO-CuO.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.3 :

Tableau IV.3 : Les valeurs de la bande interdite des différentes proportions du composite ZnO-CuO.

	CuO-ZnO (75/25)	CuO-ZnO (50/50)	CuO-ZnO (25/75)
$E_g$ (eV)	1.98	2.45	2.93

Les valeurs du gap optique pour le CuO seul et le ZnO seul sont illustrées dans le tableau IV.4 :

Tableau IV.4: Les valeurs de l'énergie du gap pour le CuO et ZnO.

Les oxydes	Gap (eV)
CuO	1,5
ZnO	3,3

Le CuO est un oxyde métallique qui possède ses propres niveaux d'énergie. Lorsqu'il est combiné avec le ZnO, il interagit avec la matrice cristalline de ZnO, provoquant des changements dans la distribution des niveaux d'énergie, ce qui explique l'abaissement du gap optique. Similaires résultats ont été rapportés par d'autres travaux [67] [68].

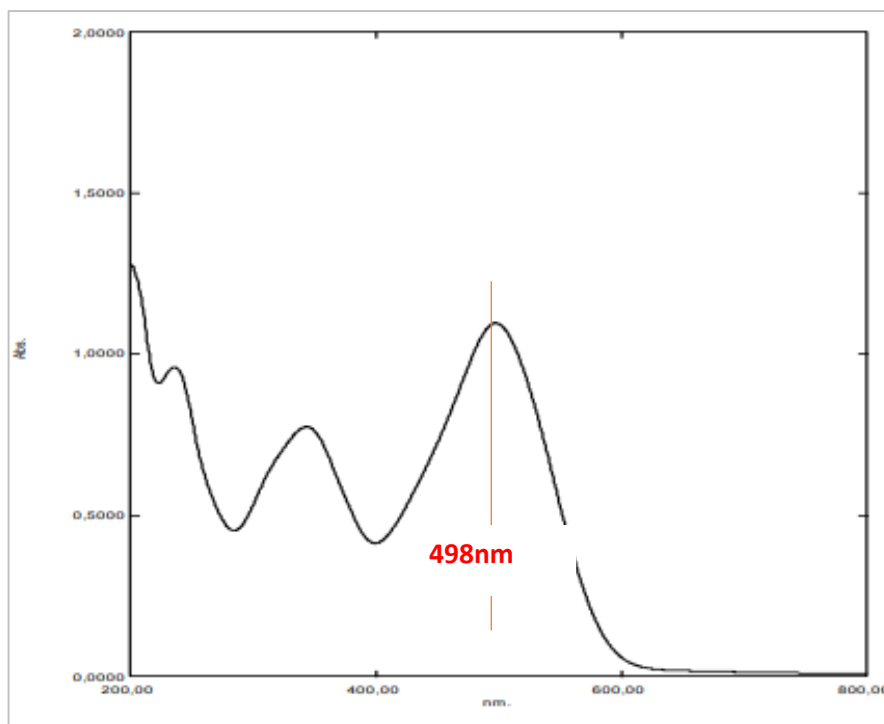
Une diminution de l'énergie de la bande interdite peut faciliter le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction et augmenter l'activité photocatalytique en renforçant les espèces radicalaires [60]. Par conséquent, le composite CuO-ZnO présente de meilleures propriétés photocatalytiques que ZnO ou CuO seul.

### **IV.3. Etude de l'activité photocatalytique du composite ZnO-CuO :**

Pour évaluer l'efficacité de ZnO-CuO en tant que photocatalyseur, nous avons étudié la dégradation d'un polluant émergent, le rouge Congo (RC). Après l'adsorption et la dégradation par photodégradation, nous avons mesuré les concentrations résiduelles du polluant à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible.

