

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : TECHNOLOGIE DES MATERIAUX

Intitulé du mémoire

**Préparation de photo catalyseur à base
de Co-ZnO et son application dans la
photo dégradation de colorant
Rhodamine 6G**

Présenté par :

AIT BEN HAMMOU Nabil

Encadré par :

Pr. KHALAF Hussein

Année universitaire 2015/2016

RESUME

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

ABSTRACT

The photocatalytic activity of zinc-oxide nanoparticles can be elevated and extended in the visible range through doping. In the present work, one synthesises pure and cobalt doped ZnO nanoparticles by Co-precipitation method and sol-gel method. The photoactivity of the catalysts prepared, assessed through photocatalytic degradation kinetics of Rhodamin 6G, shows that the photocatalytic degradation of the dye in the visible light in the presence of Co-ZnO is more advanced in comparison with the ZnO undoped. The increase in the activity is mainly attributed to red-shift (wavelength larger) in the absorption spectrum (DRS) due to doping. An XRD analysis of the photocatalysts showed the formation of the wurtzite structure phases of the nanoparticles of pure ZnO and doped ZnO.

ملخص

يمكن تحسين فاعلية الحفز الضوئي للجسيمات النانومترية لأوكسيد المعادن , وخاصة توسيعها إلى مجال الأشعة المرئية(الشمسية) من خلال إضافة منشطات بنسبة بسيطة من أكسيد معدني مختلف . قمنا في هذه الدراسة أولا بتحضير أكسيد الزنك النقي ثم ثانيا بتحضير أكسيد الزنك المنشط بأوكسيد الكوبالت بطريقتين مختلفتين: طريقة الترسيب وطريقة الصول – جل.

تم إختبار الفاعلية الضوئية لأوكسيد الزنك النقي ولكلا المركبين المحضرين بهاتين الطريقتين المختلفتين من خلال إجراء إختبارات التحلل الضوئي على ملون الرودامين ج 6 كجزء نموذجي.. سمحت نتائج هذه الإختبارات بوضع نموذج لحركية التحلل الضوئي لكل من المحفزات المكونة من أكسيد الزنك النقي أو المنشط . بمقارنة هذه النماذج الحركية نستنتج أن أكسيد الزنك المنشط بأوكسيد الكوبالت هو الأكثر فاعلية في عملية التحلل الضوئي بالأشعة المرئية. ويمكن ارجاع هذه الزيادة في الفاعلية الضوئية وامتدادها باتجاه الطيف الأحمر, أو إلى موجات ضوئية أطول, إلى تواجد فجوات أوكسجين على السطح مما يساهم في إنتاج أكبر للفوتونات وتسريع عملية التحلل الضوئي. نتائج التحليل بأشعة سمح بتحديد التركيب البلوري للمحفزات وهو ما يطلق عليه " ورتوزيت"

DEDICACES

Je dédie ce travail à;

*Mon défunts père **Mr. AIT BEN HAMMOU Mohand Ouamer** et ma chère mère **Mm. HAMOURI Fadila**, qui ont été d'un amour et d'une générosité inouïe à mon égard. Je les remercie pour les opportunités qu'ils m'ont données pour avancer personnellement et professionnellement. Je rends grâce pour la chance que j'ai eu de les avoir eus comme parents.*

*Ma chère femme **MERAZI Zahida**, à qui les mots ne suffissent pas pour la remercie, alors j'ai préféré ne rien dire.*

Tous les membres de ma famille, mes Professeurs, mes collègues, mes amis, tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENT

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Génie Chimie Faculté de Technologie Département de Génie des Procédés dirigé par Monsieur le professeur KHALAF Hussein.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour réaliser ce modeste travail.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mon encadreur le Pr. KHALAF Hussein. Sans lui ce travail n'existerait tout simplement pas. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et pour m'avoir permis de mener avec succès ce travail de thèse. Ses qualités humaines et ses compétences scientifiques, son encouragement, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant exceptionnel. Je le remercie aussi pour l'autonomie qu'il m'a accordé tout en restant disponible, me permettant ainsi de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je saisis cette occasion pour remercier vivement Monsieur BOUCHRIT Ahmed, maître conférence B à l'université de BLIDA 1, pour son aide à corriger ce mémoire et améliorer sa.

Je tiens à remercier profondément madame Mm. ZERMANE, maître de conférences A à l'université de Blida, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury qui ont accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Merci du fond du cœur aux personnels de la Faculté des sciences (dep.13) laboratoires chimie physique moléculaires et macromoléculaires pour leurs aides à la réalisation des analyses de DRX, Et aussi à Mm. YADADEN du centre de recherche nucléaire d'Alger à la réalisation des analyses de DRS.

Je ne saurais terminer sans remercier vivement **Mme LAKHALI SAMIA**, ma collègue au laboratoire de génie chimie de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA pour son collaboration, et son aide. Ainsi que **HARRAR Fatiha** Technicienne de laboratoire au département de Génie des Procédés (lab.152)

A tous, et à ceux qui ont contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail et à qui j'ai oublié de citer, je vous envoie un grand MERCI.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE | |
| CHAPITRE I : LES COLORANTS SYNTHETIQUES, L'INDUSTRIE TEXTILE ET LA POLLUTION DES EAUX | |
| I.1. INTRODUCTION | 6 |
| I.2. NATURE DES COLORANTS | 7 |
| I.2.1. Les colorants naturel | 7 |
| I.2.2. Les colorants synthétiques | 7 |
| I.2.2.1. Généralité | 7 |
| I.2.2.2. Structure des colorants | 7 |
| I.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS | 8 |
| I.3.1. Les colorants utilisés dans le textile | 8 |
| I.3.1.1. Classification chimique | 8 |
| I.3.1.2. Classification tinctoriale | 9 |
| I.3.2. Les colorants utilisés dans l'alimentation | 9 |
| I.4. IMPACTS DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE | 9 |
| I.4.1. Bioaccumulation | 9 |
| I.4.2. Toxicité des colorants | 10 |
| I.5. PROCÉDÉS CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES COLORANTS | 11 |
| I.5.1. Méthodes physiques | 12 |
| I.5.2. Méthodes chimiques | 13 |
| I.5.3. Méthodes biologiques | 13 |

| | |
|--|----|
| CONCLUSION | 13 |
| CHAPITRE II : LES PROCEDES D'OXYDATIONS AVANCEES, LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE ET LES SEMI-CONDUCTEURS | |
| II.1. LES PROCEDES D'OXYDATIONS AVANCEES | 15 |
| II.1.1. INTRODUCTION | 15 |
| II.1.2 radicaux hydroxyles | 16 |
| II.1.2.1 Description et caractéristiques de OH° | 16 |
| II.1.2.2. Réactivité des radicaux hydroxyles | 18 |
| II.1.3.PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'OXYDATIONS AVANCEES | 17 |
| II.1.3.1. Procédé Fenton. | 17 |
| II.1.3.2. Procédé Photo Fenton | 18 |
| II.1.3.3. Procédé UV / Fe^{3+} – Oxalate / H_2O_2 | 18 |
| II.1.3.4. Procédé H_2O_2 / UV | 18 |
| II.1.3.5. Procédé d'ozonation | 18 |
| II.1.3.6. Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3 | 19 |
| II.1.3.7. Photolyse de l'ozone O_3 / UV | 19 |
| II-2. PHOTOCATALYSE HETEROGENE ZnO/UV | 19 |
| II.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène | 20 |
| II.2.2. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène | 22 |
| II.2.3. Avantages et inconvénient de la photocatalyse hétérogène | 22 |
| II.2.4. Application de la photocatalyse hétérogène | 22 |
| II.2.5. Les semi-conducteurs | 22 |
| II.2.5.1. dopage de semi-conducteurs | 23 |
| II.2.5.1.1. dopage de type n | 23 |

| | |
|---|----|
| II.2.5.1.2. dopage de type p | 23 |
| II.3. LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU SEMI-CONDUCTEUR ZNO | 24 |
| II.3.1. semi-conducteur actif en photocatalyse | 24 |
| II.3.2. Propriétés cristallographiques du ZnO | 25 |
| II.3.2.1. La phase Würtzite du ZnO | 25 |
| II.3.3. Propriétés optiques et électronique de ZnO Nanostructure | 27 |
| II.3.3.1. Propriétés électroniques | 27 |
| II.3.3.2. Propriétés optiques | 27 |
| CONCLUSION | 27 |
| PARTIE EXPERIMENTALE | |
| <u>CHAPITRE III.</u> TECHNIQUES DE PREPARATION, DE CARACTERISATION ET D'EVALUATION CATALYTIQUE | |
| III.1. PRODUITS ET REACTIFS CHIMIQUES UTILISES | 30 |
| III.2. APPAREILLAGES | 30 |
| III.3. SYNTHESE DE CATALYSEUR | 30 |
| III.3.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc | 31 |
| III.3.2. Dopage des nanoparticules d'oxyde de zinc par cobalt (Co-ZnO) | 31 |
| III.4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS (ZNO ET CO-ZNO) | 35 |
| III.4.1. Spectroscopie UV visible en réflexion diffuse | 35 |
| III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX). | 36 |
| III.5. EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE | 37 |
| III.5.1. Photo-réacteur et sources d'irradiation | 38 |
| III.5.2. Polluant modèle. | 39 |
| III.5.3. Méthodes d'analyse/ Méthodes de quantification | 40 |

| | |
|--|----|
| III.5.3.1. Détermination de la courbe d'étalonnage | 41 |
| III.5.4. Mise en œuvre des réactions photo-catalytiques | 42 |
| III.5.4.1. Test de photolyse sur Rhodamine 6G | 42 |
| III.5.4.2. Teste d'adsorption sur Rhodamine 6G | 42 |
| III.5.4.3. Test de photocatalyse | 42 |
| III.5.5. Effet du pH | 43 |
| III.5.6. Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique | 43 |
| <u>CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS</u> | |
| IV.1. TEST PRELIMINAIRE | 46 |
| IV.1.1. Courbe d'étalonnage | 47 |
| IV.1.2. Test de photolyse | 48 |
| IV.1.3. Test d'adsorption | 49 |
| IV.1.4. Activité photocatalytique | 53 |
| IV.1.4.1. L'activité photocatalytique de ZnO | 53 |
| IV.1.4.2. L'activité photocatalytique de Co-ZnO | 57 |
| IV.2. CARACTERISATION | 65 |
| IV.2.1. Analyse DRX | 65 |
| IV.2.2. Analyse réflectance-diffuse | 68 |
| CONCLUSION | 69 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones. | 8 |
| Figure 1.2 : Processus de bioaccumulation. | 10 |
| Figure 2.1 : Différents procédés d'oxydations avancées. | 16 |
| Figure 2.2 : Schéma réactionnel simplifié du système photo-Fenton. | 18 |
| Figure 2.3 : Schéma de mécanisme photocatalyse d'un semi-conducteur. | 20 |
| Figure 2.4 : Semi-conducteur a : de type n et b : de type p. | 23 |
| Figure 2.5 : Différentes structures de l'oxyde de zinc : a) structure <i>rocksalt</i> , b) structure zinc blende et c) structure wurtzite. | 27 |
| Figure 2.6 : Structure hexagonale compact de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO. | 26 |
| Figure 3.1 : Description schématique du protocole de synthèse des nano particules de ZnO. | 33 |
| Figure 3.2 : Description schématique du protocole de synthèse des nano particules de Co-ZnO. | 34 |
| Figure 3.3 : Montage photo-reacteur. | 38 |
| Figure 3.4 : UV-vis SHIMADZU UV-1800. | 41 |
| Figure 3.5 : Spectre UV-Visible de la rhodamine 6 G. | 41 |
| Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G pH Solution. | 45 |
| Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G pH = 3. | 47 |
| Figure 4.3 : Courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G pH = 9. | 47 |
| Figure 4.4 : Photolyse du colorant R6G. | 48 |

| | |
|--|----|
| Figure 4.5 : Adsorption du Rhodamine 6G concentration 20 mg/l en présence de ZnO concentration 1g/l, ZnO synthétisé par : (a) Méthode 1 / sol-gel ; (b) Méthode 2 / précipitation | 49 |
| Figure 4.6 : Adsorption du Rhodamine 6G C=20 mg/l en présence de Co-ZnO 1g/l dopé au Nitrate de cobalt : Méthode 1, sol-gel (a) calciné 400 °C ;(b) calciné 500 °C ; Méthode 2, précipitation (c) non calciné ;(d) calciné 400 °C | 50 |
| Figure 4.7 : Adsorption du Rhodamine 6G 20 mg/l en présence de Co-ZnO 1g/l dopé à l'acétate de cobalt Méthode 2 précipitation (a) calciné 400 °C ;(b) non calciné | 50 |
| Figure 4.8. Adsorption du Rhodamine 6G C=20 mg/l en présence de Co-ZnO 1 g/l, dopé au nitrate de cobalt méthode 1, précipitation : pH=3 (a) calciné 400 °C ;(b) calciné 500 °C ; pH=9 (c) calciné 400 °C ;(d) calciné 500 °C. | 51 |
| Figure 4.9 : Spectre d'absorption de la solution aqueuse du colorant Rhodamine 6G durant irradiation en présence des nanoparticules ZnO. (a) Méthode 1, (b) Méthode 2 | 54 |
| Figure 4.10 : Cinétique de dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO, (a) méthode 1 calciné 400°C; (b) méthode 2. | 56 |
| Figure 4.11 : Spectre d'absorption de la solution aqueuse du colorant Rhodamine 6G durant irradiation en présence des nanoparticules Co-ZnO. (a) méthode1 calcination 400°C, (b) méthode 1 calcination 500°C. | 57 |
| Figure 4.12 : Cinétique de dégradation R6G sous irradiation en présence de Co-ZnO, (a) méthode 1 calciné 400°C; (b) méthode 1 calciné 500°C. | 58 |
| Figure 4.13 : Cinétique de dégradation R6G pH=9 en présence de Co-ZnO, (a) méthode 1 calciné 400°C; (b) méthode 1 calciné 500°C. | 59 |
| Figure 4.14 : Cinétique de dégradation R6G pH=3 en présence de Co-ZnO, (a) méthode 1 calciné 400°C; (b) méthode 1 calciné 500°C. | 60 |
| Figure 4.15 : Cinétique de dégradation R6G sous irradiation en présence de Co-ZnO, méthode 2 (a) calciné 400°C; (b) calciné 500°C ; (c) son calcination.. | 61 |
| Figure 4.16 : Spectre d'absorption de la solution aqueuse du colorant Rhodamine 6G durant irradiation en présence des nanoparticules Co-ZnO dopé par Acétate de cobalt synthétisé par la méthode 2 calciné 500°C. | 62 |
| Figure 4.17 : Cinétique de dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO dopé à l'acétate de cobalt, méthode 2 (a) non calciné, (b) calciné 400°C ; (c) calciné 500°C. | 63 |
| Figure 4.18 : spectres de diffraction X des nanoparticules de ZnO et ZnO dopé au 2% cobalt (Acétate de Cobalt) synthétisé par précipitation (méthode 2). | 65 |
| Figure 4.19 : Spectres Réflexion-diffuse de ZnO et ZnO dopé à 2% Co. | 66 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante. | 8 |
| Tableau 1.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels. | 11 |
| Tableau 1.3 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques. | 12 |
| Tableau 2-1 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux. | 16 |
| Tableau 2.2 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux OH [°] . | 17 |
| Tableau 2.3 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO | 26 |
| Tableau 3.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés. | 30 |
| Tableau 3.2 : Caractéristiques physico-chimiques du R6G. | 39 |
| Tableau 4.1 : Rendement de l'adsorption des deux catalyseurs ZnO, méthode 1 et 2. | 52 |
| Tableau 4.2 : Constante de vitesse de dégradation Photocatalytique et de l'efficacité photonique des échantillons. | 64 |
| Tableau 4.3 : Paramètres DRX (JCPDS Card No. 80-0075). | 67 |
| Tableau 4.4 : 2% Co/Zn, paramètres de maille, volume, ratio de volume, la bande gap. | 67 |

« Le commencement de toutes les sciences,
c'est l'étonnement de ce que les choses sont
ce qu'elles sont »

Aristote (-384/-322), La Métaphysique

« Ce n'est pas dans la science qu'est le
bonheur, mais dans l'acquisition de la
science. »

Edgar Poe (1809/1849), Le pouvoir des mots.

INTRODUCTION GENERALE

On a toujours estimé que l'eau est la ressource la plus abondante sur terre puisque 75% du globe terrestre est recouverte par ce précieux liquide qui fait l'originalité de notre planète, il est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Mais cette fausse impression d'abondance, nous a conduits à une utilisation abusive de cette ressource. Or, seulement 1 % des réserves d'eau est constitué d'eau douce (eaux de surface : 0,1 %, eaux souterraines : 0,9 %) directement utilisable par l'Homme. Sachant que les réserves aquatiques terrestres sont estimées à environ 14.10^{17} m^3 , dont 97,2 % sont contenues dans les mers et les océans. Tandis que la terre en contient environ 39.10^{15} m^3 répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère.

Le progrès de l'activité agro-industrielle, accompagné d'un boom démographique sans précédent, ont fortement fait augmenter au cours des cinquante dernières années les besoins en eau douce, dont 32% constituent les besoins nécessaires pour l'industrie. En effet, cette dernière génère une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre [1].

Parmi les activités humaines les plus polluantes on trouve l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau et qui génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Ces derniers sont de plus en plus de synthèse. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [2]. Parmi les colorants synthétiques on trouve les colorants azoïques les plus largement utilisés (60 à 70%).

Face à cette catastrophe, qui touche l'être humain et son environnement, la communauté scientifique, a pris conscience de la gravité de la situation, poussant les gouvernants politiques à mettre en place progressivement une réglementation de plus en plus stricte, en matière de rejets de polluants. La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tout le monde est concerné par la sauvegarde de cette ressource, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent.

Le traitement de ces eaux reste un défi majeur pour les scientifiques puisque les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase [3]. D'où la nécessité de développer des procédés de traitement efficaces, économiques, portables et de taille adaptable aux diverses applications.

Au cours de ces dernières décennies d'autres procédés de traitements ont émergé, parmi lesquels le procédé d'oxydation avancée (POA). Ils sont fondées sur le même principe de base, produire des radicaux hydroxyles OH° très oxydantes, hautement actives capables de réagir rapidement sur la plupart des composés organiques. Elles peuvent être subdivisées en trois groupes : Oxydation chimique en phase homogène, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$; Photo-catalytiques en phase homogène, ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{F}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; Photo-catalytiques en phase hétérogène, Catalyseur /UV.

La Photocatalyse hétérogène a émergé depuis quelques années sans que son application industrielle soit très importante [4], Elle a bénéficié des récentes avancées technologiques dues à un effort de recherche qui lui ont permis de se développer. Dans ces réactions, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photo-catalyseurs » [3].

D'après Plusieurs études, il apparaît que l'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semi-conducteurs les plus étudiés dans les applications en photocatalyse. Le ZnO a fait l'objet d'intérêt dès les années 70. Ce matériau a des propriétés fondamentales attractives, tel que, une large bande de gap, non toxique et son faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source [3].

ZnO est un semi-conducteur ayant un gap de (3,3 eV), une énergie de liaison d'excitation élevée (60 MeV), une conductivité de type n, abondant dans la nature et dans l'environnement. Ces caractéristiques rendent cette matière intéressante pour de nombreuses applications, telles que des cellules solaires, des revêtements optiques, des catalyseurs à base de photo [6]. ZnO peut absorber la lumière UV de longueur d'onde égale ou inférieure à 385 nm. Cependant, pour une meilleure efficacité photocatalytique il est souhaitable que les catalyseurs photographiques tels que ZnO doivent absorber non seulement les UV mais aussi de la lumière visible en raison du fait que la lumière visible représente 45% de l'énergie du rayonnement solaire tandis que la lumière UV moins de 10%. Afin d'absorber la lumière visible, l'écart de la bande de ZnO doit être rétrécie ou

divisée en plusieurs sous-espaces, qui peuvent être obtenus en mettant en œuvre des ions de métaux de transition, ou par dopage [6]. Parmi eux le Cobalt (Co) est le préféré parce que le rayon ionique du cobalt (0.58\AA) s'accorde avec le zinc (0.60\AA) et, aussi, parce qu'il a pour résultat le décalage vers le rouge, dans le spectre d'absorption de ZnO. La variété des structures nanométriques d'oxyde de zinc signifie que ZnO peut être classé parmi les nouveaux matériaux avec des applications potentielles dans de nombreux domaines de la nanotechnologie.