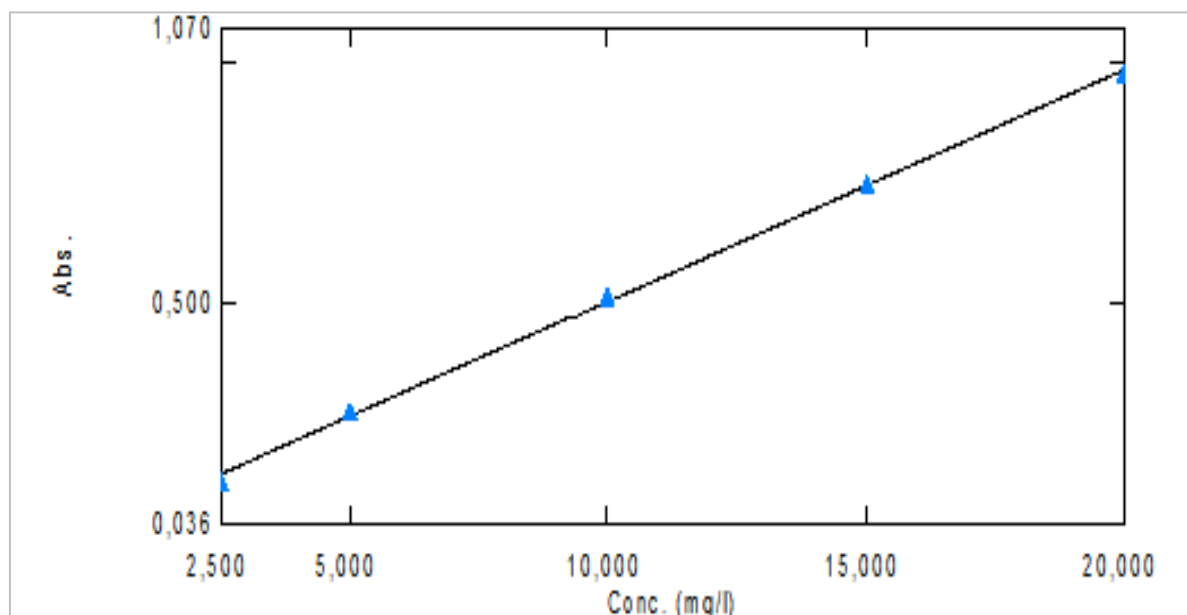
#### **IV.3.1. Photodégradation du Rouge Congo par le composite ZnO-CuO :**

Pour suivre la photodégradation du RC par la spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons tracé le spectre d'adsorption UV-Visible du colorant RC dans la région d'adsorption [200-800nm] pour déduire la longueur d'onde maximale afin d'être choisie pour le processus de photodégradation du RC.



**Figure IV.8 : Spectre d'absorption UV-Visible du RC en fonction de la longueur d'onde.**

Les solutions de RC de différentes concentrations 2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm et 20 ppm (solution mère), sont analysées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde 498 nm. La figure IV.9 représente l'absorbance en fonction de la concentration du RC qui est bien une droite ( $r^2 = 0.99850$ ).

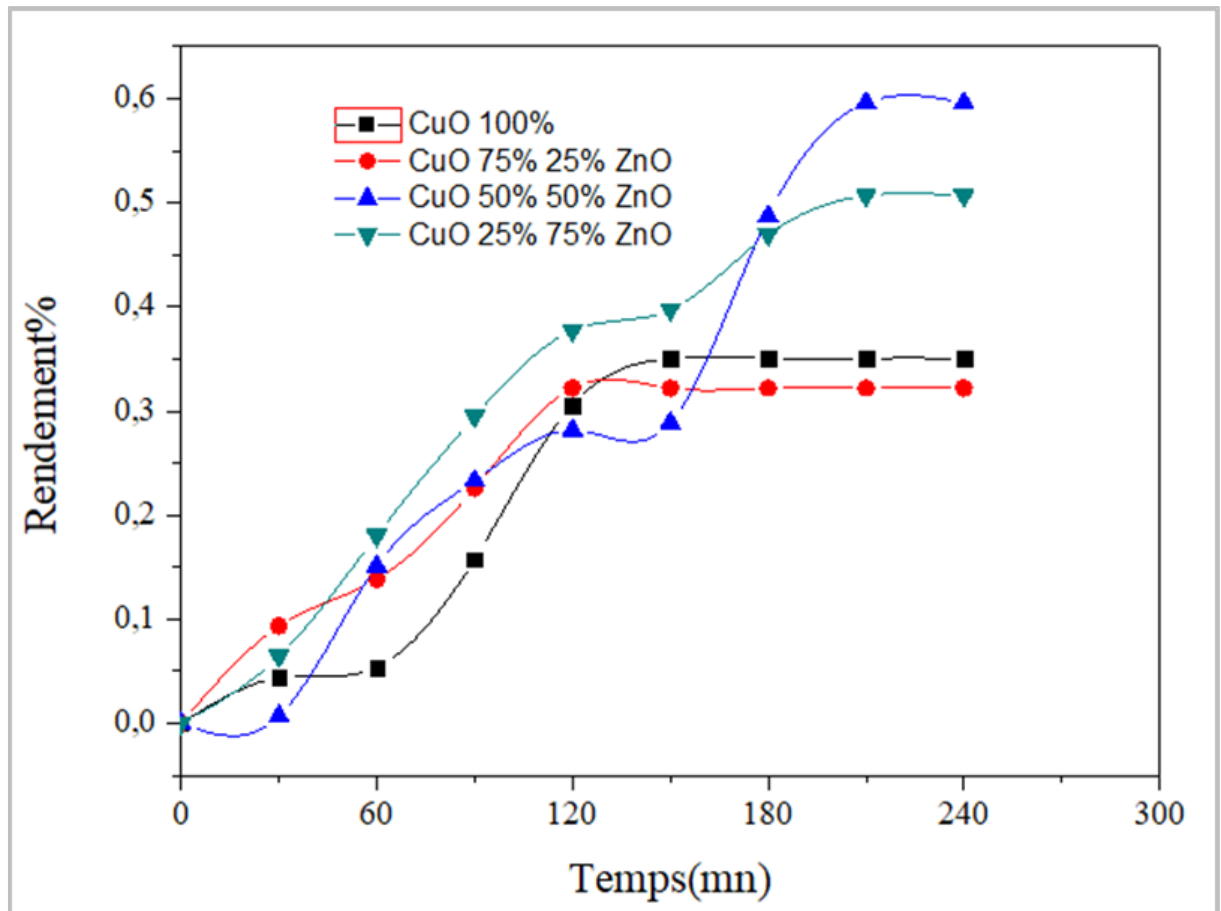


**Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage du RC.**

#### **IV.3.1.1. Effet de % de masse de CuO sur la photodégradation du RC :**

Afin de déduire la meilleure proportion pour le composite ZnO-CuO, l'effet du % de la masse de CuO sur la dégradation du RC est étudié en variant ce dernier de 25% à 100%.

Les principaux résultats de cette étude sont illustrés dans la figure IV.10.



**Figure IV.10 : Dégradation du Rouge Congo par le composite ZnO-CuO. Insert : % de la masse de CuO.**

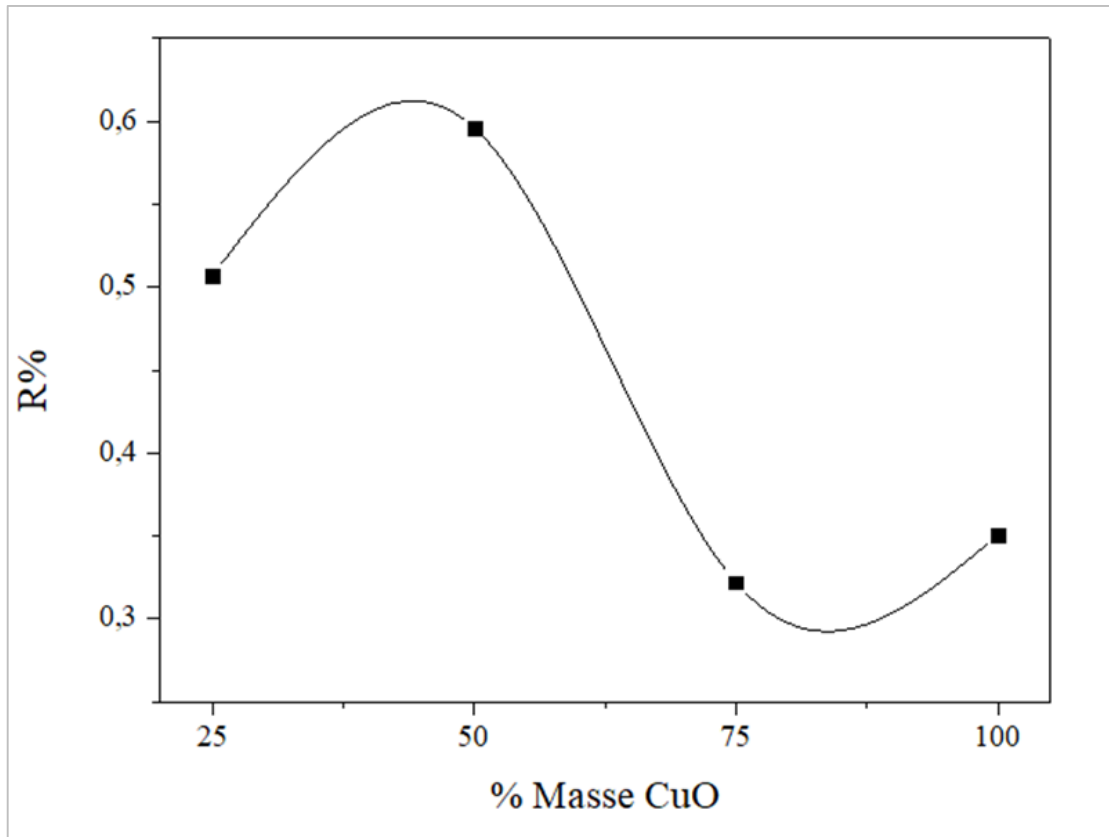
On remarque que la dégradation n'est pas importante à 25% et 100% de CuO car à ce niveau le gap est petit, cela peut être due à la recombinaison des paires électron-trou.