Dans la présente étude, on va procéder avec deux méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO, la méthode sol-gel et la précipitation ainsi que le dopage de ce dernier par le cobalt, l'effet du dopage de cobalt sur la photo catalytique a été étudié.

On a montré que la performance photocatalytique des échantillons qui a été évaluée en fonction de la cinétique de dégradation du colorant Rhodamine 6G dans la lumière visible en présence de Co-ZnO(WZ) est plus avancée en comparaison avec ZnO(WZ). La comparaison de la cinétique indique effectivement l'existence d'une corrélation entre la photoactivité et la synergie de la phase wurtzite en plus de la présence accrue des lacunes d'oxygènes et le dopage active le décalage vers le rouge.

La première partie comporte deux chapitres, elle est consacrée à une synthèse bibliographique. Dans le **premier chapitre** on présentera brièvement les colorants de synthèse, leur impact sur l'environnement et les techniques classiques de dépollution. Dans le **deuxième chapitre** on parlera des POA existantes, puis on détaillera les POA, on l'occurrence la photocatalyse. Enfin une bref définition des semi-conducteurs et on termine par l'oxyde de zinc le catalyseur utilisé dans cette étude.

La deuxième partie est consacrée aux techniques expérimentales et aux résultats et discussions. Elle se compose de deux chapitres. Dans le **troisième chapitre** en présente une description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, les catalyseurs et réacteurs photo-catalytiques utilisés y seront présentés.

Le quatrième chapitre détaillera l'étude de l'adsorption et les résultats des tests de dégradation de la Rhodamine 6G par différents médias photo-catalytiques dans un réacteur de laboratoire. Les résultats d'étude cinétique obtenus en faisant varier plusieurs paramètres (procédé de synthèse, température de calcination, pH de la solution) seront présentés et discutés.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I.
LES COLORANTS SYNTHETIQUES,
L'INDUSTRIE TEXTILE ET LA
POLLUTION DES EAUX.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants appartenant au domaine du textile et l'alimentation. Nous exposerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

I.1. INTRODUCTION

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales. Et depuis Nous vivons dans un monde où tout est coloré. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie moderne.

Nous sommes loin d'imaginer que les vêtements que nous portons et qui sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures, entraîne une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour l'homme. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et de la coloration des tissus [7]. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [8].

Ce constat nous a amenés à orienter cette étude, sur les colorants : leur définition, leur classification, leurs propriétés chimiques et leur(s) toxicité(s); sur les méthodes de traitement classique des rejets des colorants et notamment sur les nouvelles méthodes de traitement en l'occurrence les POA tel que la photocatalyse.

I.2. NATURE DES COLORANTS

Ce sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques. Dans certaines conditions, ils possèdent la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible par l'œil humain (de 400nm à 700nm). On a deux types de colorant, en l'occurrence les colorants naturels et synthétiques.

I.2.1. Les colorants naturels

Des colorants naturels, d'origine végétale, minérale ou animale, étaient connus depuis l'Antiquité pour teindre les textiles. On connaissait par exemple l'indigo ou le pastel, teignant en bleu. Mais reste toujours que le nombre de colorant naturel n'a jamais excédé quelques dizaines. De nos jours, l'importance économique des colorants naturels a beaucoup diminué, ils sont rarement utilisés dans l'industrie textile, du papier, du cuir mais restent très utilisés dans les produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques [9].

I.2.2. Les colorants synthétiques

I.2.2.1. Généralité

Le premier colorant de synthèse la mauvéine fut découverte par un jeune chimiste anglais William Henry Perkin en 1856 alors qu'il tentait de synthétiser la quinine ($C_{20}H_{24}O_2N_2$) pour combattre le paludisme par oxydation de l'allyl-toluidine ($C_{10}H_{13}N$) par le bichromate de potassium. Evidemment l'expérience fut un échec, et obtint la première matière colorante synthétique un précipité rouge-brun, qu'il appela mauvéine ou pourpre d'aniline. Perkin a breveté son invention et installa une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. Cette découverte a bouleversé les traditions séculaires en matière de teinture, encouragea les chercheurs à préparer de nouveaux colorants.

La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à plus de 800 000 t/an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % [8].

Aujourd'hui, ce n'est plus une douzaine de colorants naturels qui sont utilisés mais plusieurs milliers (environ 8000) pour la plupart synthétiques, répertoriés dans le Color Index [3] sous 40000 dénominations commerciales [1].

I.2.2.2. Structure des colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la

lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie.

Certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène (**Figure 1.1**). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le (**Tableau 1-1**)). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [8].

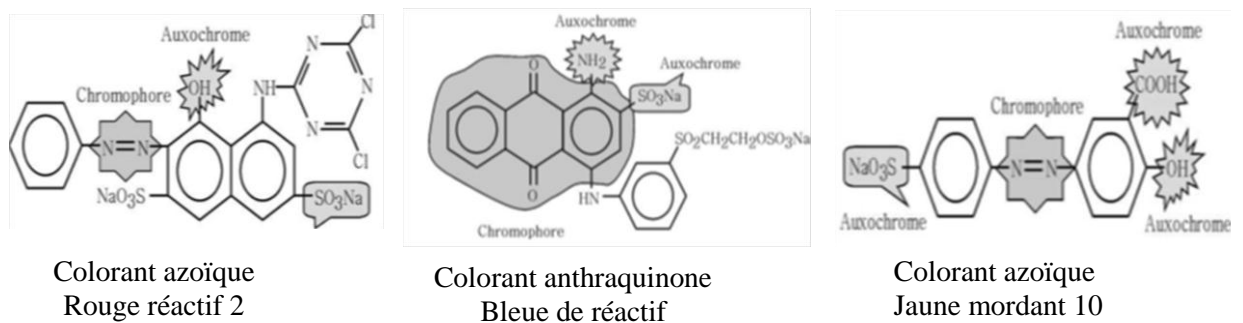


Figure 1.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons |
|---|---|
| Azo (-N=N-) | Amino (-NH ₂) |
| Nitroso (-N=O) | Méthylamino (-NHCH ₃) |
| Carbonyle (>C=O) | Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂) |
| Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=) | Hydroxyle (-OH) |
| Nitro (-NO ₂) | Alkoxy (-OR) |
| Thiocarbonyle (>C=S) | |

I.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique ou selon le domaine d'application.

I.3.1. Les colorants utilisés dans le textile

I.3.1.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore : [10]

- * Les colorants azoïques qui représentent plus de 50 % de la production mondiale.
- * Les colorants anthraquinoniques sont, les plus importants après les colorants azoïques.
- * Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent.
- * Les colorants Xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine.
- * les phthalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.

I.3.1.2. Classification tinctoriale

Sachant que la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dont les renseignements suivants sont importants : la solubilité du colorant, l'affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes, dont on donne quelques exemples : [8]

- Les colorants acides ou anioniques : Très solubles dans l'eau grâce
- Les colorants basiques ou cationiques : reconnus pour leurs nuances brillantes.
- Les colorants de cuve réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation.
- Les colorants dispersés sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée.
- Les colorants au soufre employés sur le coton pour produire des teintes foncées.

I.3.2. Les colorants utilisés dans l'alimentation

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer.

I.4. IMPACTS DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE

Pourquoi faut-il traiter les effluents textiles ?

Même à de très faibles concentrations (<1 mg/l), on a des colorants qui sont visibles dans l'eau, ce qui contribue aux problèmes de pollution liés aux eaux usées contenant des colorants résiduels [11]. Leur rejet dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique ce qui présente un danger sérieux de bioaccumulation qui peut atteindre l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.4.1. Bioaccumulation

Les produits toxiques sont éliminés par les eaux, et pour une bonne partie, d'entre eux, se retrouve dans la mère, les substances toxiques non biodégradables s'accumulent et

la concentration de la substance devient de plus en plus forte en les niveaux trophiques supérieurs (monté de la chaîne alimentaire). Ainsi l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales (Figure 1-2). [12]

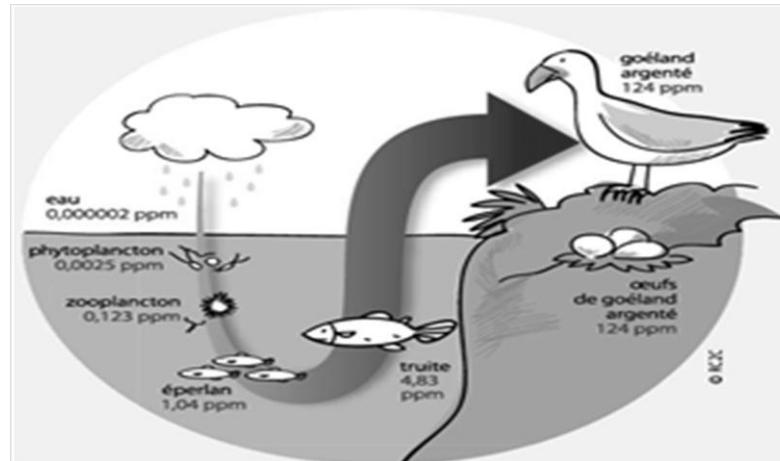


Figure 1.2 : Processus de bioaccumulation.

I.4.2. Toxicité des colorants

L'industrie textile est un segment très important pour l'économie mondiale, avec une croissance considérable au cours des dernières années. En conséquence, on observe une augmentation de la contamination environnementale due à la grande quantité de colorants impliqués dans le processus textile qui sont rejetés dans les effluents liquides. Environ 10-15% des colorants sont libérés dans l'environnement [13]. Ce qui représente un facteur de risque très sérieux pour l'environnement et la santé public.

Les colorants azoïques sont la principale classe chimique des colorants avec la plus grande variété de couleurs, ils sont largement utilisés (60 à 70 %) par l'industrie. Ces colorants sont caractérisés par une ou plusieurs liaisons azoïques ($R_1-N = N-R_2$), et par des structures aromatiques [14]. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues muta-géniques et cancérigènes [1].

Des recherches ont été menées sur des mammifères (les rats) montre que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL_{50} (létal doses) « dose létale à 50 % », ou « dose létale médiane » [1], ce qui nous laisse dire que la mortalité humaine due à la toxicité aiguë des colorants est probablement très basse. Mais reste qu'il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants.

En Algérie il y a des lois strictes qui fixent des normes pour contrôler et limiter les rejets d'effluents liquides industriels. **Le Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.** Section 3 Annexe 1 « valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels » cas de l'industrie textile n°6 (tableau I-2).

Tableau 1.2: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels.

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|----------------------|-------|-----------------|---|
| Température | °C | 30 | 35 |
| pH | - | 6,5-8,5 | 6-9 |
| DBO ₅ | mg/l | 150 | 200 |
| DCO | " | 250 | 300 |
| Matière décantable | " | 0,4 | 0,5 |
| Matière non dissoute | " | 30 | 40 |
| Oxydabilité | " | 100 | 120 |
| Permanganate | " | 20 | 25 |

pH : Potentiel d'hydrogène

DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours

DCO : Demande chimique en oxygène

Et pour terminer, vue les risques qu'on vient de citer ci-dessus, il est clair que les colorants, et en particulier les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Et pour cela, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale pour un écosystème sain.

I.5. PROCÉDÉS CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX CONTENANT DES COLORANTS

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

Les étapes du procédé de teinture demandent une grande consommation d'eau et des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues qui est dû en grande partie au degré de fixation des différents colorants aux fibres de textile (**Tableau 1.3**) [8]. Ces rejets organiques sont toxiques et par conséquent le traitement des eaux polluées est devenu une priorité.

L'élimination des différents polluants des rejets textiles compte tenu de leur hétérogénéité de composition nous oblige à passer par deux étapes. Dans la première on élimine la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles, d'après [15] se divisent en trois types : physiques, chimiques et biologiques [8]. Les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants. Nous prendrons soin d'évoquer à la fois leurs avantages et leurs inconvénients vis-à-vis du traitement des colorants.

Tableau 1.3 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques [8].

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

I.5.1. Méthodes physiques

- Filtration sur membrane ; consiste à faire passer l'effluent à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores. Leurs inconvénients et le coût et la limite dans leurs applications.
- Adsorption sur charbon actif (ou un autre adsorbant) ; on utilise des matériaux adsorbants, mais reste très limitée vue qu'elle n'est efficace que sur certaines catégories de colorant [8].
- Méthode physico-chimique de coagulation – floculation ; est basée sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes. Elle est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile, mais reste inefficaces contre les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques.

I.5.2. Méthodes chimiques

On fait appel aux techniques d'oxydations chimiques pour le traitement des composés organiques dangereux, en prétraitement avant les procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et enfin en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [8].

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

I.5.3. Méthodes biologiques.

Cette méthode est basée sur la biotransformation microbienne des colorants. Des recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Elle est adaptée à un grand nombre de polluants organiques et favorable pour les eaux usées présentant un rapport $\text{DCO/DBO}_5 > 0,5$ (degré de dégradation biochimique) mais elle s'avère inefficace pour la plupart des colorants azoïques qui sont très stables et non biodégradables et aussi pour le traitement des effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, son compter des quantités importantes des boues biologiques générées par cette méthode, qu'il faut traiter [16,17].

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

Conclusion

Les colorants de synthèse sont de plus en plus utilisés dans les industries en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Les traitements physico-chimiques traditionnels (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour la dépollution des effluents industriels, bien qu'elles soient rapides, ces méthodes s'avèrent généralement peu efficaces en regard des normes exigées sur les rejets. Pour cette raison on fait appel aux procédés d'oxydations avancées (POA) qui restent les plus efficaces et qui sont fréquemment utilisés. Le POA est fondé sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive. Ce procédé sera étudié dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II.

LES PROCEDES D'OXYDATIONS AVANCEES, LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE ET LES SEMI- CONDUCTEURS

Ce chapitre va nous permettre de connaître la technique de dépollution des eaux usées de l'affluent textile la mieux adaptée qui est la POA, ainsi que les semi-conducteurs à caractère photo catalytiques, et on va terminer par la photocatalyse.

II.1. LES PROCÉDES D'OXYDATIONS AVANCEES

II.1.1. INTRODUCTION

Dans certains cas, l'oxydation classique reste insuffisante, soit pour des raisons de rapidité (cinétique lente), soit parce que certains polluants sont réfractaires, ou encore parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Dans ces cas, on fait appel aux POA [2], qui sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Le but est la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques.

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

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

D'autres procédés ont émergé ces dernières années et peuvent être classés parmi les POA, comme la sonolyse ou la radiolyse.

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

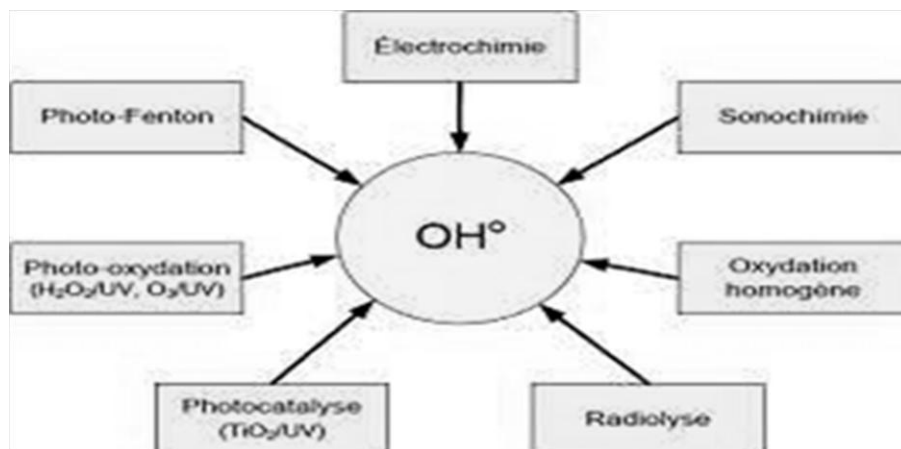


Figure 2.1 : Différents procédés d'oxydations avancées

II.1.2 radicaux hydroxyles

II.1.2.1 Description et caractéristiques de OH°

Le radical hydroxyle est parmi les espèces chimiques présentant un haut potentiel d'oxydation, il se compose d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe et il se trouve sous forme de OH° à pH acide et neutre. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [8].

Le couple redox $OH^\circ, H^+/H_2O$ est classé juste derrière l'ion fluorure F (3.06 EV) en termes de potentiel d'oxydation. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [20], son potentiel normal d'oxydo-réduction est de 2,81 V. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm [18]. Ils sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux **Tableau 2.1.**

Tableau 2-1 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydo-réduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine de traitement des eaux [8].

| Couple redox | Réactions | Potentiel, (V/ENH), 25°C | Références |
|-------------------------|---|--------------------------|-----------------|
| Cl_2/Cl^- | $Cl_2(g) + 2e \rightarrow 2Cl^-$ | 1.36 | DORÉ (1989) |
| Br_2/Br^- | $Br_2(l) + 2e \rightarrow 2Br^-$ | 1.06 | DORÉ (1989) |
| I_2/I^- | $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$ | 0.53 | DORÉ (1989) |
| OH°/H_2O | $OH^\circ + H^+ + e \rightarrow H_2O$ | 2.81 | SCHALLER (1996) |
| O_3/O_2 | $O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$ | 2.07 | GUIVARCH (2004) |
| H_2O_2/H_2O | $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$ | 1.77 | DORÉ (1989) |
| MnO_4^-/Mn^{2+} | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1.51 | DORÉ (1989) |
| $HClO/Cl^-$ | $HClO + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$ | 1.49 | DORÉ (1989) |
| ClO_2/ClO_2^- | $ClO_2 + e \rightarrow ClO_2^-$ | 0.95 | DORÉ (1989) |
| $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ | $S_2O_8 + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$ | 2.05 | DORÉ (1989) |

II.1.2.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte de processus radicalaires initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation de radicaux organiques R^\bullet . Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation en CO_2 [2]. Ils réagissent sur les composés organiques et minéraux selon trois modes de réaction. Les équations (2.1), (2.2) et (2.3) décrivent l'arrachement, d'addition et de transfert, le RH est polluants dissous :

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



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



-Par transfert d'électrons (oxydoréduction):



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions **Tableau 2.2** [1] :

Tableau 2.2: Les principales réactions d'oxydations des composés organiques par les radicaux OH^\bullet [1].

| Réactions |
|---|
| <u>Initiation:</u> $RH + OH^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$ |
| <u>Propagation:</u> $R^\bullet + R'H \rightarrow RH + R'^\bullet$ $R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$ |
| <u>Terminaison:</u> $R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R - R$ $R^\bullet + OH^\bullet \rightarrow R - OH$ $OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O$ |

II.1.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'OXYDATIONS AVANCEES

II.1.3.1. Procédé Fenton.

La réaction de Fenton constitue la source de production des radicaux hydroxyles par voie chimique. L'oxydation du fer(II) par le H_2O_2 conduit à la formation des radicaux OH^\bullet :



Parmi les inconvénients, le contrôle du pH et génération de boues ferrugineuses [19].

II.1.3.2. Procédé Photo Fenton (Photocatalyse homogène)

La réaction de base est toujours la même réaction (2.4), mais l'emploi du système UV/ H_2O_2/Fe^{+3} ($\lambda > 300$ nm) permet d'augmenter l'efficacité et la vitesse de photodégradation des polluants. La **Figure 2.2** illustre le schéma réactionnel du système photo-Fenton. De ce qui est des inconvénients sont les mêmes que le Fenton.

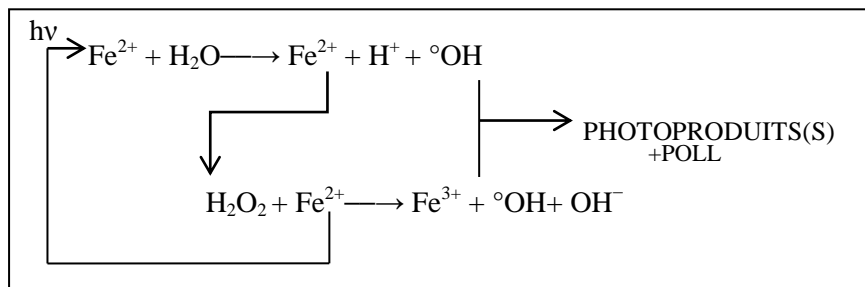
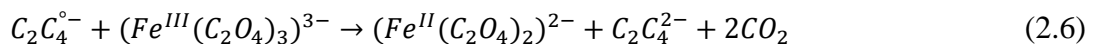
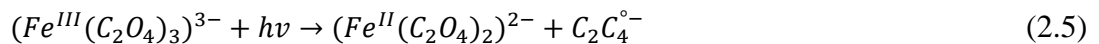


Figure 2.2 : Schéma réactionnel simplifié du système photo-Fenton

II.1.3.3. Procédé UV / Fe^{3+} – Oxalate / H_2O_2

C'est une amélioration récente du procédé photo Fenton qui est plus efficace que le Photo Fenton traditionnel. Il est fondé sur la série de réactions suivantes : [19]



II.1.3.4. Procédé H_2O_2 / UV

Consiste à introduit dans l'effluent à traiter le peroxyde d'hydrogène le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'ondes choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC (≈ 254 nm) ou de l'UVA (≈ 365 nm)[19]. La formation de radicaux hydroxyles, lesquels réagissent ensuite avec les polluants organiques (**Réaction 2.8**) [2]. Son inconvénient, petit coefficient d'absorption molaire de H_2O_2 et dépendance au pH.