Lorsqu'on a ajouté 50% de ZnO, on a obtenu le meilleur rendement photocatalytique égal à 60%. Ceci est traduit par la diminution du gap énergétique à 2,45 eV, ce qui va retarder la recombinaison des paires électron-trou.

Par contre, lorsque on a augmenté la substitution de ZnO à 75%, la valeur du gap a augmenté aussi (2.93eV) mais le rendement a diminuer, car la longueur d'onde qui convient à cette valeur appartient au domaine ultraviolet ce qui diminue la capacité d'adsorption de la lumière visible.

Pour maximiser l'efficacité de la réaction photocatalytique, il est crucial de prolonger la durée de vie des paires électron-trou, c'est-à-dire de retarder leur recombinaison. Cela permet aux électrons de la bande de conduction et aux trous de la bande de valence de migrer vers la surface du matériau où ils peuvent réagir avec le polluant adsorbé (RC) pour

initier des réactions d'oxydation ou de réduction pour le décomposer en produits moins nocifs.



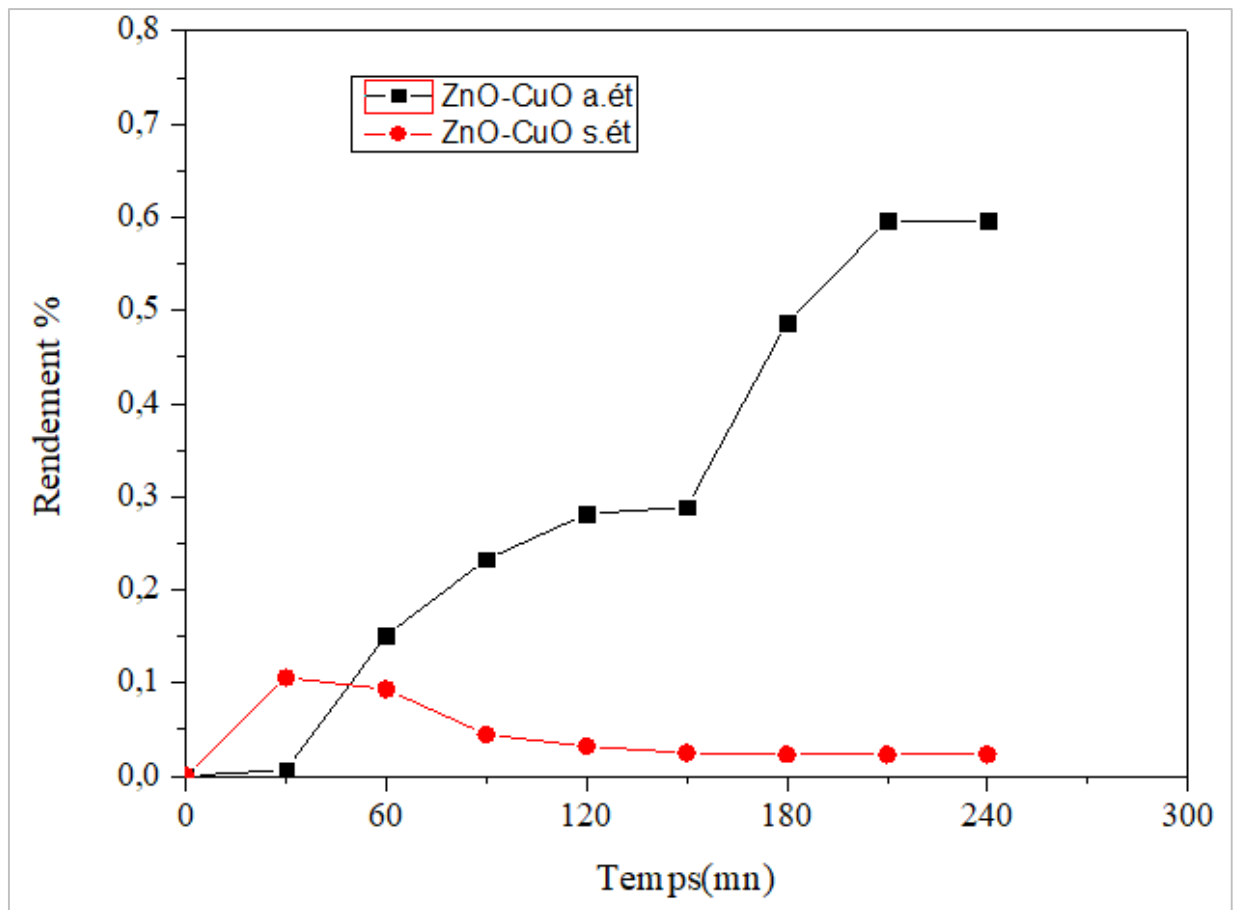
**Figure IV.11 : Le rendement photocatalytique en fonction du % de la masse de CuO dans le composite ZnO-CuO.**

La figure IV.11 donne l'optimisation du % du substitution. La meilleure proportion est de 50% CuO et 50% ZnO.

#### **IV.3.1.2. Effet de l'ajout d'éthanol sur la photodégradation du RC :**

La figure IV.12 illustre la photodégradation du RC par le composite ZnO-CuO élaboré par conjonction et suspension des deux oxydes métalliques CuO et ZnO.





**Figure IV.12 : Dégradation du Rouge Congo par le composite ZnO-CuO. Insert : présence et absence d'éthanol.**

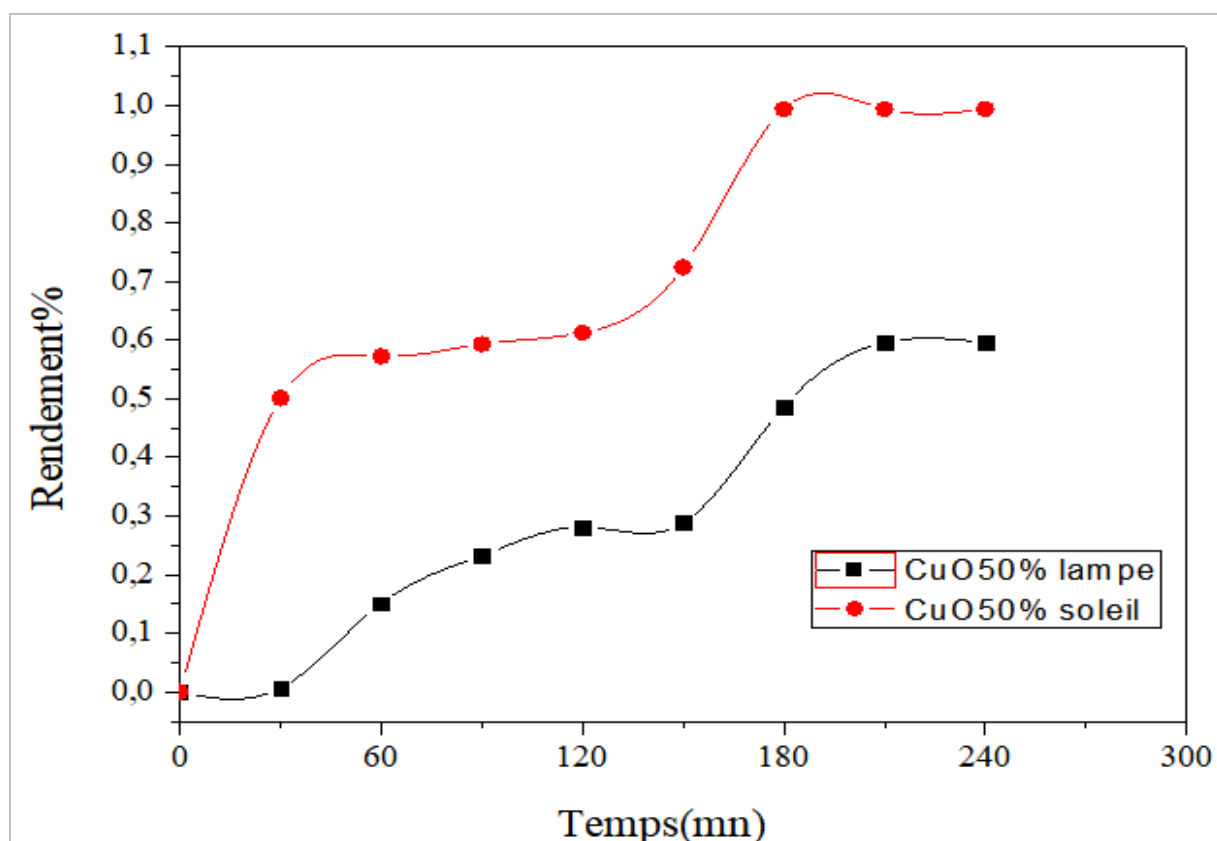
D'après les résultats obtenus dans la figure IV.12, le composite ZnO-CuO élaboré par conjonction (l'ajout d'éthanol) donne un rendement meilleur.

Lorsque les oxydes métalliques ZnO et CuO sont mélangés par une conjonction, on aura une seule bande interdite par contre lorsqu'ils sont en suspension, on obtient deux bandes interdites.

Il est facile à l'électron de passer d'une bande de valence vers une bande de conduction avec un gap de 2,45eV que de passer de la bande de valence de CuO à une bande de conduction de CuO avec un gap de 1,6eV puis à la bande de conduction de ZnO à un gap de 3,3eV.