II.1.3.5. Procédé d'ozonation

C'est la conséquence de la désintégration de l'ozone dans l'eau, en radicaux OH° (radical hydroxyle), $O_2^{\circ-}$ (radical superoxyde), HO_2° (radical hydroperoxyde), etc.

Cependant, les radicaux OH° sont les plus intéressants pour l'oxydation des polluants. Sa concentration est dépendante du pH [19].

II.1.3.6. Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3

Le principe du procédé repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux libres. Il est plus efficace que l'ozonation seule. Les radicaux libres sont formés selon la réaction suivante [20] :



II.1.3.7. Photolyse de l'ozone O_3 / UV

Ce procédé est plus complexe que les précédents, il produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes [19]:



Ce type de couplage a pour la plupart été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COCV).

Les POA les plus employés ont un mécanisme de fonctionnement assez semblable, et elles partagent presque les mêmes inconvénients. Cependant de nombreux chercheurs travaillent pour mettre au point des POA alternatives, parmi lesquelles on trouve la photocatalyse hétérogène.

II-2. PHOTOCATALYSE HETEROGENE ZnO/UV

La photocatalyse hétérogène a émergé depuis quelques années sans que son application industrielle soit très importante [4] mais ces dix dernières années, la photocatalyse à bénéficié des récentes avancées technologiques dues à un effort de recherche qui lui ont permis de se développer à l'échelle industrielle avec des applications de plus en plus nombreuses. Elle apparaît comme l'une des plus simples méthodes POA, pour minéraliser des composés organiques, y compris les colorants [5]. Dans les réactions de photocatalyse hétérogène, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photo-catalyseurs ». [3]

D'après plusieurs études, il apparaît que l'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semi-conducteurs les plus étudiés dans les applications en photocatalyse. Le ZnO a

fait l'objet d'intérêt dès les années 70. Ce matériau a des propriétés fondamentales attractives, tel que, un large bande de gap, non toxique et son faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source [3].

II.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La Photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui consiste à éclairer un semi-conducteur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Cette configuration entraîne une réaction physico-chimique qui détruit la plupart des polluants non biodégradables présents dans l'eau en les transformant en CO_2 et H_2O [21]. Les réactions photo-catalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [22] ; (1) transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur, (2) adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur, (3) réaction sur la surface de la phase adsorbée, (4) désorption des produits, (5) éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur. C'est à l'étape 3 qu'on a la réaction photocatalytique, où à la surface d'un semi-conducteur excité par un rayonnement des réactifs sont adsorbés, cette réaction peut être décrite comme une réaction d'oxydo-réduction.

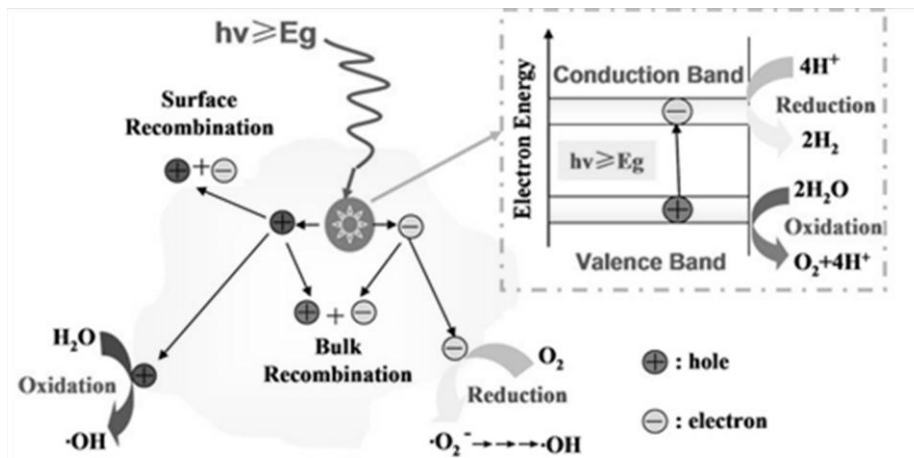
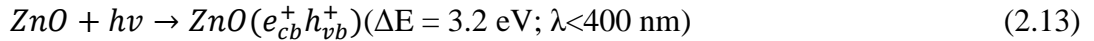


Figure 2.3 : Schéma de mécanisme Photocatalyse d'un semi-conducteur.

- Génération de pair électron trou

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

transfert inter-facial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur absorbé.



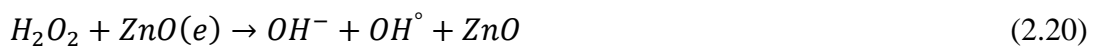
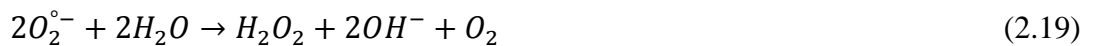
L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons et de manière similaire, l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Des réactions d'oxydo-réductions sont alors possibles [22].

- Réduction d'un accepteur d'électron

Les électrons doivent être rapidement capturés par un accepteur d'électrons, en générale l'oxygène moléculaire de l'air présent en large excès par rapport aux produits oxydables jouera le rôle d'accepteur d'électrons naturel. Il a été établi que la réaction d'un électron avec l'oxygène forme un radical ion superoxyde $O_2^{\circ-}$ (**Réaction 2.16**) ainsi que son acide conjugué OH_2° (radicalhydro-peroxyde) (**Réaction 2.19**) [22] :



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



- Oxydation d'un donneur d'électron

Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables de réagir avec un donneur d'électrons tel que le réactif RH adsorbé à la surface du catalyseur pour donner une espèce radicalaire très réactive R° , ils pourront réagir aussi avec l'eau adsorbée ; déjà présente dans le milieu ou produite pendant la réaction pour former des radicaux hydroxyles OH° selon les réactions suivantes [22] :





II.2.2. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux paramètres influençant la photocatalyse hétérogène sont : (1) la concentration en catalyseur, (2) la concentration initiale du polluant, (3) le pH, (4) le flux lumineux, (5) la structure cristalline, (6) la taille des particules, (7) l'oxygène dissous, (8) la température, (9) le débit.

II.2.3. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [23] :

- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.

Les inconvénients les plus importants sont [20] :

- Limitation par le transfert de masse;
- Nécessité de récupération du catalyseur après réaction;

II.2.4. Application de la photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse Hétérogène est arrivée à maturité. Elle se révèle à la fois comme science catalytique et comme domaine d'applications très varié on peut citer [24] :

- Le dépôt de ZnO sous différentes formes : couches minces, matériaux autonettoyants.
- La dégradabilité des substances toxiques en ultra-traces dans l'eau
- Le traitement de l'air (élimination des COV, des odeurs, des gaz toxiques)
- Le traitement de l'eau avec l'élimination des polluants.

L'utilisation de l'énergie solaire pour la potabilisation de l'eau.

II.2.5. Les semi-conducteurs

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

les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon) [25].

II.2.5.1. dopage de semi-conducteurs

II.2.5.1.1. dopage de type n

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

Le dopage de type n consiste à produire un excès d'électrons dans le matériau. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ces oxydes métalliques existent sous un seul état d'oxydation [26].

II.2.5.1.2. dopage de type p

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

Ces oxydes métalliques possèdent la forme d'état d'oxydation le plus bas (ex.Co²⁺), qui peut ensuite entrer dans l'état d'oxydation plus élevé (ex.Co³⁺) [26].

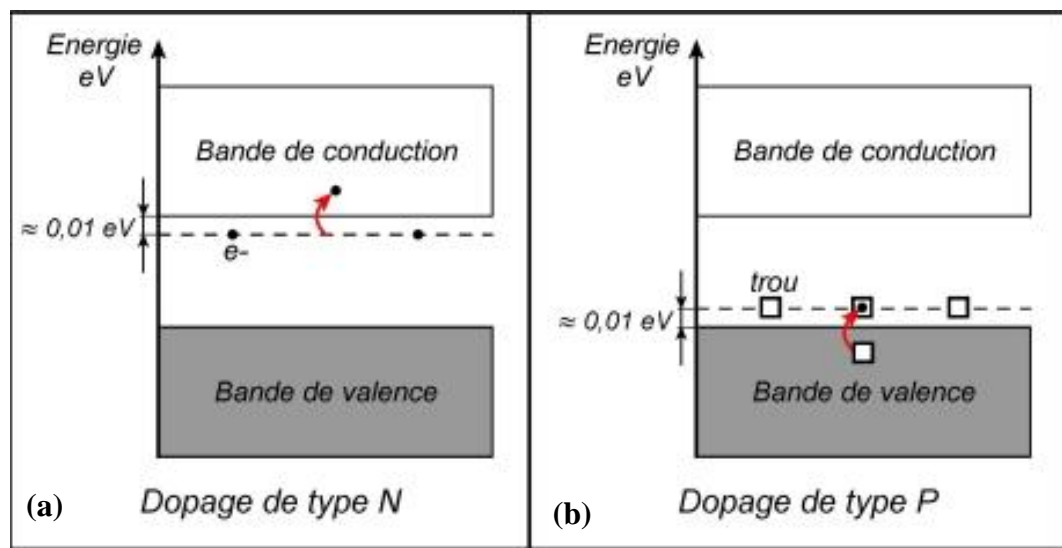


Figure 2.4 : Semi-conducteur a : de type n et b : de type p

II.3. LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU SEMI-CONDUCTEUR ZNO

L'oxyde de zinc, est un semi-conducteur avec des propriétés physico-chimiques uniques, telles que la stabilité chimique élevée, coefficient de couplage électrochimique haut, large gamme d'absorption du rayonnement et de haute photo-stabilité, est un matériau multifonctionnel. Dans la science des matériaux, l'oxyde de zinc est classé comme un semi-conducteur dans le groupe II-VI, dont la covalence est sur la frontière entre les semi-conducteurs ioniques et covalents. Une large bande d'énergie (bande gap) (3,37 eV), l'énergie de liaison d'excitation élevée (60 MeV), ainsi sa surface BET (50 m²/g) et de la stabilité thermique et mécanique à la température ambiante le rendant attrayant. Les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques de ZnO signifient qu'il peut être utilisé comme photocatalyseur pour la production d'hydrogène [27].

C'est un photocatalyseur très utilisé pour la photo-dégradation des polluants organiques, sous l'irradiation UV, et pour étendre son activité à la gamme visible (la lumière solaire), le dopage par un ensemble de métaux de transition. Parmi eux le Co est le préféré parce que le rayon ionique du cobalt (0.58Å) s'accorde avec le zinc (0.60Å) et, aussi, parce qu'il a pour résultat le décalage vers le rouge, dans le spectre d'absorption de ZnO. La variété des structures nanométriques d'oxyde de zinc signifie que ZnO peut être classé parmi les nouveaux matériaux avec des applications potentielles dans de nombreux domaines de la nanotechnologie [6].

L'oxyde de zinc se produit dans une très grande variété de structures et offre une large gamme de propriétés. La variété de méthodes pour la production de ZnO, telles que la précipitation dans une solution d'eau, le procédé sol-gel, permet d'obtenir des produits avec des particules qui diffèrent par la forme, la taille et la structure spatiale [27].

II.3.1. semi-conducteur actif en photocatalyse

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et le non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur. Les photo-catalyseurs les plus étudiés sont TiO₂, ZnO et CdS. Les ZnO pourraient être des photo-catalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-corrosion (**Réaction 2.25**). Cette réaction affaiblit l'activité photocatalytique.



Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique mais aussi son faible coût [28].

II.3.2. Propriétés cristallographiques du ZnO

Le ZnO est un matériau existant à l'état naturel, connu sous le nom de zincite. Il se présente sous forme de cristaux de couleurs variables. Lorsqu'il est synthétisé, l'oxyde de zinc est blanc. Il est connu sous trois formes cristallographiques ; deux structures cubiques (type zinc-blende, et type rocksalt), et une structure hexagonale (Wurtzite) [29].

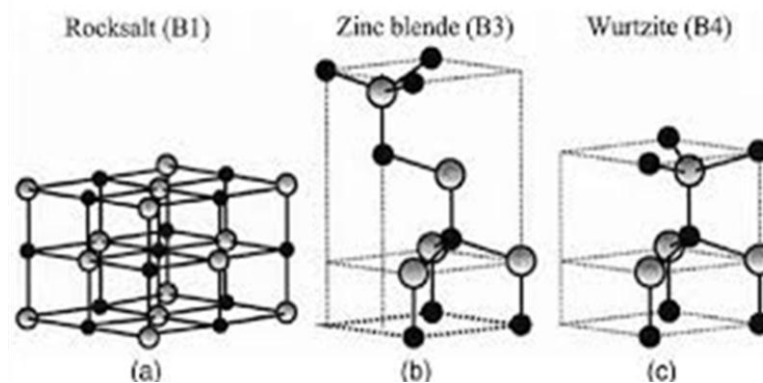


Figure 2.5: Différentes structures de l'oxyde de zinc : a) structure *rocksalt*, b) structure *zinc blende* et c) structure *wurtzite*.

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

II.3.2.1. La phase wurtzite du ZnO

La structure hexagonale (wurtzite) est la forme la plus stable thermodynamiquement. Elle est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (**Figure 2.5**). La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b. Les coordonnées du premier atome de la base sont $(0;0;0)$, et celles du deuxième atome sont $(2/3 ; 1/3 ; 1/2)$. Cela signifie que, selon l'axe c, les atomes s'empilent "tous les $\frac{1}{2} c$ ". La structure Wurtzite contient deux atomes de zinc par maille [29].

L'anisotropie structurale (structure non Centro-symétrique), de cette forme cristallographique confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Le long de l'axe c, le cristal de ZnO présente deux faces polaires distinctes, la face (0001) considérée comme la face oxygène et la face comportant les atomes de Zn (000-1). Ces deux faces sont bien connues chimiquement et structuralement. Le tableau (I.1) représente les caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc [29].

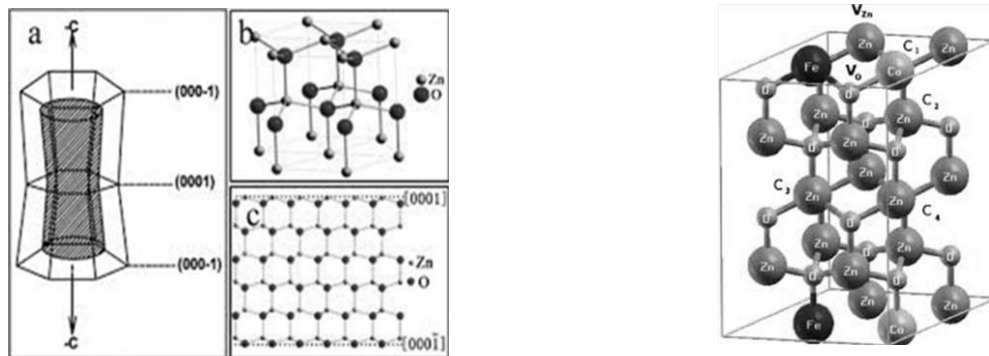


Figure 2.6 : Structure hexagonale compact de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO

Le volume de la maille élémentaire est de $47,58\text{\AA}^3$. On peut décrire la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC), l'un de Zn^{2+} et l'autre d' O^{2-} .

De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de $0,95\text{\AA}$ de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes, par exemple, des dopages par les ions Co^{2+} [30], Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [8]. Voir **Tableau 2.3**.

Tableau 2.3 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [30].

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

II.3.3. Propriétés optiques et électronique de ZnO Nanostructure

II.3.3.1. Propriétés électroniques

En général le ZnO est un semi-conducteur de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) [31]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau à gap direct. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnO peut être placé dans la gamme 3.2 à 3.3 eV.

II.3.3.2. Propriétés optiques

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proches infrarouges du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3$ eV), son l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385$ nm ($E_g = 3.3$ eV) [32].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'oxyde de zinc. Aussi nous avons exposé ses différentes propriétés. C'est un semi-conducteur piézoélectrique, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il possède une grande énergie de liaison de 60 MeV et un large gap direct (3,3 eV), Ce qui fait de lui un matériau très utilisé dans différents domaines.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE III.

TECHNIQUES DE PREPARATION, DE CARACTERISATION ET D'EVALUATION CATALYTIQUE

Les méthodes de synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisation seront abordées dans ce chapitre.

III.1. PRODUITS ET REACTIFS CHIMIQUES UTILISES

Les produits et réactifs chimiques utilisés durant cette étude sont regroupés dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés

| Nom du produit | Formule chimique | source |
|--|-----------------------------|---------------|
| Ethanol (96%) | C_2H_6O | SIGMA-ALDRICH |
| Hydroxyde de sodium (98%) | NaOH | Panreac |
| Acétate de Zinc di-hydraté (99%) | $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ | Prolabo |
| Nitrate de Cobalt hexa-hydraté (98-102%) | $(CoNO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Panreac |
| Acétate de Cobalt tétra-hydraté (99%) | $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ | Fluka |

III.2. APPAREILLAGES

- Centrifugeuse (**EPPENDORF 5804**).
- Etuve (**MEMMERT**).
- pH-mètre (**HANA HI 2210**).
- Photo-réacteur.
- Four a calcination (**NABERTHERM P330**)
- Spectrophotométrie UV-Visible (**SHIMADZU UV-1800**).
- Spectroscopie UV visible en réflexion diffuse
- Diffractomètre aux rayons X (Phenix TNX).

III.3. SYNTHÈSE DE CATALYSEUR

Les nanoparticules à base d'oxyde de zinc utilisées lors de cette étude ont été synthétisées par deux méthodes, la première est la méthode sol-gel facile et une seule étape est utilisée, concernant la deuxième méthode est la précipitation. Cette méthode est l'une des techniques les plus efficaces et la plus simple pour la synthèse pour obtenir une meilleure distribution des tailles des particules. Des nanoparticules de ZnO pures et ZnO dopées au Co ont été préparées par la cristallisation de ZnO et CoO d'une solution Zn^{2+} , Co^{2+} alcaline (OH^-) dans un milieu alcoolique (éthanol).

Le but est d'optimiser et de trouver la méthode la plus adéquate pour le dopage de ZnO par le cobalt et avoir un meilleur résultat photocatalytique dans la gamme visible.

III.3.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc

Pour préparer les nanoparticules de ZnO, les méthodes suivantes ont été suivies :

- Méthode I

Le produit chimique utilisé pour la synthèse de ZnO est l'acétate de zinc dihydraté $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, de pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH et de l'éthanol. Au départ, la solution de zinc, préparée par dissolution de 1,1 g d'acétate de zinc dans 20 ml d'éthanol, le tout est mis sous agitation constante à température ambiante. Le pH de la solution a été maintenu dans la plage alcaline par addition de 0,05 mole de NaOH. Après une agitation continue pendant 8 h la solution a été séchée à 80°C puis calcinée à 400°C [6].

- Méthode II

On prend 140 mmol de NaOH dans 100 ml d'éthanol sous agitation magnétique, tout en chauffant à 50°C pendant 2 h. dans un autre bécher on met 22,5mmol d'acétate de zinc dihydraté $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, dans 100 ml d'éthanol. La solution de NaOH a été ajoutée à la solution contenant l'acétate de zinc sous agitation constante tout en chauffant à 50°C pendant 2 h. La solution ainsi obtenue est laissée refroidir à la température ambiante et vieillir pendant 48h. Le précipité ainsi, formé a été séparé par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis à l'éthanol. Ensuite, on a laissé sécher à 120°C pour obtenir la poudre nanocristalline de ZnO [37].