#### IV.3.1.3. Effet du mode d'exposition sur la photodégradation du RC :

Pour enclencher la photodégradation, il est nécessaire d'exposer notre solution à une source de lumière. Dans notre étude, on a choisi de tester deux sources d'exposition différentes : source naturelle (soleil) et source artificielle (lampe visible de sodium (200 watts)).



**Figure IV.13 : Dégradation du Rouge Congo par le composite ZnO-CuO (50/50) % selon les deux modes d'exposition (lampe et soleil).**

La figure IV.13 montre clairement que l'exposition au soleil (source naturelle) donne un excellent rendement par rapport à l'exposition à une lampe (source artificielle).

La lumière solaire est plus intense que celle de la lampe artificielle (le soleil est 3 fois plus intense), ce qui fournit plus d'énergie par unité de surface pour exciter les électrons dans notre matériau. Une plus grande intensité lumineuse peut accélérer les réactions d'oxydo-réduction et augmenter les rendements. Elle est aussi accompagnée de variations naturelles telles que la température, l'humidité et d'autres facteurs environnementaux qui peuvent influencer les réactions photocatalytiques.

## **Conclusion générale :**

Nous avons apporté notre contribution à l'étude d'un matériau semi-conducteur ou composite ZnO-CuO, et à son application dans la dépollution d'effluents industriels à savoir le colorant textile rouge Congo. La synthèse du composite ZnO-CuO a été réalisée par la méthode de coprécipitation, une technique qui permet d'obtenir des matériaux d'une pureté élevée et de bonne homogénéité.

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser l'échantillon :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé la présence des deux phases hexagonale pour ZnO et monoclinique pour CuO dans le nanocomposite ZnO-CuO.

La microscopie électronique à balayage du composite ZnO-CuO révèle des grosses particules blanches de différentes tailles de l'ordre de 350 nm, ce grossissement de la taille de la particule est dû à la conjonction de ZnO avec CuO.

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) a confirmé l'existence des bandes caractéristiques métal-oxygène dans le composite.

La réflectance diffuse a montré que le composite ZnO-CuO a une bande interdite d'énergie de gap 2,45 eV, ce qui lui confère la capacité d'absorber la lumière dans le domaine visible.

Pour évaluer l'activité photocatalytique du catalyseur ZnO-CuO, des expériences de dégradation du rouge congo ont été réalisées sous irradiation visible. Les résultats obtenus lors de cette étude sont les suivants :

- Un taux de dégradation de 60 % a été trouvé après un temps d'irradiation de 210 min en présence de 60 mg de photocatalyseur et une concentration de 20 ppm en RC.
- La conjonction entre le CuO et le ZnO peut prolonger la recombinaison des paires électron-trou.
- Les résultats obtenus à partir du matériau ZnO-CuO démontrent l'encouragement à utiliser l'énergie solaire comme source d'irradiation pour l'activité photocatalytique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] C. S. Bouafia, "Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat en Génie des procédés.: Université Paris-Est. Université Saad Dahlab de Blida (Algérie), 2010.
- [2] T. Mohammed, Traitement des eaux résiduaires d'industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu, Thèse de doctorat: Centre Universitaire Belhadj Bouchaib-Ain Témouchent, 2019.
- [3] G. C. P. L. Y. Xueming Chen, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, Separation and Purification Technology 19 (1-2): 65-76., 2000.
- [4] E. C. R. S. M. & S. G. Barriuso, Les pesticides et les polluants organiques des sols, Etude et gestion des sols, 3(4), 279-296., 1996.
- [5] M. Djidel, "Pollution minérale et organique des eaux de la nappe superficielle de la cuvette de Ouargla (Sahara septentrional, Algérie) "., Thèse de doctorat: Université Badji Mokhtar., 2008.
- [6] J. G. A. M. B. Zielinska, Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO<sub>2</sub>-Tytanpol A11 and TiO<sub>2</sub>-Degussa P25, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry .157 , 65–70., 2003.
- [7] P. D. M. S. D. Rajamanickam, Preparation and characterization of SeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst with excellent performance for sunset yellow azo dye degradation under natural sunlight illumination, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol 138, pp. 449-498, 2015.
- [8] Y. C. W. L. C. Y. X. L. Z. L. C. N. X. L. S. Zuo, A facile and novel construction of attapulgite/Cu<sub>2</sub>O/Cu/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation, Ceramics Internationa, vol 43, pp. 3331-3336, 2017.
- [9] M. roukia, Elaboration et caractérisation des nanocomposites ZnO-CuO pour application stockage d'énergie, Université Saad Dahleb Blida 1, 2022.
- [10] Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau., en ligne le 22 décembre 2000, consulté le 08 janvier 2009...
- 11 M. S. B. S. A. & D. A. ZEID, Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption de quelques colorants sur charbon actif, thèse de doctorat .Université KASDI-MERBAH Ouargla., 2022.
- [12] AFNOR, "Détermination du pH (NF ISO 10390)"., Qualité des sols.1: 339-347., 1994.
- [13] F. Z. & A. H. Boussadia, Traitement des eaux usées de l'entreprise Algal+ par méthode électrochimique (électrocoagulation), thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila., 2018.

- [14] J. G. G. N. N.J. Willmott, "the biotechnology approach to colour removal from textile effluent"., JSDC .114: 38-41., 1998.
- [15] P. Servais, "La matière organique dans les milieux naturels"., Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées .49., 1999.
- [16] S. D. M.A. Brown, "predicting azo dye toxicity. Critical review in environ"., Sc. And techn.12 :405-414., 1993.
- [17] R. B. K. C. C. Mills, "risque pour la santé liée à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable, rapport d'un groupe d'experts".Maladie chronique au canada.19: 3., 1998.
- [18] K. S. & F. Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.
- [19] C. M, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Mémoire magister, Culturel technique., 1999.
- [20] S. A. e. P. SISLEY, chimie des matières colorantes artificielles., LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE (Éditeur), Paris Masson, France, 1896.
- [21] F. Rachid, E. Hamid, E. Mohsine et Khouhaddo, Caractérisation d'un Colorant Naturel, Mémoire de la licence, Université CadiAyyad ; Marrakech, Maroc., 2006.
- [22] N. H. J. J.Lou, Adsorption of congo red dye on FexCo3-xO4 nanoparticles, Environ . Manage.238,473-483, 2019.
- [23] A. S. M.K.Purkait, Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, J. Hazard . Matre .145-287.295, 2007.
- [24] D.Dubé, Matériaux mésostructurés organosiliciques fonctionnalisés acides. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques, thèse de doctorat Quebec, 2009.
- [25] L. F.HAFIR, Dégradation des polluants organiques par voie photocatalytique en milieu aqueux, Mémoire de Master Université de Abderrahmane Mira de Béjaia Algérie, 2013.
- [26] A. R. D. e. W. J. Piscopo, Influence du pH et de l'anion chlorure sur la dégradation photocatalytique des composés organiques : Partie I. Effet sur le benzamide et l'acide para-hydroxybenzoïque en solution aqueuse de TiO2, Catalyse appliquée B : Environnement, 35, 117-124., 2001.
- [27] S. & D. B. K. Chakrabarti, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst., Journal of Hazardous Materials, 112, 269-278., 2004.
- [28] M. & S. M. Muruganandham, Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO2-UV process., Dyes and pigments, 68, 133-142., 2006.
- [29] K. M. K. A. S. W. & G. F. Reza, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2, a review. Applied Water Science, 7, 1569-1578., 2017.

- [30] L. V. & M. R. K. Bora, Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment : Fundamentals, mechanisms and parametric review., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393-1421., 2017.
- [31] J. Besson, *Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimie*, Paris (France): p. 416, 1984.
- [32] K. Chaouche, Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [33] M.-A. Gomez-Garcia, Thèse de Doctorat, ULP (Stransbourg)-France 2004..
- [34] H. S, application de la photocatalyse pour la dégradation des pollunats chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des phptons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), thèse de doctorat université claude Bernard lyon 1 france,196, 2012.
- [35] Y. D. a. A. R.V. Kumar, Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates, departement of chemistry Bar-Ilan university Ramat-gane 52900, Israel, 2000.
- [36] G. G. W. W.Liu, copper oxide films grown by plasma evaporation method, *J, Nanopart*, 2011.
- [37] M.F.Al-kuhaili, characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprour oxide Cu<sub>2</sub>O, vacuum, vol82, pp 623-629, 2008.
- [38] M. Medjaldi, Elaboration et caractérisation des couches minces, Thèse de doctorat Université Larbi ben Mhidi, 2018.
- [39] A. Bouazza, Synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type spinelle à base de fer application de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur la dégradation de l'ibuprofène par photo-catalyse, Université de Saad Dahleb 1, 2019.
- [40] J. A. M. A. Buttler, *Phys.* 48, (1977) 1914.
- [41] D. U. (. C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Université (1988).
- [42] Y. B. M. T. G. Rekhila, Visible light hydrogen production on the novel ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol(32), pp 6335-6343 (2013)..
- [43] B. B. M. S. V. D. Guin, A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A= Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242(1-2), 26-31., 2005.
- [44] S. B. S. M. V. K. S. P. e. K. M. J. S. A. Jadhav, structural and photocatalytic behavior of mixed Ni–Zn nano spinel ferrites: visible light enabled active photodegradation of rhodamine B', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020.
- [45] A. ., A.-M. M.El-Hilo, *Journal of Magnetism and Magnetic, Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 , 2009.
- [46] I. S. H. K. T. Tawara, *Physica E* 13, (2002) 403..