III.3.2. Dopage des nanoparticules d'oxyde de zinc par cobalt (Co-ZnO)

Dans cette synthèse on va doper l'oxyde de zinc par le cobalt. Pour la première méthode on a utilisé le nitrate de cobalt pour le dopage et pour la deuxième méthode on a utilisé l'acétate de cobalt.

- Méthode 1

Dopage au nitrate de cobalt hexahydraté $(CoNO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Pour la synthèse de ZnO dopé au Co on a la solution de zinc, préparée par dissolution de 1,1 g d'acétate de zinc dans 20 ml d'éthanol et 0,035g de nitrate de cobalt dans 10 ml d'éthanol (2% Co/Zn), le tout est mis sous agitation constante à température ambiante. Le pH de la solution a été maintenu dans la plage alcaline par addition de 0,05 mole de NaOH. Après une agitation continue pendant 8 h le liquide a été évaporé de la solution et le solide séché à 80°C puis calciné à 400°C et 500°C pour obtenir deux échantillons de ZnO dopée au Co. [6].

- Méthode II

Dopage au nitrate de cobalt hexahydraté ($(CoNO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

Pour préparer Co-ZnO dopé, les étapes suivantes ont été suivies :

140 mmol de NaOH dans 100 ml d'éthanol sous l'agitation magnétique, tout en chauffant à 50°C pendant 2 h. ($CoNO_3$)₂. 6H₂O

Pour 2% at Co

On prend **22,05 mmol** d'acétate de zinc dihydraté (CH_3COO)₂Zn. 2H₂O et **0,45 mmol** de nitrate de cobalt hexahydraté ($CoNO_3$)₂. 6H₂O dans 100 ml d'éthanol.

La solution de NaOH a été ajoutée à la solution contenant l'acétate de zinc et le nitrate de cobalt sous agitation constante tout en chauffant à 50°C pendant 2 h. La solution ainsi obtenue est laissée refroidir à la température ambiante et vieillir pendant 48h. Le précipité ainsi, formé a été séparé par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis à l'éthanol. Ensuite, on a laissé sécher à 120 °C. La poudre ainsi obtenue est calcinée à 400°C et 500°C, et un troisième échantillon est laissé sans calcination [37].

Dopage à l'acétate de cobalt tétra-hydraté ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$)

Même mode opératoire que le nitrate de cobalt.

Les deux schémas suivants récapitulent le protocole et les conditions opératoires pour la synthèse de ZnO et le dopage de ZnO par le cobalt.

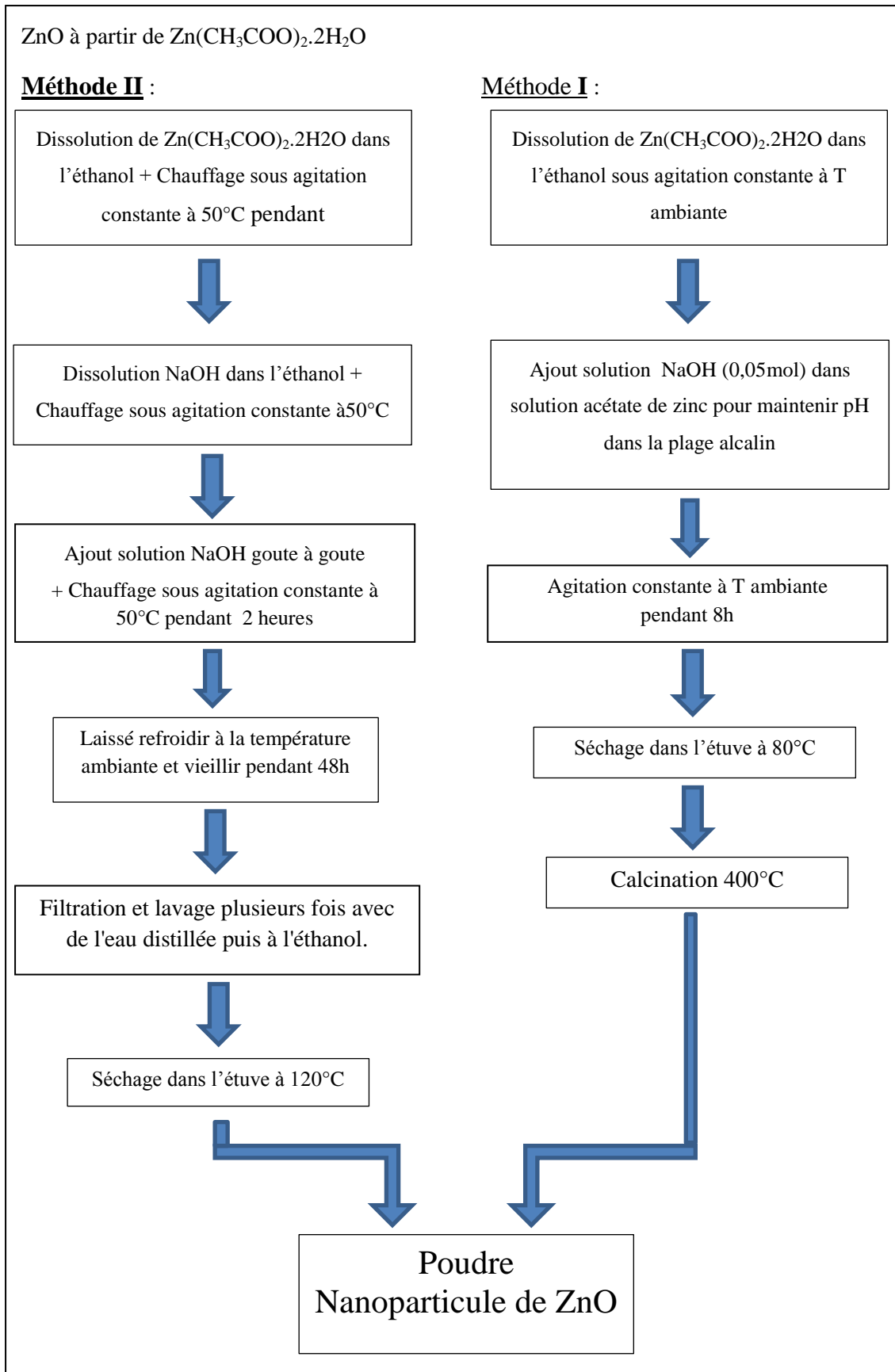


Figure 3.1 : Description schématique du protocole de synthèse des nano particules de ZnO.

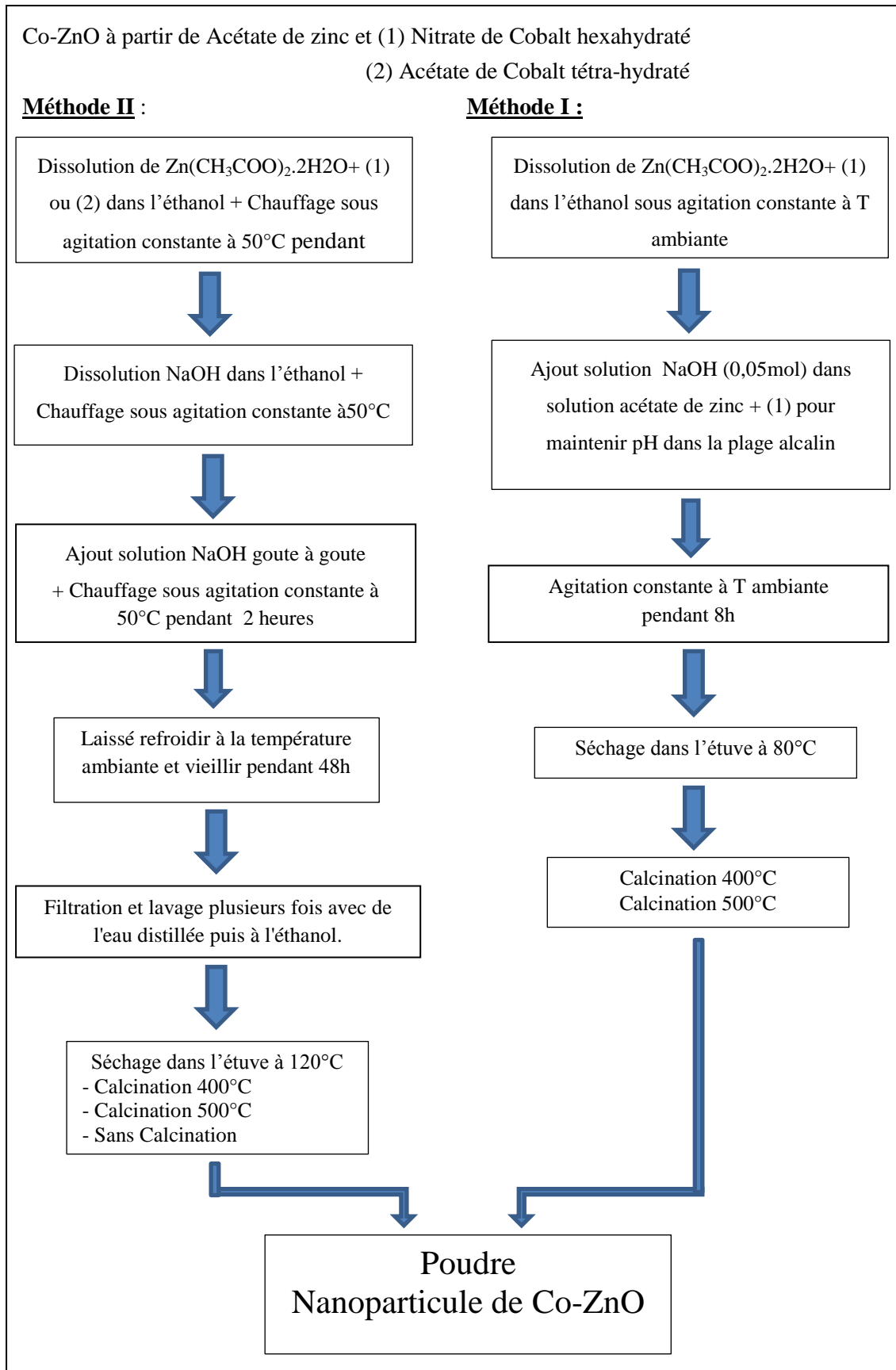


Figure 3.2 : Description schématique du protocole de synthèse des nano particules de Co-ZnO.

III.4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS (ZNO ET CO-ZNO)

Nous avons étudié les propriétés des photo-catalyseurs par la spectroscopie UV visible en réflexion diffuse, diffraction des rayons X (DRX).

III.4.1. Spectroscopie UV visible en réflexion-diffuse

La DRS mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, le pourcentage de réflectance (%R). Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk avec l'expression [33]:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.26)$$

Où α (cm^{-1}) est le coefficient d'absorption. Pour un semi-conducteur à gap indirect tel que le ZnO la valeur du gap optique (E_g) peut être obtenue à partir de α par la relation de **Tauc** [33].

$$(\alpha \cdot hv) = B(hv - E_g)^n \quad (3.27)$$

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

Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir du coefficient de transmission T (%), du coefficient de réflexion R (%) et de l'épaisseur d de la couche mince [34].

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3.28)$$

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

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

III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

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

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

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.29)$$

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

Donc en fonction de la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des diffractogrammes avec des angles de diffraction et intensités spécifiques à chaque phase cristalline. Ces diffractogrammes sont répertoriés dans des bases de données comme celle de l'International Center for Diffraction Data (ICDD), l'American Mineralogist Crystal Structure Data base (AMCSD) ou encore la Crystal Open Data base (COD) [33].

Il est possible d'attribuer des phases cristallines d'un diffractogramme en le comparant aux références des bases de données. Les phases cristallines attribuées, il est possible de calculer leurs paramètres de maille à partir des angles de diffraction et de la géométrie de la maille [33].

Pour un système hexagonal (wurtzite) de ZnO :

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

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante [33].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) \cdot \frac{l^2}{c^2} \quad (3.30)$$

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

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{2a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \quad (3.31)$$

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

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \cdot \sin \theta_{100}} \quad (3.32)$$

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

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (3.33)$$

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

$$v = a^2 c \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3.34)$$

De même, le diamètre moyen des cristallites a été calculé en utilisant la formule de Debye-Scherrer [1], à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (002).

$$DCM_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cos \theta_{hkl}} \quad (3.35)$$

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

III.5. EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE

L'évaluation des propriétés photocatalytiques a été réalisée au sein du département de génie des procédés (laboratoire de génie chimie (LGC) à l'université de Blida I, les tests ont consisté à la décoloration/dégradation des composés organiques dans un milieu liquide.

III.5.1. Photo-réacteur et sources d'irradiation

Le photo-réacteur utilisé est un cylindre de pyrex à col étroit et ouvert. Sa surface de base est de $12,5 \text{ cm}^2$ et son volume est de 80 ml. Ce photo-réacteur est irradié par sa face inférieure (**Figure 3.3**). Source d'irradiation lumineuse est une lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125W. Un système de circulation d'eau installé au-dessus du système d'irradiation permet de refroidir le système et éviter ainsi l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel.

III.5.1.1. Domaines d'irradiation UV-365

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

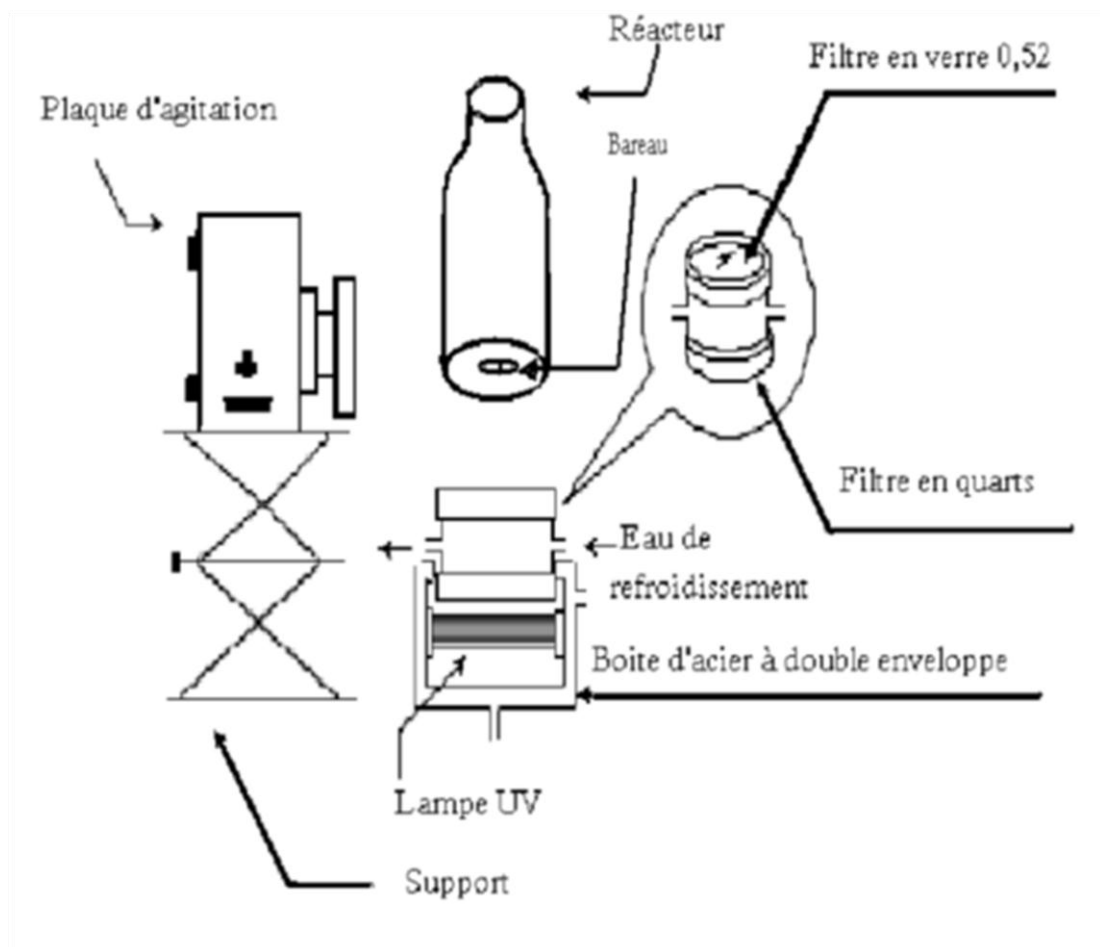
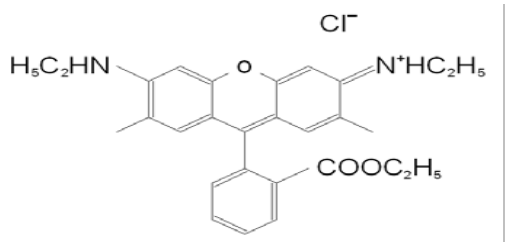


Figure 3.3 : Montage du photo-réacteur

III.5.2. Polluant modèle

Les tests photocatalytiques ont été réalisés en utilisant comme polluant la Rhodamine 6G (R6G), **Tableau 3.2** indique les principales caractéristiques physico-chimiques de ce composé.

Tableau 3.2 : Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine R6G

| Rhodamine 6G | |
|---|--|
| Marque | Sigma |
| Formule brute | $C_{28}H_{31}N_2O_3.Cl$ |
| Nom | Ester méthylique de la rhodamine |
| Synonymes | Rhodamine 590, R6G, Rh6G, C.I. Rouge81deColorant, C.I.Rouge169 de Colorant, C.I.45160 et Jaune de base de Rhodamine. |
| Apparence | Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé |
| Masse molaire ($gmol^{-1}$) | 479,02 |
| Solubilité | $20gL^{-1}$ dans l'eau à 25 °C |
| λ_{max} (nm) | 526 |
| Structure chimique |  |

C'est une molécule colorée qui présente une fluorescence permettant sa détection même à de très faibles concentrations. Elle fait partie de la famille des colorants xanthiniques, les plus couramment utilisés comme traceurs fluorescents en hydrologie depuis des années, pour déterminer les vitesses d'écoulement de l'eau dans le milieu superficiel ou souterrain. Elle a été largement utilisée dans l'industrie du textile, comme teinture de la soie, la laine, coton, et aussi pour teindre le papier, cuir ainsi que le plastique [35].

Elle a également été utilisée dans le domaine des recherches médicales et comme insecticide [35].

À cause de sa faible biodégradabilité et aussi l'un des pollueurs du secteur industriel en Algérie, notre choix s'est porté sur ce polluant pour réaliser nos tests.

III.5.3. Méthodes d'analyse/ Méthodes de quantification

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

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

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

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm

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

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

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

$$I = I_0 e^{-kIC} \quad (3.36)$$

* I_0 est l'intensité de la lumière incidente.

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

Cette équation peut se réécrire :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = KIC = \epsilon l C \quad (3.37)$$

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

* $I/I_0 = T$ est la transmission

* % T est la transmittance

* k est une constante caractéristique de l'échantillon.

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

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C = -\log T \quad (3.38)$$

- * A_λ est l'absorption pour une longueur d'onde,
- * ϵ_λ est le coefficient d'extinction molaire ; c est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.
- * l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).
- * C est la concentration molaire du R6G.

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



Figure 3.4 : UV-vis SHIMADZU UV-1800

III.5.3.1. Détermination de la courbe d'étalonnage

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

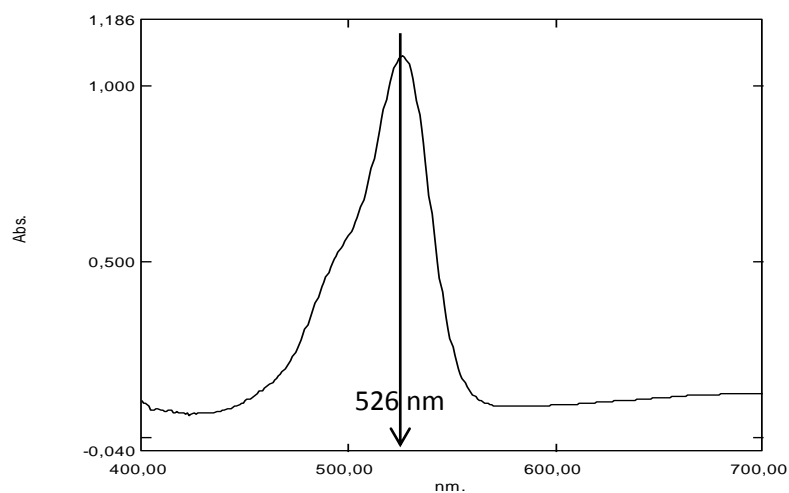


Figure 3.5 : Spectre UV-Visible de la Rhodamine 6G

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

III.5.4. Mise en œuvre des réactions photocatalytiques

III.5.4.1. Test de photolyse sur la Rhodamine 6G

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

III.5.4.2. Test d'adsorption sur la Rhodamine 6G

Un volume de 50 ml d'une solution aqueuse du polluant (Rhodamine 6G) est utilisé à une concentration $C=20\text{ mg/l}$ à la température ambiante. Une quantité de 50 mg de photocatalyseur est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration en ZnO et Co-ZnO de 1g/L ; quantité nécessaire pour absorber tous les photons.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation et l'effet d'adsorption sur les colorants se fait en suivant la variation de la concentration de la solution colorée en fonction du temps. Pour cela on effectue des prélèvements à 15 min d'intervalle, jusqu'à atteindre l'équilibre adsorption / désorption. L'échantillon prélevé est centrifugé à 5000 tr/min pendant 5 min pour séparer le catalyseur de la solution. Puis on mesure par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration. Le temps d'adsorption correspondant à $t=0$ minute et la concentration après équilibre adsorption C_1 correspond à C_0 pour démarrer la photocatalyse.

III.5.4.3. Test de photocatalyse

Après équilibre adsorption / désorption la solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers (15min). Ces échantillons sont centrifugés à 5000 tr/min pendant 5 min afin d'éliminer le catalyseur (ZnO, Co-ZnO) et analyser la solution..

III.5.5. Effet du pH

On fait réagir 50 ml de la solution de rhodamine 6G 20 mg/l avec une concentration de 1 g/l en catalyseur en variant le pH (pH=3, pH neutre et pH=9). Ce dernier a été ajusté par l'ajout de quantité appropriée d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) préparé à 0,1 mol/l. La réaction a été réalisée à température ambiante et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers (15min) pour les analyser par UV-vis.

III.5.6. Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique

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

CHAPITRE IV
RESULTATS
ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analysons respectivement les tests photo-catalytiques suivis par les résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques des catalyseurs synthétisés qui ont donné de bons résultats photo-catalytiques.

IV.1. TEST PRELIMINAIRE

IV.1.1. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G avec une longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$ des différents pH (pH Solution 6.84, pH=3 et pH=9) est présentée si dessous :

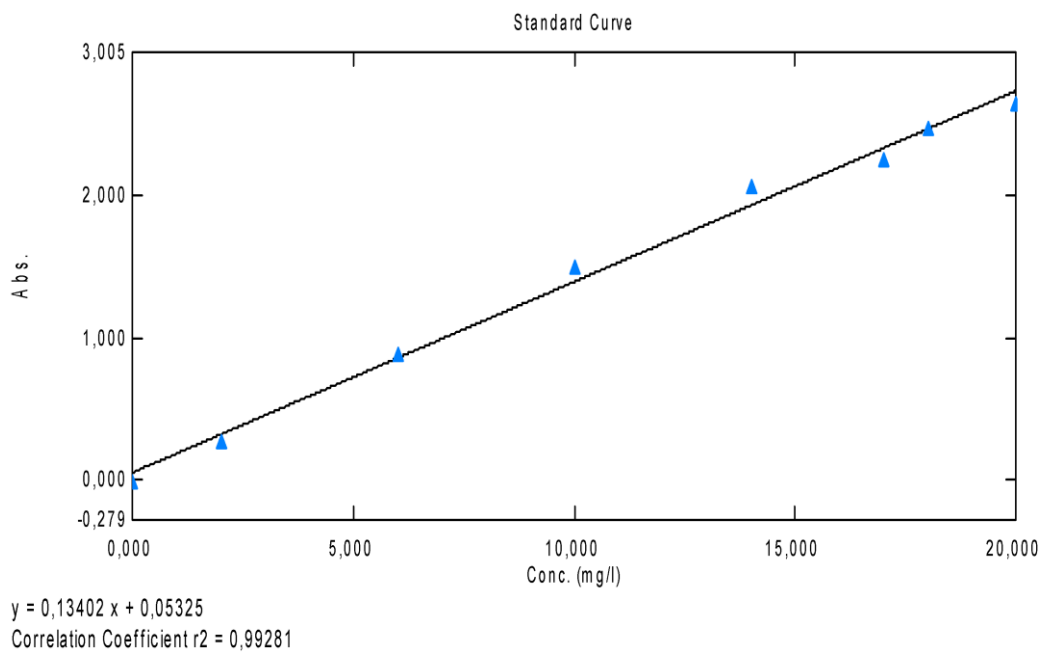


Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH neutre

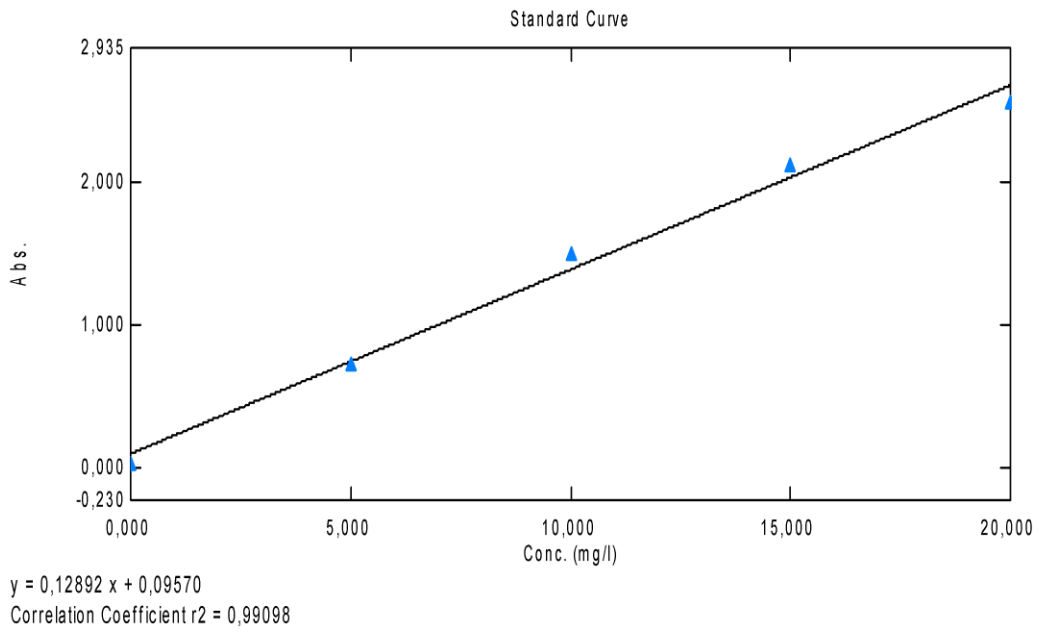


Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 3.

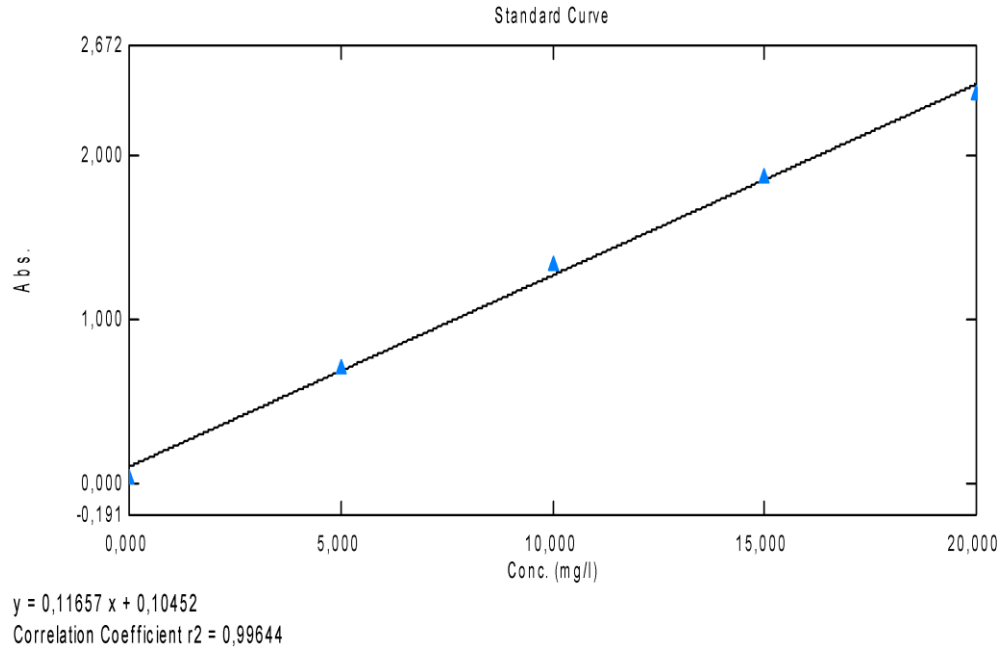


Figure 4.3 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 9.

IV.1.2. Test de photolyse

Le résultat du test de photolyse de la Rhodamine 6G sous irradiation de la lampe UV en absence du catalyseur est présenté par la Figure (II.3).

On a $C/C_0=f(t)$

Où C : est la concentration de la solution colorée à temps t,

C_0 : est la concentration initiale

t : temps d'irradiation

D'après la **Figure 4.4** on constate bien que l'exposition à la lumière n'est pas suffisante pour la décomposition de la molécule de la Rhodamine 6G (< 4%) ce qui prouve que le colorant Rhodamine 6G n'est pas biodégradable. De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

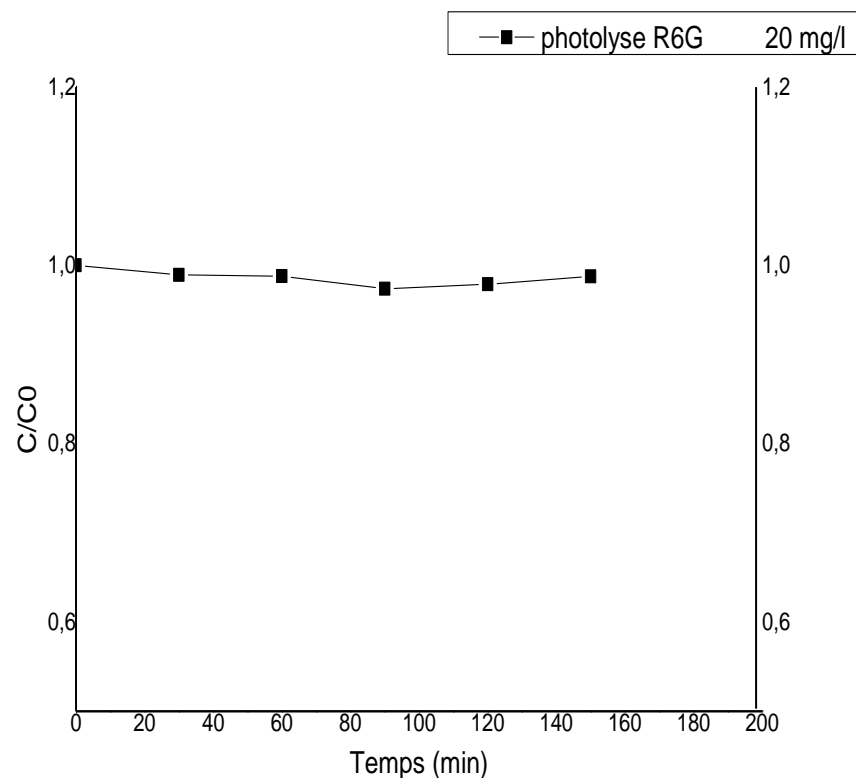


Figure 4-4 : Photolyse du colorant Rhodamine 6G

IV.1.3. Test d'adsorption

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

L'analyse des courbes montre que d'adsorption se fait selon deux étapes. Une première rapide durant les premières minutes et une seconde plus lente. La quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout de 60 min. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint et on peut attribuer ce comportement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par des grains de l'adsorbant. Ainsi on peut considérer $C=C_0$ et $t=t_0$ pour débiter les tests photocatalytiques.

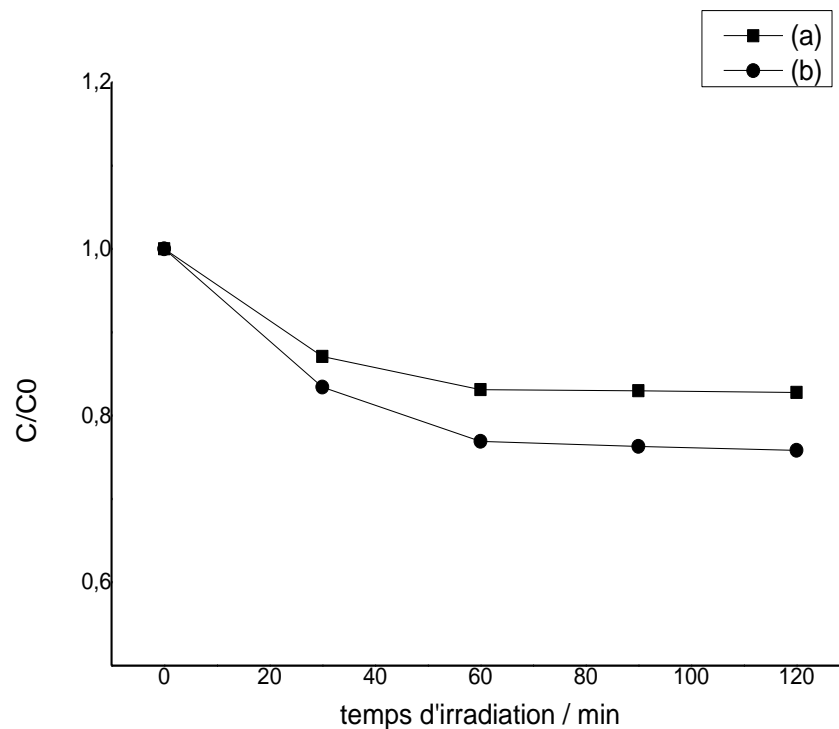


Figure 4.5 : Adsorption du Rhodamine 6G pH neutre, concentration 20 mg/l en présence de ZnO concentration 1g/l, ZnO synthétisé par : (a) Méthode 1 / sol-gel ; (b) Méthode 2 / précipitation

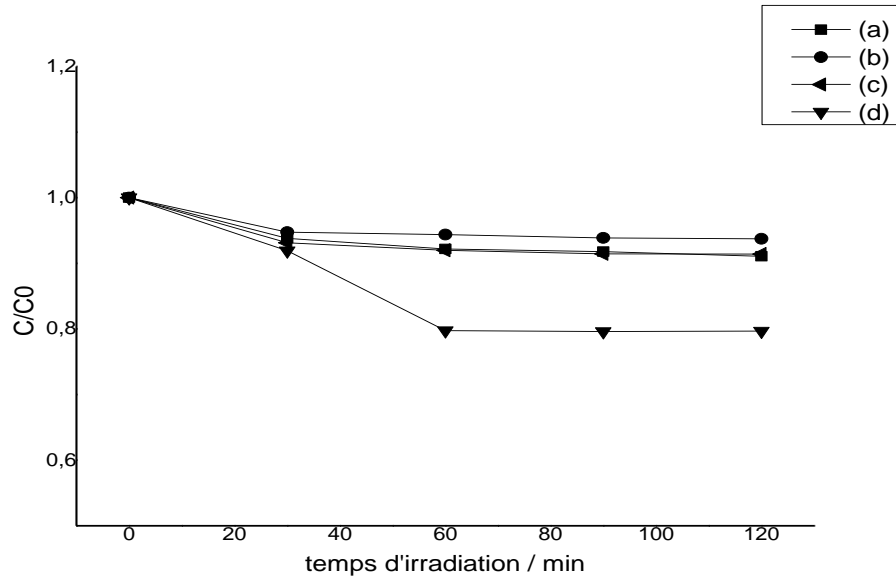


Figure 4.6 : Adsorption du Rhodamine 6G C=20 mg/l en présence de Co-ZnO 1g/l dopé au Nitrate de cobalt : Méthode 1, sol-gel (a) calciné 400 °C ;(b) calciné 500 °C ; Méthode 2, précipitation (c) non calciné ;(d) calciné 400 °C

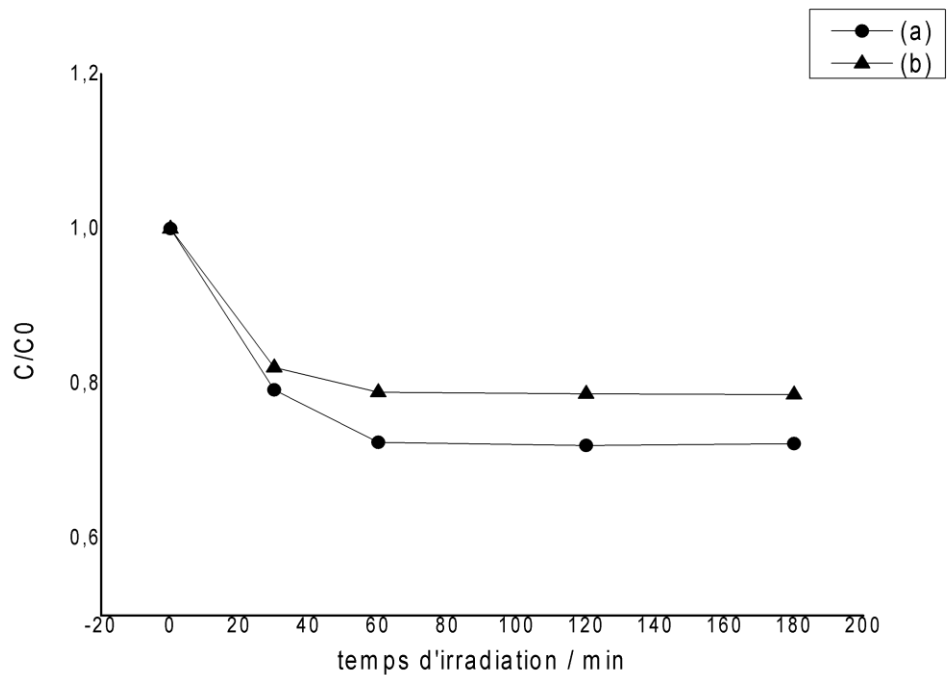


Figure 4.7 : Adsorption du Rhodamine 6G pH neutre 20 mg/l en présence de Co-ZnO 1g/l dopé à l'acétate de cobalt Méthode 2 précipitation (a) calciné 400 °C ;(b) non calciné

Effet de pH

Méthode 1 (précipitation)

Il a été montré que le changement du pH n'a pas d'effet sur la λ max de la solution de la Rhodamine 6G. La **Figure 4.8** montre que malgré la variation du pH de la solution on n'a pas un grand changement sur la réaction d'adsorption / désorption des catalyseurs.

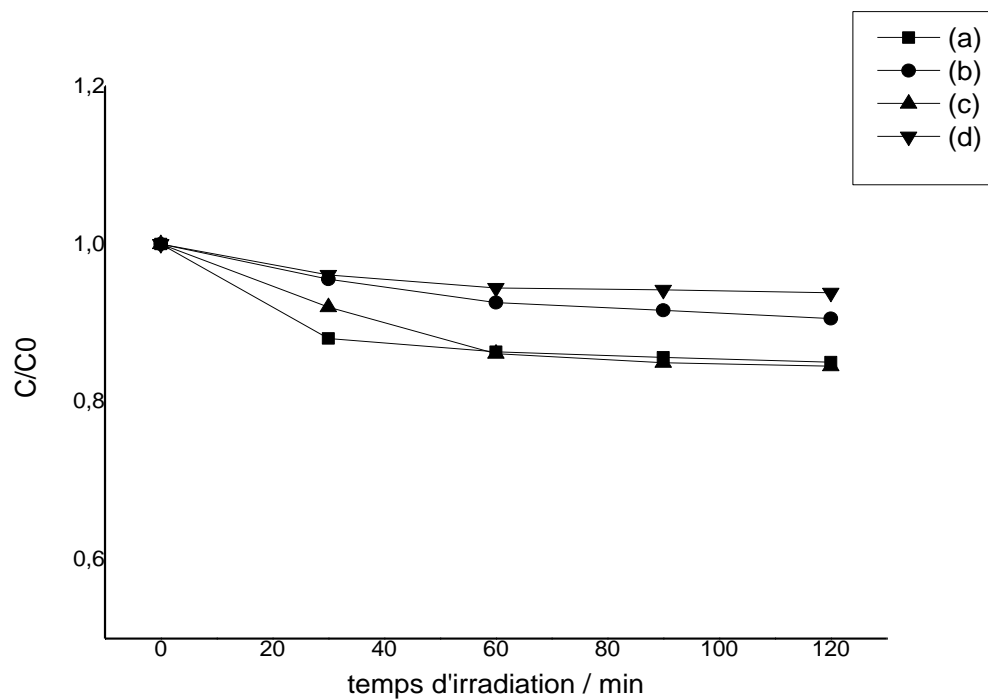


Figure 4.8. Adsorption du Rhodamine 6G $C=20$ mg/l en présence de Co-ZnO 1g/l, dopé au nitrate de cobalt méthode 1, précipitation :

pH=3 (a) calciné 400 °C ;(b) calciné 500 °C ;

pH=9 (c) calciné 400 °C ;(d) calciné 500 °C.