- [47] «Aquaportail dictionnaire,» [En ligne]. Available: <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/5432/oxyde-de-zinc>.
- [48] P.M.Chassaing, Quelques illustrations du role de la surface dans des nanoparticules de ZnO, Université Toulouse Paul Sabatier : Thèse de Doctorat, 2009.
- [49] «A review on defect related emissions in undoped ZnO nanostructures,» [En ligne]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/354529911\\_A\\_review\\_on\\_defect\\_related\\_emissions\\_in\\_undoped\\_ZnO\\_nanostructures](https://www.researchgate.net/publication/354529911_A_review_on_defect_related_emissions_in_undoped_ZnO_nanostructures).
- [50] Ü. Özgür et al., « A comprehensive review of ZnO materials and devices », J. Appl. Phys., vol. 98, no 4, p. 11, 2005..
- [51] A. Rosset, A. Rosset, « Thèse de Doctorat: Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire », université de Perpignan Via Domitia, 2017., Thèse de Doctorat université de Perpignan Via Domitia, 2017.
- [52] Tab Abdelkader, Etude des propriétés optiques des couches minces de l'oxyde de zinc préparées par la méthode sol-gel, thèse de doctorat Université Des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (02/07/2020).
- [53] Khemies Chahra, "Synthèse et caractérisation de couches minces nano structurées de ZnO/CuO par la technique sol-gel", mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila (30/06/2019).
- [54] «Superprof.fr,» [En ligne]. Available: <https://www.superprof.fr/ressources/physique-chimie/physique-chimie-tous-niveaux/tout-savoir-sur-compose-cuivre-oxygene.html>.
- [55] Amina Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) :Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Docteur en Sciences pour l'Ingénieur Université de Carthage (2013)..
- [56] s. & o. h. & p. m. & s. r. & s. m. sabbaghi, effect of temperature and time on morphology of cuo nanoparticle during synthesis., international journal of nano dimension (ijnd), 3(1 (9)), 69-73. , 2012.
- [57] E. B.-C. e. al, " Silica-Copper Oxide Composite Thin Films as Solar Selective Coatings Prepared by Dipping Sol Gel", Hindawi Publishing Corporation Research Letters in Materials Science Volume 2008, Article ID 190920, 5 pages doi:10.1155/2008/190920.
- [58] Z. kheira, élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et de ZnO-CuO par la technique sol-gel, mémoire de fin d'études, 2021.
- [59] A. A. K. M. Anu, CuO-ZnO nanocomposite films with efficient interfacial charge transfer characteristics for optoelectronic applications, SN Appl Sci 1. 1057, 2019.
- [60] A. M. I. I. S. N. a. H. A. Qamar M T, Synthesis, characterization and Sunlight Mediated Photocatalytic Activity of CuO coated ZnO for the removal of nitrophenols, ACS appl Mater Interfaces 7 8757, 2015.
- [61] S. D. a. V. C. Srivastava, An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other application, Nanotechnol Rev, 2018.

- [62] M. A. Zenasni, "Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) "., thèse de doctorat , Université de Lorraine ., 2015.
- [63] N. K. B. H. D. Karima, Elaboration et Caractérisation d'un Matériau Inorganique (destiné à la Préparation des Matériaux composites, thèse de doctorat UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2021.
- [64] A. R. B. S. K. & M. A. Hind, "At the solid/liquid interface: FTIR/ATR—the tool of choice" ., Advances in colloid and interface science, 93(1-3):91-114., 2001.
- [65] B. Yasmine, Elaboration et caractérisation de photocatalyseurs en vue de leur application à la photodegradation de polluants, mémoire de Master Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2022-2023.
- [66] P. L. V. P. J. C. S. Maensiri, Growth, 289,2006,102].
- [67] S. S. S. S. K.S. L Vimala Devia, Structural and optical investigation of combustion derived la doped copper oxide nanocrystallites, vol 17, 2018.
- [68] G. D. S. J. a. D. C.R. Gobbiner, Heterogeneity of photoluminescence properties and electronic transitions in copper oxide thin films, A thickness dependant structural and optical study Chaya . Ceram. Int, vol 26., 2018..
- [69] K. S. & F. Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.
- [70] M. roukia, Elaboration et caractérisation des nanocomposites ZnO-CuO pour application stockage d'énergie, mémoire de master, Université Saad Dahleb Blida-1 (2022).
- [71] M. Medjaldi, Elaboration et caractérisation des couches minces, thèse de doctorat Université Larbi ben M'hidi., 2018.