Le **Tableau 4.1** résume les rendements d'adsorption des différents catalyseurs synthétisés par les méthodes 1 et 2 ainsi que l'effet de pH.

Tableau 4.1 : Rendement de l'adsorption des deux catalyseurs ZnO et Co-ZnO, méthode 1 et méthode 2.

| Photocatalyseur | Rendement d'adsorption (%) |
|--|----------------------------|
| ZnO ; Méthode 1 Sol-Gel calciné 400°C / pH neutre | 17% |
| ZnO ; Méthode 2 Précipitation, Vieillessement 48h / pH neutre | 23% |
| 1. Dopé au nitrate de cobalt | |
| Co-ZnO ; Méthode 1 Sol-Gel calciné 400°C / pH neutre | 8% |
| Co-ZnO ; Méthode 1 Sol-Gel calciné 500°C / pH neutre | 6% |
| Co-ZnO ; Méthode 1 Sol-Gel calciné 400°C / pH = 3 | 13% |
| Co-ZnO ; Méthode 1 Sol-Gel calciné 500°C / pH = 3 | 7% |
| Co-ZnO ; Méthode 1 Sol-Gel calciné 400°C / pH = 9 | 14% |
| Co-ZnO ; Méthode 1 Sol-Gel calciné 500°C / pH = 9 | 6% |
| Co-ZnO ; Méthode 2 Précipitation, (nitrate de Cobalt), Vieillessement 48h + sans calcination | 8% |
| Co-ZnO ; Méthode 2 Précipitation, (nitrate de Cobalt), Vieillessement 48h + calcination 400°C | 20% |
| 2. Dopé à l'acétate de cobalt | |
| Co-ZnO (dopé au acétate de cobalt) ; Méthode 2 Précipitation, Vieillessement 48h + calcination 400°C | 30% |
| Co-ZnO (dopé au acétate de cobalt); Méthode 2 Précipitation, Vieillessement 48h + sans calcination | 21% |

IV.1.4. Activité photocatalytique

IV.1.4.1. L'activité photocatalytique de ZnO

La performance photocatalytique de la lumière visible des catalyseurs a été évaluée en fonction de la cinétique de dégradation du colorant Rhodamine 6G. Les constantes de vitesse ont été calculées en représentant graphiquement $\ln(C / C_0)$ en fonction du temps. La **Figure 4.9 (a) et (b)** représente le spectre d'absorption de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de l'oxyde de zinc (ZnO) synthétisé par les méthodes 1 et 2, sol-gel et précipitation respectivement.

On a utilisé une concentration constante de la solution du colorant qui est 20 mg/l et pH de la solution (6.84), ainsi que celle du catalyseur qui est 1g/l. On applique ces conditions sur tous les catalyseurs synthétisés afin de choisir le meilleur photocatalyseur.

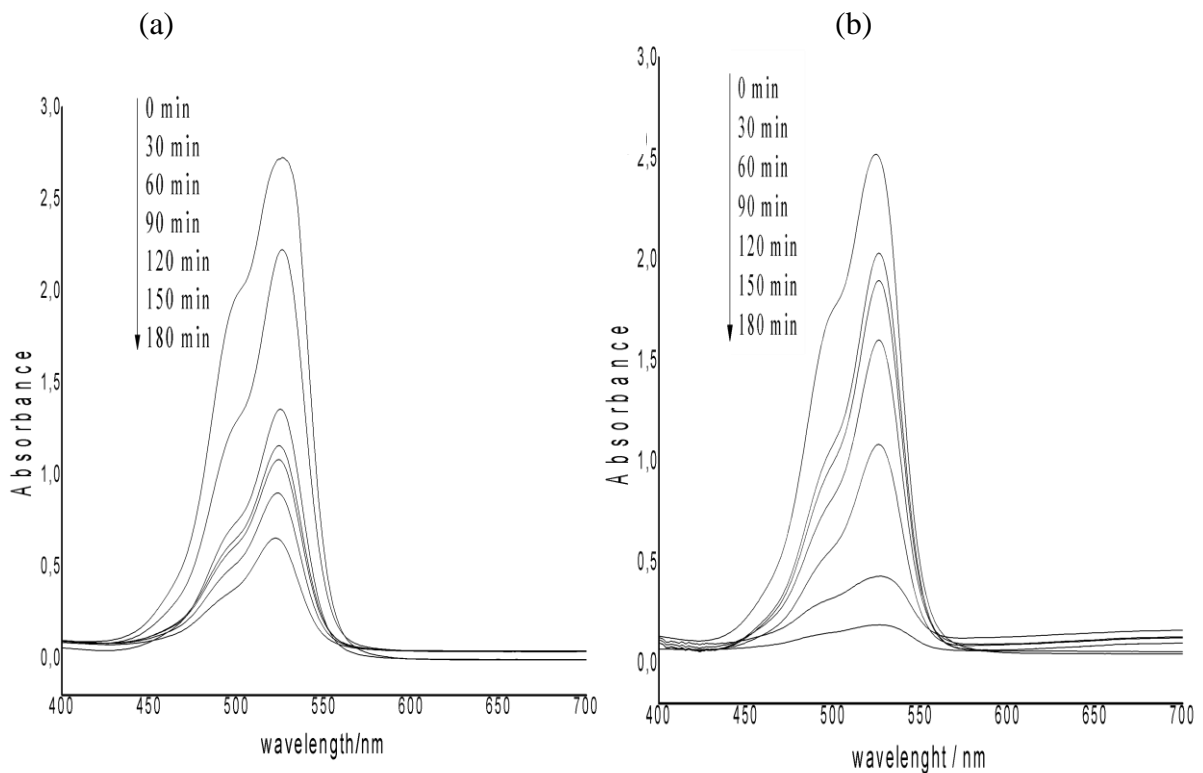


Figure 4.9 : Spectre d'absorption de la solution aqueuse du colorant Rhodamine 6G durant irradiation en présence des nanoparticules ZnO. (a) Méthode 1, (b) Méthode 2

D'après la **Figure 4.9** et suivant la diminution des pics à la longueur d'onde caractérisant la bande du visible 526 nm a permis de calculer le taux de décoloration de la Rhodamine 6G. Après 180 min d'irradiation nous avons obtenu un taux de 74% pour le ZnO synthétisé par la méthode 1 (a) et un taux de 92% pour le ZnO synthétisé par la méthode 2 (b).

On remarque que la Rhodamine 6G dans une solution aqueuse contenant des particules nanométriques de ZnO a complètement disparue après l'illumination pendant 3 h par la lampe à mercure. Comme on le voit à partir de la **Figure 4.9 (a) et (b)**, le maximum d'absorption de la solution a diminué progressivement par irradiation avec le temps et aucun décalage du pic évident n'a été observé. La diminution de l'absorbance a été probablement causée par la destruction du chromogène du colorant. En outre, étant donné qu'aucuns nouveaux pics ne sont apparus, cela signifie que la dégradation du R6G avait eu lieu.

Afin d'apprécier l'efficacité du traitement et mettre en valeur les résultats de la dégradation, nous avons déterminé la constante cinétique k . La relation entre la concentration du colorant Rhodamine et le temps d'irradiation a été montrée sur la **Figure 4.10 (a) et (b)**. Comme on peut le voir, $\ln(C_0/C)$ est presque linéaire avec le temps d'irradiation t , ce qui signifie que la photo-dégradation du colorant Rhodamine obéit aux règles d'un pseudo-premier ordre de la cinétique de la réaction.

La constante de vitesse k apparente de la Rhodamine 6G est $0,0081 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO synthétisé par la méthode 1 et $0,0106 \text{ min}^{-1}$ par la méthode 2.

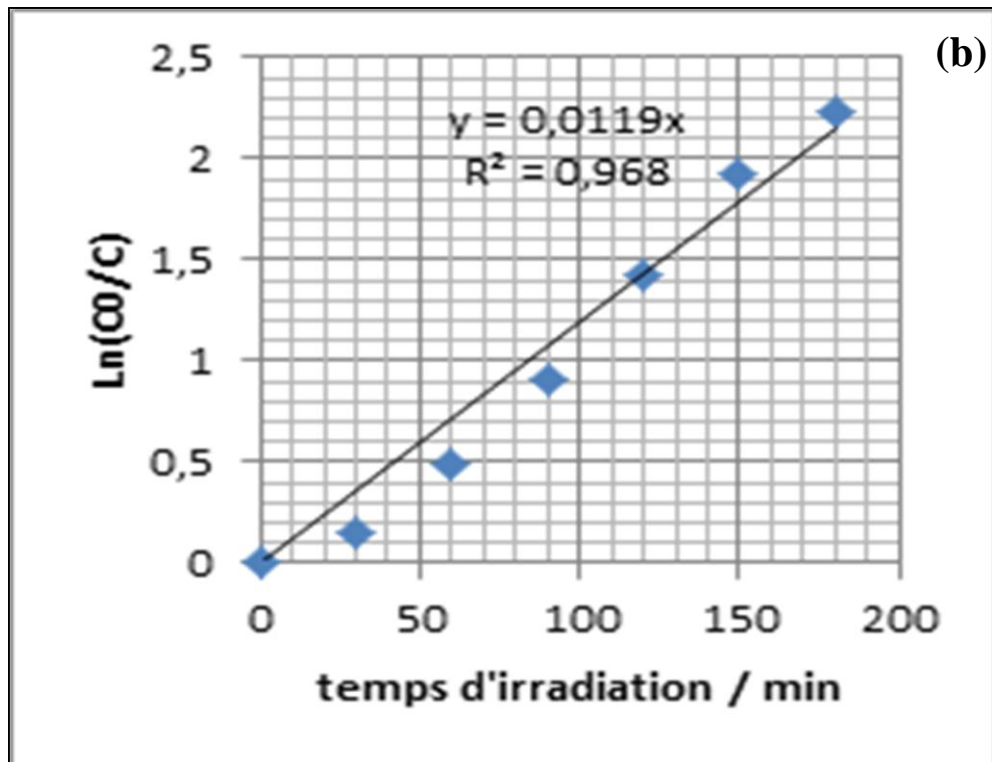
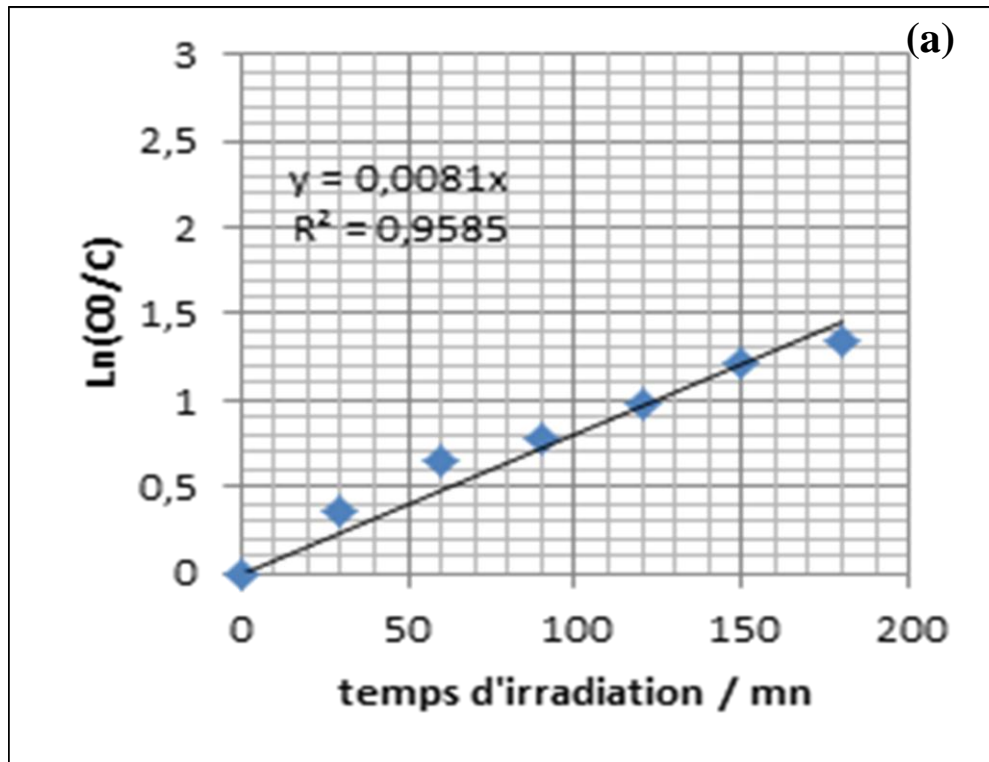


Figure 4.10 : Cinétique de dégradation R6G sous irradiation en présence de ZnO, (a) Méthode 1 calciné 400°C; (b) Méthode 2

La différence de vitesse de dégradation et le taux de dégradation est dû peut-être à l'effet de la morphologie qui influe sur l'efficacité de photo-dégradation qui peut être attribuée à la raison suivante; lorsque la taille des cristaux de ZnO diminue, la quantité des particules de dispersion par unité de volume dans la solution augmente, ce qui entraîne l'amélioration de l'absorption des photons.

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

a. Méthode 1(sol-gel)

Co-ZnO dopé au nitrate de cobalt hexahydraté

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

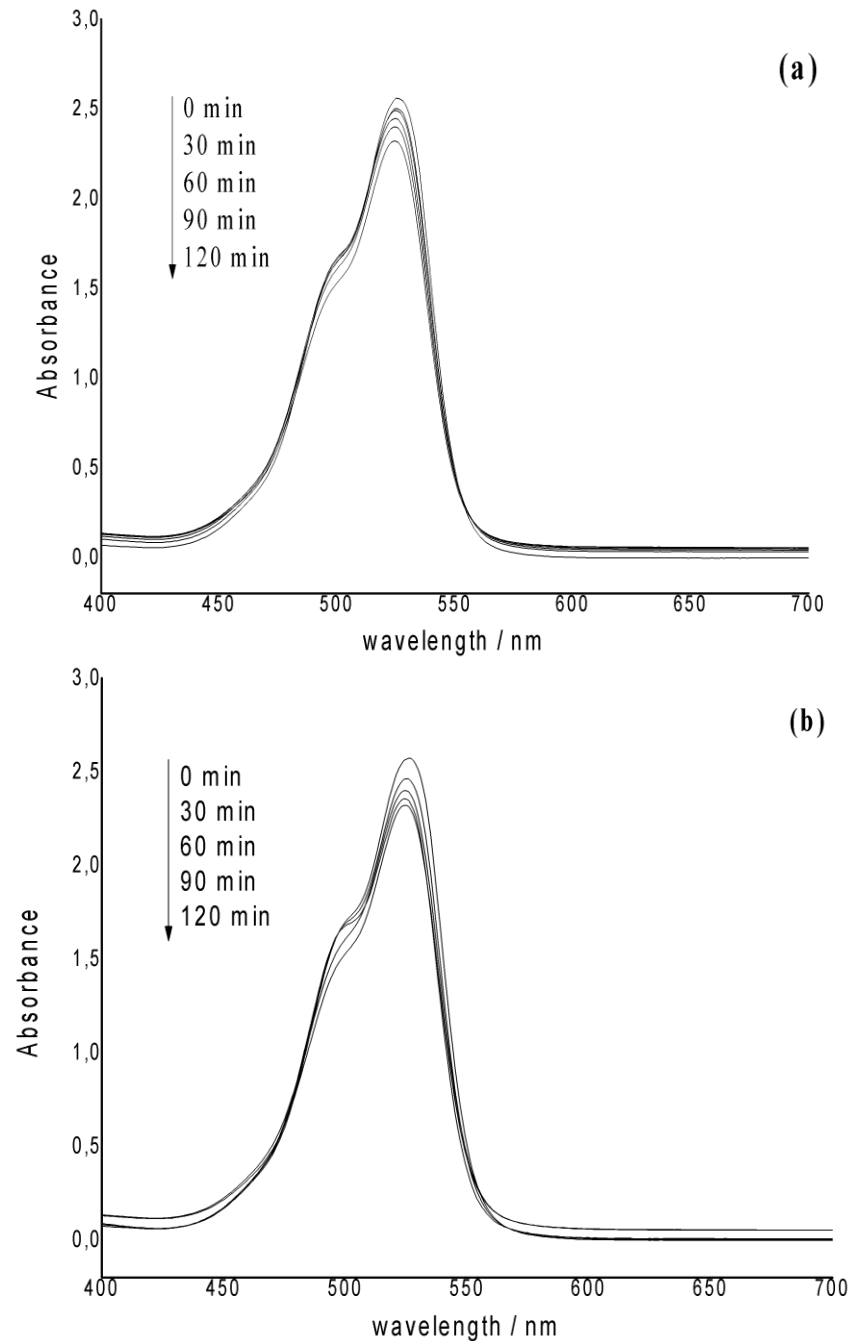


Figure 4.11 : Spectre d'absorption de la solution aqueuse du colorant Rhodamine 6G durant irradiation en présence des nanoparticules Co-ZnO. Méthode 1, sol-gel ; (a) calciné 400°C ;(b) calciné 500°C

On voit bien que le test photocatalytique du catalyseur ZnO dopé à 2% de Co n'a pas donné de bons résultats d'après la **Figure 4.11 (a) et (b)**. La vitesse de dégradation est très lente et après 120 min d'irradiation on a un faible taux de décoloration, car le processus s'arrête après 120 min et une absorbance constante donc pas de dégradation.

Cette faible photo-dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation et en présence de ZnO dopé (ZnO: Co²⁺) calciné à 400°C et 500°C peut être attribuée à la modification des caractéristiques d'absorption causés par le dopage de Co²⁺ (2%). Nous supposons que cette photo-dégradation faible peut-être en raison de la recombinaison plus rapide de pair électron-trou. Ou on peut l'attribuer au nitrate de cobalt hexahydraté (Co(NO₃)₂·6H₂O) où peut être l'oxygène qui forme une barrière qui empêche le catalyseur de s'activer par les photons de la lumière.

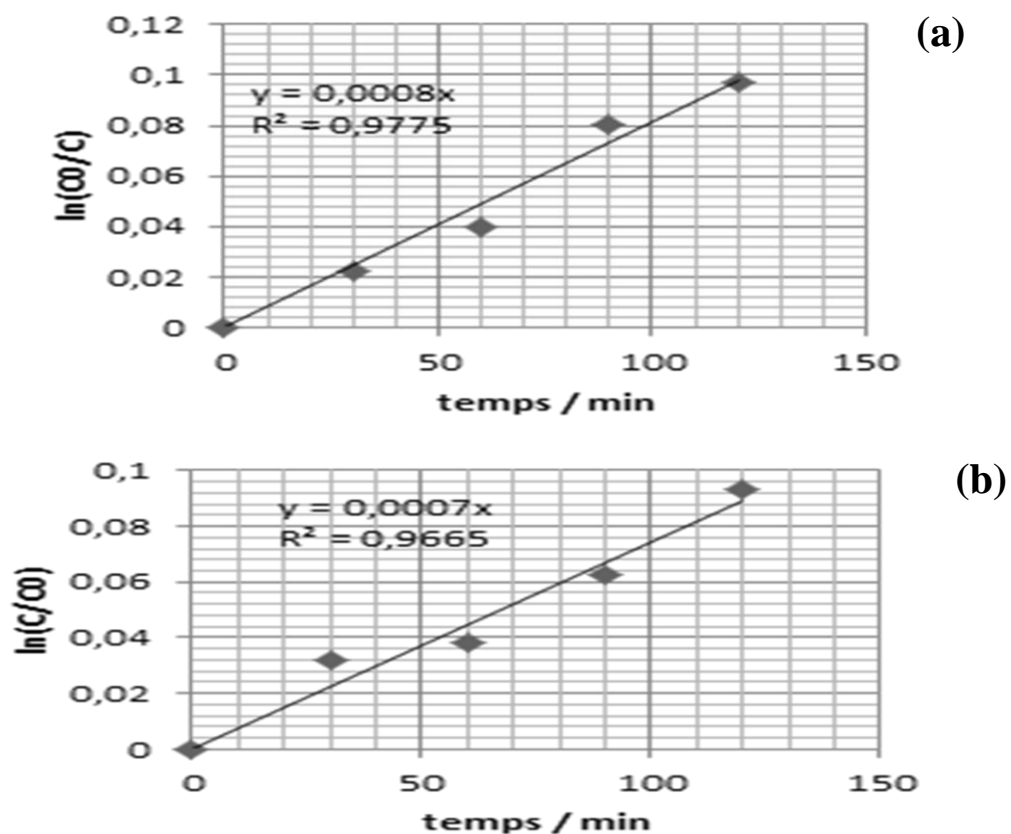


Figure 4.12 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de Co-ZnO, Méthode 1 sol-gel ;(a) calciné 400°C; (b) calciné 500°C

D'après la **Figure 4.12** la constante cinétique k est de 0,0008 pour (a) et 0,0007 pour (b) et que le taux de dégradation est presque 9% pour les deux catalyseurs.

b. Effet de pH

Méthode 1 : (sol-gel)

Co-ZnO dopé au nitrate de cobalt hexa-hydraté

Afin d'étudier l'influence du rôle du pH du milieu réactionnel du colorant Rhodamine 6G, Une série d'expériences été réalisée en utilisant les mêmes conditions précédentes, à des valeurs de pH de 3 et 9. L'élimination du colorant dans ces conditions est présentée à la **Figure 4.13** et **Figure 4.14**.

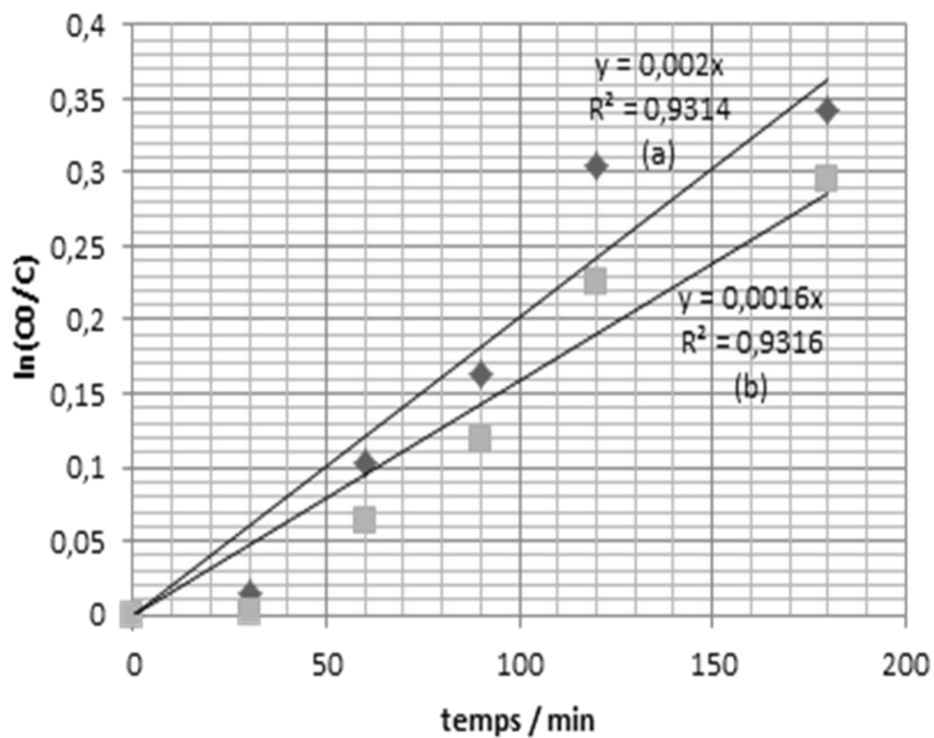


Figure 4.13 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G pH=9 en présence de Co-ZnO, Méthode 1 : (a) calciné 400°C; (b) calciné 500°C

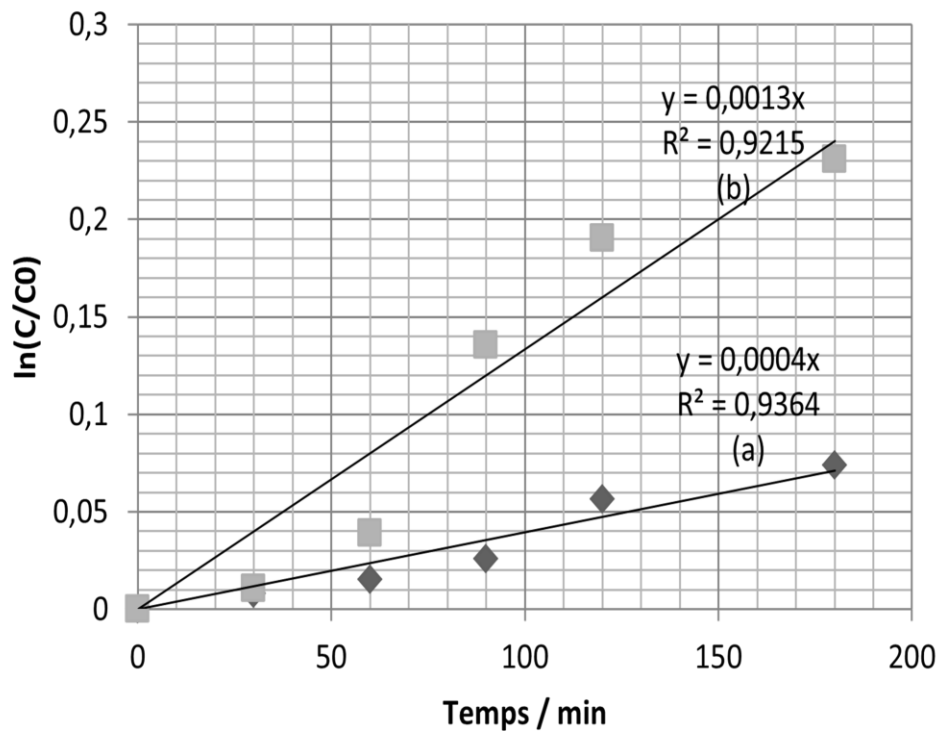


Figure 4.14 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G pH=9 en présence de Co-ZnO, Méthode 1 : (a)calciné 400°C;(b) calciné 500°C

On voit bien qu'il n'y a pas une grande différence de degré d'élimination du colorant aux valeurs de pH. Malgré que les publications stipulent que les valeurs élevées du pH (basique) sont favorables à la dégradation du colorant en présence des échantillons de ZnO car les molécules de R6G sont adsorbées sur les groupes fonctionnels de ZnO (le plus probablement, des groupes OH, capables d'interagir avec les basiques des groupes de la structure de la Rhodamine 6G) et qu'elles permettent l'adsorption ultérieure des molécules de R6G, le plus probablement en formant des "empilements", étant donné que la valeur de la surface spécifique du solide après l'étape d'adsorption ne se modifie pas de manière significative.

c. Méthode 2(précipitation)

Co-ZnO dopé au nitrate de cobalt hexahydraté

La **Figure (4.15)** (a) et (b), montre la cinétique de décoloration du Rhodamine 6G en présence des catalyseurs sous irradiation pendant 120 min.

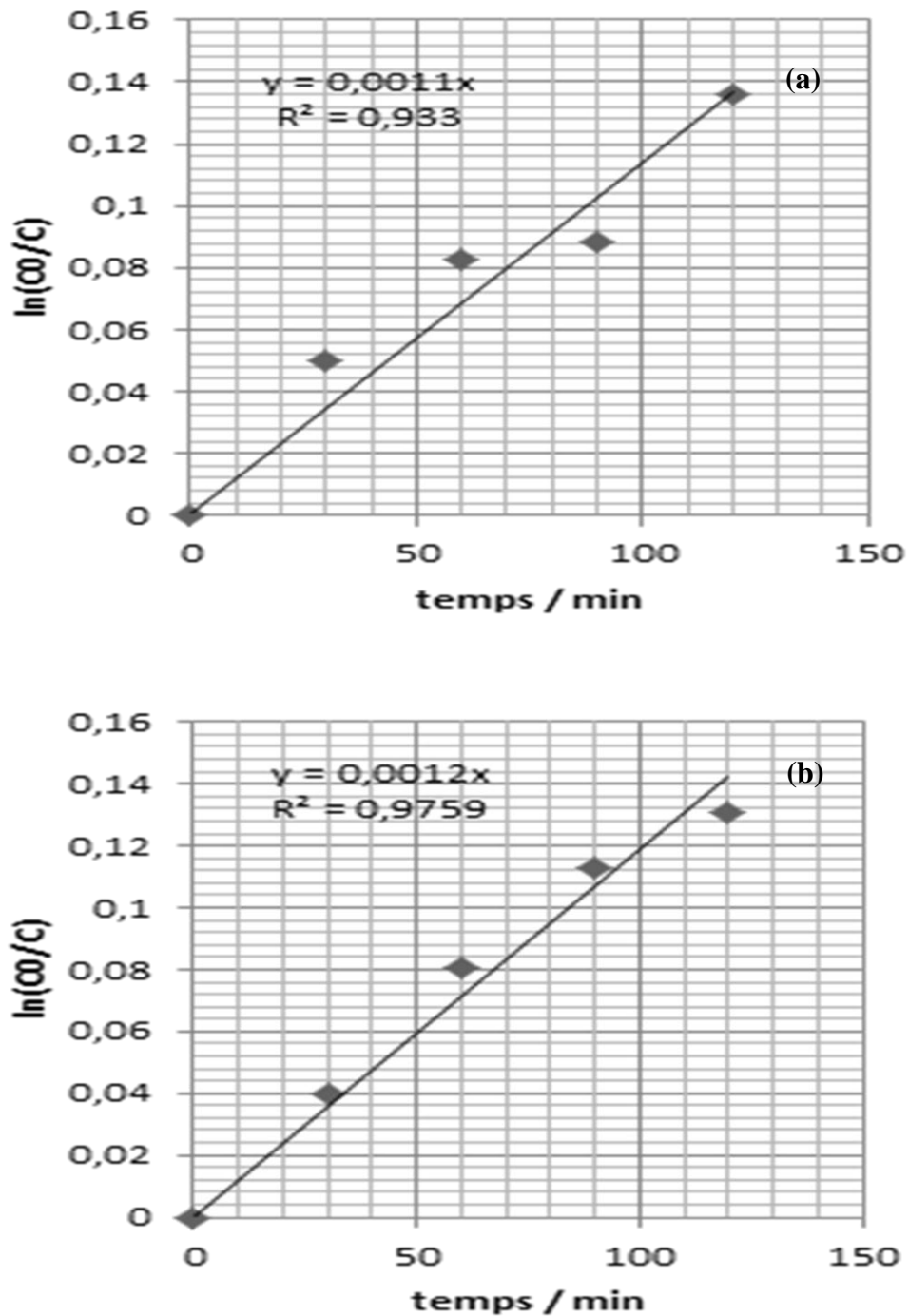


Figure 4.15 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de Co-ZnO, Méthode 2 (a) calciné 400°C; (b) sans calcination.

On voit bien que la vitesse de décoloration est très lente ainsi que le taux car après 120 min d'exposition le taux pour (a), (b) et (c) respectivement sont 13%, 12% et 11%, donc on ne peut pas parler de dégradation. Et pour cette raison on a décidé de garder la méthode 2 (précipitation) qui a donné de bon résultats dans le cas de ZnO et changer de précurseur en utilisant l'acétate de cobalt tétra-hydraté $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ pour le dopage.

d. Méthode 2(précipitation)

ZnO dopé à l'acétate de cobalt tétra-hydraté ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$)

Dans ce cas pour faire une comparaison on garde les mêmes conditions de travail, donc le pourcentage de Co/Zn est de 2%, la concentration du Rhodamine 6G est de 20 mg/l ainsi que la concentration du catalyseur est de 1g/l. les teste photo-catalytiques réalisé sur le colorant ont donné les résultats suivants représenter dans la **Figure 4.16**.

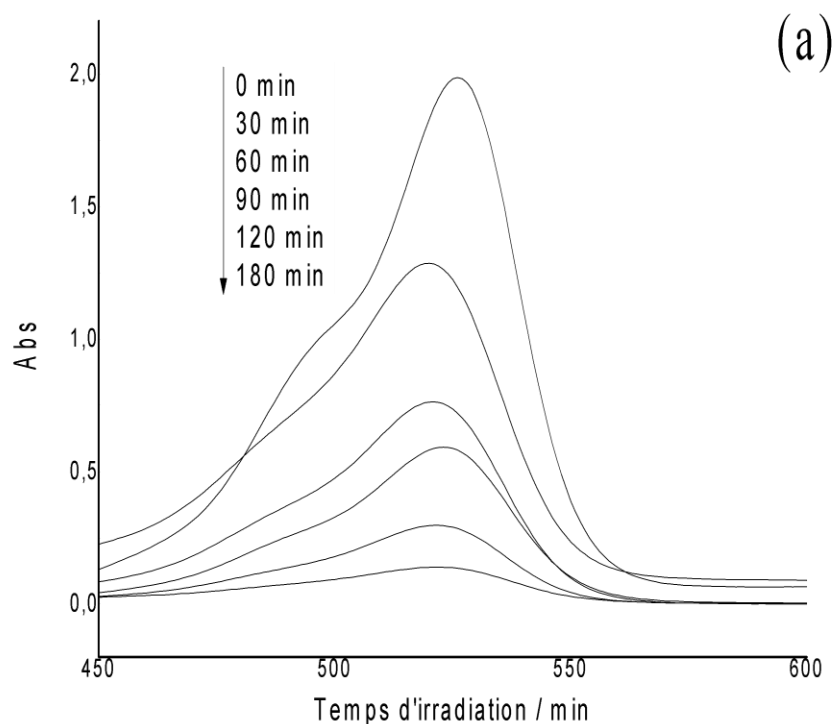


Figure 4.16 : Spectre d'absorption de la solution aqueuse du colorant Rhodamine 6G durant irradiation en présence des nanoparticules Co-ZnO synthétisé par la méthode 2 (précipitation) dopé par l'acétate de cobalt calciné 400°C.

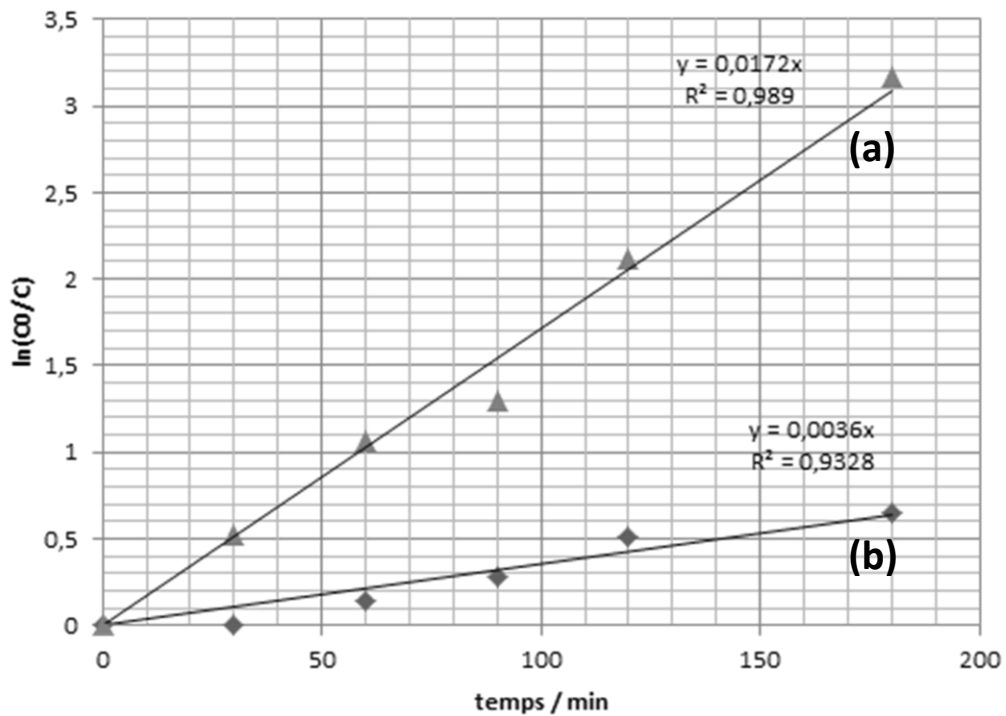


Figure 4.17 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO dopé à l'acétate de cobalt, méthode 2 : (a) calciné 400 °C ;(b) sans calcination.

La performance photocatalytique de la lumière visible des échantillons a été évaluée en fonction de la cinétique de dégradation du colorant Rhodamine 6G. Les constantes de vitesse ont été calculées en représentant graphiquement $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps **Figure 4.17**. La R6G seul ne se dégrade pas. L'échantillon **(b)** a montré peu de photoactivité pour dégrader la Rhodamine 6G, ce qui a augmenté considérablement pour l'échantillon **(a)**.

Tableau 4.2 : Constante de vitesse de dégradation Photocatalytique et de l'efficacité photonique des échantillons.

| Echantillon de catalyseur | Vitesse de décoloration du R6G |
|--|--|
| Méthode 1 (Sol-Gel) | Constante de vitesse k / min^{-1} |
| ZnO | 0,00810 |
| <u>Dopage au nitrate de cobalt</u> | |
| <u>pH solution 6.84</u> | |
| Co-ZnO calciné 400°C | 0,0008 |
| Co-ZnO calciné 500°C | 0,0007 |
| <u>pH solution 3</u> | |
| Co-ZnO calciné 400°C | 0,0013 |
| Co-ZnO calciné 500°C | 0,0004 |
| <u>pH solution 9</u> | |
| Co-ZnO calciné 400°C | 0,0020 |
| Co-ZnO calciné 500°C | 0,0016 |
| Méthode 2 (Précipitation) | |
| <u>Dopage au nitrate de cobalt</u> | |
| ZnO non calciné, vieillissement 48h | 0,0119 |
| <u>Dopage au Nitrate de Cobalt</u> | |
| Co-ZnO non calciné, vieillissement 48h | 0,0012 |
| Co-ZnO calciné 400°C | 0,0011 |
| <u>Dopage à l'acétate de Cobalt</u> | |
| Co-ZnO non calciné, vieillissement 48h | 0,0035 |
| Co-ZnO calciné 400°C | 0,0172 |

IV.2.CARACTERISATION

Les échantillons qui ont donnés de bons résultats photo-catalytiques vont être analysés à savoir ZnO synthétisé par la méthode 2 (précipitation), ainsi que le ZnO synthétisé et dopé à l'acétate de Cobalt par la méthode 2 non calciné et calciné à 400 °C.

La taille des nanoparticules de ZnO et Co-ZnO de phase cristalline ont été déterminée par un diffractomètre des rayons X (XRD, Bruker D2 PHASER, Allemand) en utilisant Cu K α rayonnement à 30 kV et 450 W à une vitesse de balayage de 0,05 2 θ / s. Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées par UV-vis avec fixation de réflectance diffuse.

IV.2.1. Analyse DRX

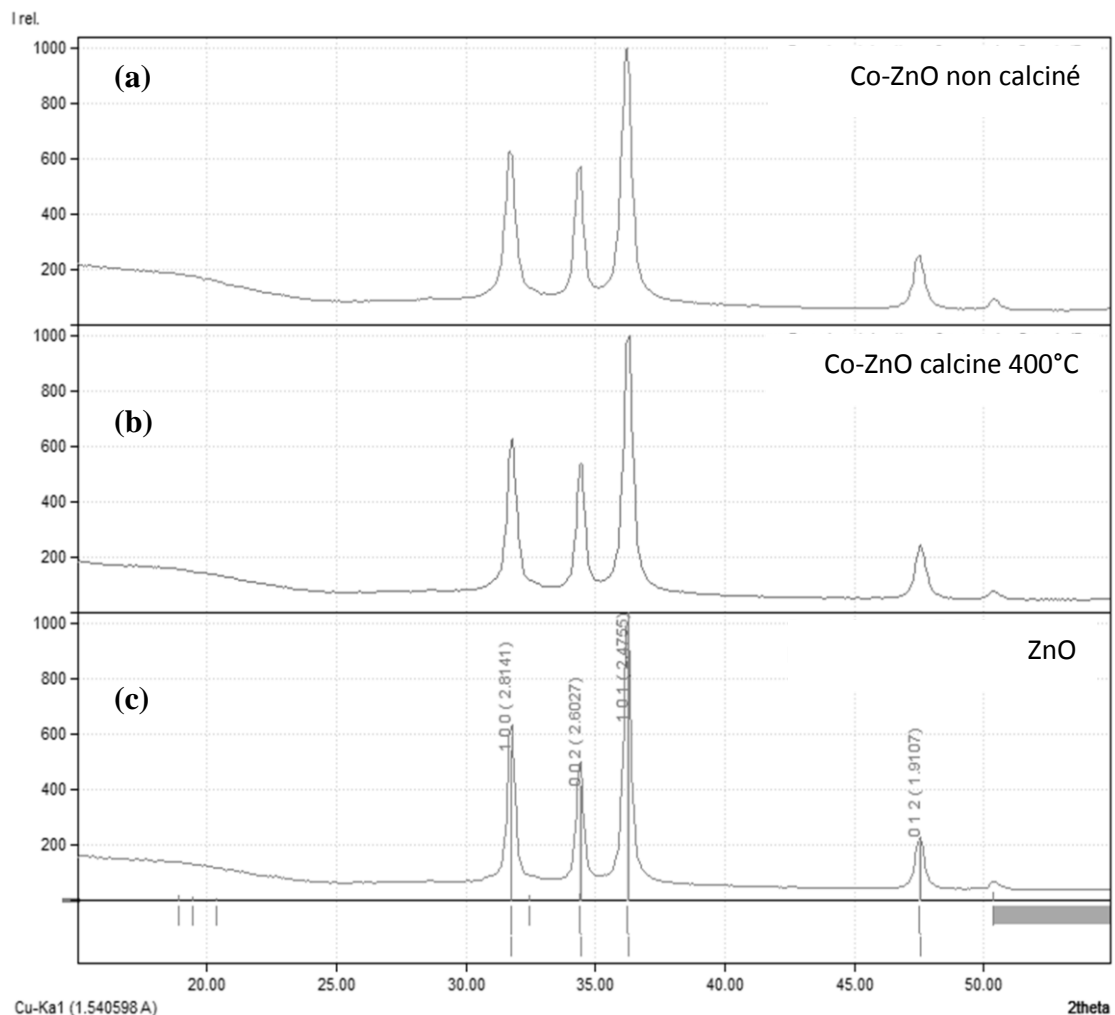


Figure 4.18 : spectres de diffraction X des nanoparticules de ZnO et ZnO dopé au cobalt (acétate de cobalt) synthétisé par précipitation (méthode 2).

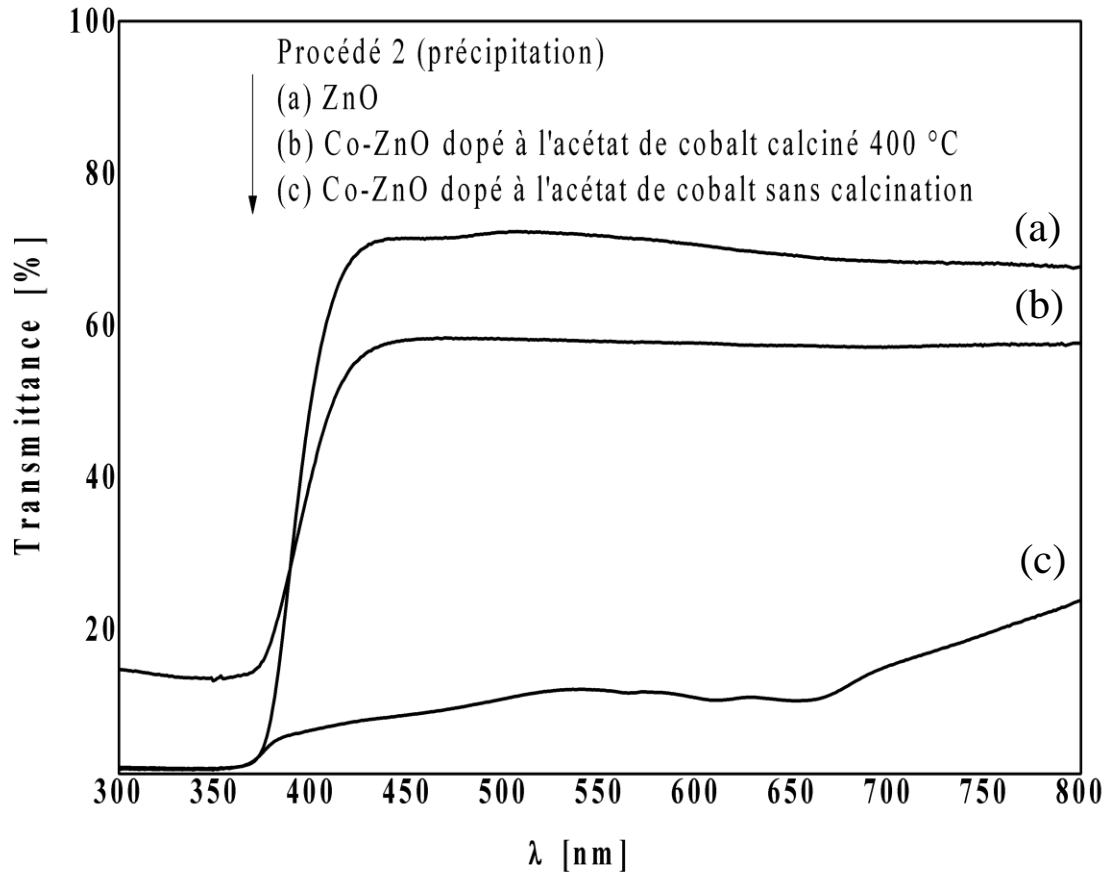


Figure 4.19 : Spectres Réflexion-diffuse de ZnO et ZnO dopé au Co (2% at Co).

Les diagrammes de DRX du ZnO pur, et ZnO dopés à 2% de Co calciné et non calciné sont présentés sur la **Figure 4.18** a, b et c, respectivement.

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

Le diagramme de DRX ne révèle pas la présence d'autres phases d'impuretés pour les trois échantillons, Cela indique que la structure wurzite ne soit pas influencée par l'incorporation de Co ni par la calcination. Aucune phase secondaire telle que CoO, n'ont été observés dans les échantillons, comme le montre la **Figure 14.19**, ce qui indique que la Co occupe les sites de zinc.

Dans tous les schémas de diffraction des rayons X, le (101) est dominant, et son intensité est supérieure à celle des autres pics, on a une croissance préférentielle de [101] le long de l'orientation de l'axe c pour tous les échantillons. Les positions des pics de diffraction de ZnO dopé (calcine et non calciné) changent par rapport au ZnO pure, révélant des variations intéressantes dans les valeurs d, paramètres de maille a et c et le volume du réseau V. Bien que le changement est très faible, la variation des paramètres de maille donne une indication pour les ions Co substituant dans la structure du ZnO en treillis étant donné que les rayons ioniques de Co^{2+} (0,58 Å) est inférieur à celui de Zn^{2+} (0.60 Å) (Voir **Tableau 4.3**). Ces paramètres ont une bonne corrélation avec la valeur standard, indiquent que les ions Co sont capables de substituer les ions Zn dans le réseau de ZnO sans influencer la structure globale du cristal.

Tableau 4.3 : Paramètres DRX (JCPDS Card No. 80-0075)

| Concentration dopant | hkl | 2 θ (degré) | | Distance inter-planaire d (Å) | | La taille de cristallite (nm) |
|----------------------|-----|--------------------|-------|-------------------------------|--------|-------------------------------|
| | | observé | JCPDS | observé | JCPDS | |
| 0% | 100 | 31.78 | 31.74 | 2.8132 | 2.8141 | 38.83 |
| | 002 | 34.42 | 34.39 | 2.6030 | 2.6027 | 33.61 |
| | 101 | 36.25 | 36.22 | 2.4756 | 2.4755 | 31.84 |
| 2% calcine 400 | 100 | 31.78 | 31.74 | 2.8139 | 2.8141 | 26.00 |
| | 002 | 34.43 | 34.39 | 2.6030 | 2.6027 | 28.49 |
| | 101 | 36.26 | 36.22 | 2.4756 | 2.4755 | 25.28 |
| 2% non calcine | 100 | 31.72 | 31.74 | 2.8191 | 2.8141 | 22.95 |
| | 002 | 34.36 | 34.39 | 2.6076 | 2.6027 | 27.53 |
| | 101 | 36.20 | 36.22 | 2.4797 | 2.4755 | 25.26 |

Tableau 4.4 : 2% Co/Zn paramètres de maille, volume, ratio de volume, la bande gap

| | a=b (Å) | C (Å) | Volume (Å ³) | c/a | Changement Volume en (%) | Eg (eV) |
|--------------|---------|--------|--------------------------|------|--------------------------|----------|
| ZnO standard | 3.2494 | 5.2054 | 47.57 | 1.60 | 0 | 3.36 |
| CoO standard | - | - | - | - | - | 2.3 [36] |
| ZnO | 3.2484 | 5.2060 | 47.57 | 1.60 | 0 | 3.4 |
| Co-ZnO 400 | 3.2492 | 5.2054 | 47.59 | 1.60 | 0.01% | 2.89 |
| Co-ZnO | 3.2552 | 5.2054 | 47.76 | 1.60 | 0.4% | 2.64 |

IV.2.2. Analyse réflectance-diffuse

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

La **Figure 4.19** montre les spectres de transmittance, $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons ZnO et Co-ZnO calcinés 400°C et non calcinés. Le spectre des particules de ZnO montre un pic à 420 nm et les particules Co-ZnO calcinées 400°C et non calcinées des pics 440 et 380nm respectivement. L'énergie de bande interdite des échantillons de ZnO et ZnO dopé au Co a été calculée à partir des spectres transmittance en traçant la droite de la fonction de Kubelka-Munk $F(R)^2$ en fonction de l'énergie en électronvolts. La partie linéaire de la courbe a été extrapolée à $F(R)^2 = 0$ pour calculer l'énergie gap.

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

CONCLUSION

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

CONCLUSION GENERALE.

Cette thèse, avait pour but l'amélioration de l'activité photocatalytique du catalyseur ZnO pour qu'il puisse absorber non seulement les UV mais aussi de la lumière visible. Et pour cela l'écart de la bande de ZnO doit être rétrécie ou divisée en plusieurs sous-espaces, qui peuvent être obtenus par le dopage au Cobalt (Co).

Pour cela on a utilisé deux méthodes pour la synthèse de ZnO et deux précurseurs pour le dopage de ZnO par le Co, l'utilisation de la Rhodamine 6G comme polluant modèle nous a permis d'étudier la cinétique de dégradation de ce dernier en présence de nos semi-conducteurs, Les paramètres suivants ont été fixé à savoir la concentration de la Rhodamine 6G(C=20 mg/l) et la concentration du catalyseur 1 g/l.

Méthode 1 : sol-gel / dopage au nitrate de cobalt

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption, étape très importante dans la méthode photocatalytique, ont montré que Co-ZnO (calciné à 400 °C et 500 °C) ont un rendement d'adsorption très faible en comparaison à ZnO (calciné à 400 °C) qui est de l'ordre de (17%).

La comparaison de la cinétique de dégradation du colorants Rhodamine 6 G a permis de montrer que Co-ZnO (calciné à 400 °C et 500 °C) ont une activité photocatalytique très lente, même résultats pour le pH varié (3 et 9). Ce résultat peut être dû à la modification des caractéristiques d'absorption causée par le dopage de Co²⁺ (2%).

Méthode 2 : précipitation / dopage au nitrate de cobalt

Le ZnO synthétisé par la méthode 2 à donner un taux d'adsorption (23%) et une constante de vitesse supérieur par rapport au ZnO synthétisé par la méthode 1. Cela peut être dû à la taille des cristaux de ZnO qui diminue et la quantité des particules de dispersion par unité de volume dans la solution augmente, ce qui entraîne l'amélioration de l'absorption des photons. Concernant le Co-ZnO (sans calcination, calciné 400 °C), montre lui aussi une faible activité photocatalytique. Pour cette raison on a changé le précurseur, et on a refait les mêmes procédures de la méthode 2 en utilisant pour le dopage l'acétate de zinc.

Méthode 2 : précipitation / dopage à l'acétate de cobalt

On remarque une augmentation du rendement d'adsorption de Co-ZnO (calciné 400 °C et non calciné) respectivement 30% et 21%. De même pour les constantes de vitesse de dégradation de la Rhodamine 6G qui sont de l'ordre 0,0172 et 0,0035 mn⁻¹ respectivement. Les résultats obtenus nous ont permis de choisir la méthode la mieux adaptée pour synthétiser le ZnO et son dopage par le cobalt à savoir la méthode 2 (précipitation) et le dopage par l'acétate de zinc.

Analyse au DRX montre que ZnO et Co-ZnO présente une seule et même structure cristalline (wurtzite) ce qui nous permet de conclure que le dopage par le cobalt n'influence pas sur la structure, puisque les rayons ioniques de Co²⁺ (0,58 Å) est inférieur à celui de Zn²⁺ (0,60 Å) donc les ions Co sont capables de substituer les ions Zn dans le réseau de ZnO sans influencer la structure globale du cristal.

Le spectre de transmittance de l'échantillon ZnO dopé par l'acétate de cobalt calciné à 400 °C mesuré par UV-visible en réflexion-diffuse montre bien que l'écart de bande optique a été diminué avec le dopage au Co ce qui nous donne un décalage vers le rouge et une bande gap = 2.89 eV. Ce qui nous laisse dire que le but de ce travail a été atteint.

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

- étudier la variation du pourcentage du Co et son effet sur la band gap.
- étudier son efficacité sur d'autres polluants tels que les pesticides et herbicides.
- étudier la régénération du catalyseur par calcination.

APPENDICE A : LISTE DES SYMBOLES

| | |
|------------------|-----------------------------|
| POA | Procédé d'oxydation avancée |
| eV | Electronvolt |
| ZnO | Oxyde de zinc |
| U.V | Ultra-violet |
| Co | Cobalt |
| Å | Angstrom |
| MeV | Mili électronvolt |
| WZ | Wurtzite |
| Co-ZnO | Cobalt-oxyde de zinc |
| t/an | Tonne par ans |
| nm | Nanomètre |
| mg | Milligramme |
| l | Litre |
| DL ₅₀ | Dose létale à 50% |
| DCO/DBO | Demande chimique en oxygène |
| V | Volt |
| ml | Mili litre |
| C | Concentration |
| C ₀ | Concentration initial |
| °C | Degré Celsius |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| λ | Longueur d'onde |

Bibliographies

- [1]. Samiha Hammami « Etude de d'dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la d'dépollution des rejets industriels », Thèse doctorat, p6, p11, p11.
- [2]. Mehmet A. Oturan, Nihal Oturan et Jean-Jacques Aaron « Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée » : l'actualité chimique, Université Paris 7, n° 277-278, août-septembre 2004.
- [3]. Nadjet Hadj Salah « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe » : Thèse doctorat, Université Grenoble Alpes, 2012.
- [4]. Arslan et al. 2001. Arslan, I. et Balcioglu, A.I. (1999). « Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes » : A comparative study, Dyes and pigments, 43, 95-108.
- [5]. Ammar Houas a, Hinda Lachheb a,b, Mohamed Ksibi a, Elimame Elaloui a, Chantal Guillard b, Jean-Marie Herrmann b « Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water » : Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 145–157
- [6]. Biju Mani Rajbongshi, S.K. Samdarshi «Cobalt-doped zinc blende–wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum » : journal, Solar and Energy Materials Laboratory, Department of Energy, Tezpur University, Tezpur 784028, Assam, Indiaa, 2014.
- [7]. Ben Mansour H., R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller, K. Ghedira, D. Bariller et L. Chekir-Ghedira « In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives » : Environ. Toxicol. Chem., 28, 489-495, (2009)
- [8]. Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, p. 209-238, 2011
- [9]. « LES COLORANTS ALIMENTAIRES » : [www. utc.fr/~cochet/BT10JPB/additifs3.pdf](http://www.utc.fr/~cochet/BT10JPB/additifs3.pdf).

- [10]. Guivarch E. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques » : Thèse de doctorat, l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [11]. Zollinger H., Color Chemistry. « Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments », 2nd Ed, VCH, 1991.
- [12]. J.-C. Lacaze RC2C « d'après La pollution des mers » : publié dans Têtes chercheuses n°1, Université de Nantes, 2007.
- [13]. Singh, H. « Mycoremediation: fungal remediation » : Wiley-Inter-science, New Jersey, 2006.
- [14]. He, F.; Hu, W.R.; Li, Y « Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium » : Chemosphere, 57, 293-301.(2004).
- [15]. Hao, O.J.; Kim, H. & Chang, P.C. « Decolorization of wastewater. Critical Reviews in Environmental » : Science and Technology, Vol.30, pp. 449-505, (2000).
- [16]. Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J « Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes » : Chemosphere, 52 967–973 (2003).
- [17]. López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism « of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ^1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry » : Anal. Biochem, 335 135–149 (2004).
- [18]. Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., Ross A.B « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot/\text{O}\cdot^-$) in aqueous solution », J. Phys. Chem. Ref. Data 17 513-886, 1988.
- [19]. Raphael Huchon « Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("medias") - Application à la conception d'un photoréacteur pilote » : Thèse doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [20]. François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires » : Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, 2009, p. 535-564.

- [21]. Mohamed C. Edelahi, Nihal Oturan, Mehmet A. Oturan, Yann Padellec, Alain Bermond, Kacem El Kacemi, « Degradation of diuron by the electro-Fenton process » : Journal: Environmental Chemistry Letters, vol. 1, no. 4, pp. 233-236, 2003
- [22]. ZIDANI LEILA « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs) » : Thèse magistère, université BATNA,
- [23]. Sihem Helali. « Application de la photocatalyse pour la d'dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) » : Thèse doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. .
- [24]. http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD_Catalyse/pdf/10-Herrmann%20-07-06-15-mep-Cor-V.pdf
- [25]. J.L. SANTAILLER « Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art » : Journée thématique INP Grenoble, Minatec, 2007.
- [26]. Nacéra BOUMAHDI Epouse BENKARA « Etude de l'influence de l'ajout du tungstène dans une montmorillonite pontée par tio₂ sur l'élimination photocatalytique du pentachlorophenol dans l'eau » : Thèse magistère, BLIDA
- [27]. Agnieszka Kołodziejczak - Radzimska and Teofil Jesionowski « Zinc Oxide—From Synthesis to Application » : A Review, Institute of Chemical Technology and Engineering, Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, M. Sklodowskiej-Curie 2, PL-60965 Poznan, Poland; E-Mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl.
- [28]. http://thesesups.ups-tlse.fr/871/1/Haddou_Menana.pdf
- [29]. Carole PAGES « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation » : Thèse doctorat, Toulouse, France, 2007.
- [30]. ArabLouiza « Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes » : Thèse doctorat, Constantine.
- [31]. S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B. Srinivasulu and G.M. Rao « optical mater ». 19 461-469, (2002).

- [32]. Fatima BENSMAIN « Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau » : Thèse master, Tlemcen.
- [33]. Muhammad Saleem¹, Liang Fang^{1,2}, Aneela Wakeel¹, M. Rashad¹, C. Y. Kong³ « Simple Preparation and Characterization of Nano-Crystalline Zinc Oxide Thin Films by Sol-Gel Method on Glass Substrate » : World Journal of Condensed Matter Physics, 2012, , 10-15.
- [34]. K. F. KONAN^{1,2*}, B. HARTITI¹, B. AKA², A. RIDAH¹, K. DAKHSI¹ , Y. ARBA¹ et P. THEVENIN³ « Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating » : Afrique SCIENCE, 37 ISSN 1813-548X, 06(1) (2010) 29.
- [35]. Tansil, N.C., Li, Y., Teng, C. P., Zhang, S., Win, K, Y., Chen, X., Liu, X. Y., Han, M.Y., « Intrinsically colored and luminescent silk » : Advanced Materials, V. 23, (2011), 1463-1466.
- [36]. Nadia Febiana Djaja, Dionisius Agung Montja, Rosari Saleh Departemen Fisika « The Effect of Co Incorporation into ZnO Nanoparticles » : *Advances in Materials Physics and Chemistry*, FMIPA-Universitas Indonesia, Depok, Indonesia, 2013, 3, 33-41.
- [37]. Manjula G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani « Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles » : Materials Letters, 65 (2011) 1797–1800.